



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



**OBTENÇÃO DE MEMBRANA CERÂMICA POROSA A PARTIR DA
UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM COMO MATÉRIA-PRIMA
ALTERNATIVA E DA SERRAGEM DA MADEIRA COMO AGENTE
POROGÊNICO**

CHRYSTIANO ARAUJO FERREIRA

JOÃO PESSOA - PB
FEVEREIRO/2019

CHRYSTIANO ARAUJO FERREIRA

**OBTENÇÃO DE MEMBRANA CERÂMICA POROSA A PARTIR DA UTILIZAÇÃO
DO RESÍDUO DE CAULIM COMO MATÉRIA-PRIMA ALTERNATIVA E DA
SERRAGEM DA MADEIRA COMO AGENTE POROGÊNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna
Dutra

JOÃO PESSOA - PB
FEVEREIRO/2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F383o Ferreira, Chrystiano Araujo.
OBTENÇÃO DE MEMBRANA CERÂMICA POROSA A PARTIR DA
UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM COMO MATÉRIA-PRIMA
ALTERNATIVA E DA SERRAGEM DA MADEIRA COMO AGENTE
POROGÊNICO / Chrystiano Araujo Ferreira. - João Pessoa,
2019.
121 f.

Orientação: Ricardo Peixoto Suassuna Dutra.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT-PPCEM.

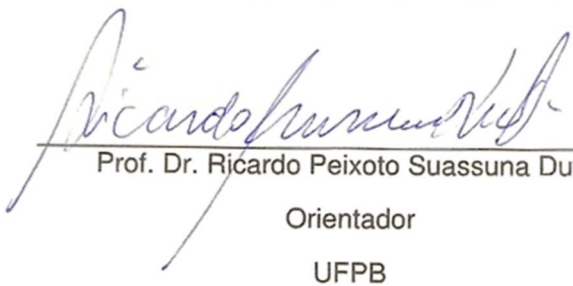
1. membranas; resíduo do caulim; hidrociclonagem. I.
Dutra, Ricardo Peixoto Suassuna. II. Título.

UFPB/BC

**OBTENÇÃO DE MEMBRANA CERÂMICA POROSA A PARTIR DA UTILIZAÇÃO
DO RESÍDUO DE CAULIM COMO MATÉRIA-PRIMA ALTERNATIVA E DA
SERRAGEM DA MADEIRA COMO AGENTE POROGÊNICO**

Chrystiano Araujo Ferreira

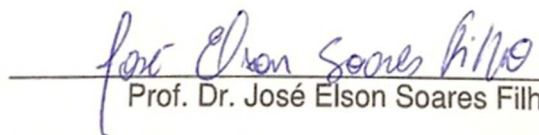
Dissertação, defendida e aprovada em Fevereiro de 2019 pela banca examinadora
constituída dos membros:



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Orientador
UFPB



Prof.ª Dr.ª Auristela Carla de Miranda
Examinador externo ao PPCEM
UFPB



Prof. Dr. José Elson Soares Filho
Examinador externo à Instituição
UFRN

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível. Ele é quem me conforta e fortalece a minha vida.

Aos meus pais Severino e Ivonete por me ensinaram que a honestidade e a educação devem sempre estar presente e, também pelo incentivo para a realização do mestrado.

A minha irmã Dayane pelo apoio durante todo o mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, pelo apoio, ensinamentos, paciência, amizade, disponibilidade na orientação e, também pela oportunidade e responsabilidade que me foi dado para realizar o mestrado.

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade e contribuições na avaliação da dissertação.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em especial, a André Araújo, Ingridy Daiane, José Aurino, Rivaildo Miranda e Sofia Lemos, que além da amizade, me ajudaram na execução de alguns procedimentos experimentais e com sugestões que ajudaram bastante no avanço do projeto de mestrado.

Aos técnicos André, Breno, Izaque e Joelma pelo profissionalismo, recepção e, excelente apoio em alguns procedimentos experimentais.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos pela infraestrutura, qualidade e principalmente pela facilidade na utilização dos equipamentos.

Aos Laboratório de Materiais Combustíveis (Lacom) e Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB e ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) pelas caracterizações realizadas.

A CAPES pelo apoio financeiro para a realização do projeto do mestrado.

A todos os meus amigos e amigas da UFCG e da UFPB.

Aos professores e demais colaboradores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFPB.

E, por fim, agradeço a todos que mesmo não mencionados aqui, contribuíram para a realização do mestrado.

RESUMO

Vários esforços tem sido realizados nos últimos anos no desenvolvimento de membranas cerâmicas a partir de matérias-primas de baixo custo. O reuso do resíduo do caulim, mostra-se como uma alternativa de menor impacto ambiental e de interesse econômico. O tratamento deste resíduo por hidrociclonagem, surge como uma alternativa eficiente para sua adequação ao ciclo produtivo cerâmico, podendo ter aplicabilidade na produção de membranas cerâmicas. O desenvolvimento de poros interconectados em membranas cerâmicas é dado pela introdução de agentes formadores de poros, normalmente orgânicos, logo, estudos do uso do resíduo da serragem da madeira como agentes formadores de poros de modo que confira porosidade adequada, aliado a um alto fluxo permeado e baixa depreciação da resistência mecânica são também essenciais. O trabalho tem, portanto, o objetivo de estudar e desenvolver membranas cerâmicas porosas a partir do uso das frações fina (FF) e grossa (FG) resultantes da hidrociclonagem do resíduo do caulim fino (RCF), utilizando o resíduo da serragem da madeira como agente formador de poros. O trabalho envolveu inicialmente a hidrociclonagem do RCF e as caracterizações mineralógica, química, térmica e granulométrica do RCF, FF, FG e, da argila. Em seguida, foram realizados estudos entre dois tipos de resíduos da serragem da madeira de maneira comparativa quanto ao teor de umidade, granulometria por peneiramento, perda ao fogo e, o percentual adequado, definindo assim, o tipo, retido em peneira e percentual mais adequado para a obtenção das membranas cerâmicas. Foram analisadas tecnologicamente cinco formulações variando a proporção entre FF e FG na obtenção de membranas cerâmicas na forma de disco e em três temperaturas de queima: 1150°C, 1200°C e 1250°C. Ao final, as membranas obtidas foram então caracterizadas de maneira mineralógica e morfológica e, avaliadas quanto as propriedades de fluxo permeado e resistência a compressão. Os resultados indicam que a membrana de formulação D (3FG:1FF) foi a que apresentou os melhores resultados, com a maior resistência a compressão, 28,65 MPa a 1200°C, no entanto, com poros acima de 10 µm, limitando-a a aplicações como filtração.

Palavras-chaves: membranas; resíduo do caulim; hidrociclonagem; resíduo da serragem da madeira.

ABSTRACT

Several efforts have been made in recent years in the development of ceramic membranes from low-cost raw materials. The reuse of kaolin waste is shown as an alternative to less environmental impact and economic interest. The treatment of this waste by hydrocyclone appears as an efficient alternative for its adequacy to the ceramic production cycle, being able to have applicability in the production of ceramic membranes. The development of interconnected pores in ceramic membranes is due to the introduction of pore-forming agents, normally organic, thus, studies of the use of wood sawdust waste as pore-forming agents in order to provide adequate porosity, combined with a high permeate flow and low depreciation of mechanical strength are also essential. The work has, therefore, the objective of studying and developing porous ceramic membranes from the use of fine (FF) and coarse (FG) fractions resulting from the hydrocyclone of the fine kaolin waste (RCF), using wood sawdust waste as pore-forming agent. The work involved initially the hydrocyclone of the RCF and the mineralogical, chemical, thermal and granulometric characterization of the RCF, FF, FG and, of the clay. Then, studies were carried out between two types of sawdust wastes in a comparative manner in relation to the moisture content, grain size by sieving, fire loss and the appropriate percentage, thus defining the type, retained in sieve and percentage more adequate to obtain the ceramic membranes. Five formulations were analyzed technologically by varying the ratio of FF and FG in obtaining ceramic membranes in disk form and at three firing temperatures: 1150 ° C, 1200 ° C and 1250 ° C. At the end, the obtained membranes were characterized in a mineralogical and morphological manner and evaluated the properties of permeate flow and compressive strength. The results indicate that the membrane of formulation D (3FG:1FF) presented the best results, with the highest compressive strength, 28.65 MPa at 1200 ° C, however, with pores above 10 µm, limiting it to applications such as filtration.

Keywords: membranes; kaolin waste; hydrocyclone; wood sawdust waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema simples da separação de espécies químicas por membrana	17
Figura 2	Os quatro processos de separação por membranas que utilizam a pressão como força motriz	18
Figura 3	Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas	20
Figura 4	Representação esquemática dos fluxos pelo método <i>dead-end</i> (a) e <i>crossflow</i> (b) e suas formas	22
Figura 5	Diferentes tipos de poros	23
Figura 6	Diferentes características morfológicas dos resíduos de madeira: cavacos (a), maravilha (b), serragem (c), pó (d) e lenha (e)	26
Figura 7	Mapas das reservas de caulim e sua origem	29
Figura 8	Resíduo de caulim em campo aberto	31
Figura 9	Princípio do funcionamento de um hidrociclone	32
Figura 10	Estrutura da caulinita	34
Figura 11	Processo de adaptação estrutural da folha tetraédrica	35
Figura 12	Diferença da estrutura da silimanita e mulita	39
Figura 13	Morfologia da mulita primária (esquerda) e da mulita secundária tipo II e III (direita)	40
Figura 14	Materiais utilizados no trabalho: argila, o resíduo de caulim fino e os dos resíduos de madeira A e B	42
Figura 15	Fluxograma das cinco etapas do desenvolvimento do trabalho	43
Figura 16	Preparação da dispersão em um dispersor de 5kW	44
Figura 17	Sistema de hidrociclonagem utilizado no trabalho	45
Figura 18	Fração fina (FF) e grossa (FG) resultantes da hidrociclonagem do resíduo do caulim fino (RCF) após a secagem e moagem	46
Figura 19	Amostras dos resíduos de serragem da madeira testadas no trabalho	49
Figura 20	Sequência de peneiras utilizadas para granulometria	50

Figura 21	Método utilizado para a determinação das dimensões dos corpos de prova	52
Figura 22	Equipamento utilizado para o ensaio de fluxo permeado	57
Figura 23	Difratogramas do RCF, FF, FG e da argila	59
Figura 24	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) do RCF, FF, FG e da argila	63
Figura 25	Análise granulométrica a Laser do RCF, FF, FG e da argila	65
Figura 26	Gráfico do teor de umidade acumulada em função do tempo de secagem	68
Figura 27	Gráfico do percentual de partículas retidas por peneira dos resíduos de madeira A e B	69
Figura 28	Aspecto do resíduo de madeira A (a) e B (b) retido nas peneiras	71
Figura 29	Gráfico da perda ao fogo em função da temperatura para as frações dos resíduos de madeira A (a) e B (b) retido nas peneiras #20, #28, #35 e #115	73
Figura 30	Catálogo da evolução da perda ao fogo dos resíduos de madeira A (a) e B (b)	76
Figura 31	Retração linear do diâmetro para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b)	77
Figura 32	Retração linear da espessura para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b)	79
Figura 33	Densidade aparente para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b)	81
Figura 34	Perda ao fogo para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b)	82
Figura 35	Porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b)	83
Figura 36	Aspectos dos corpos de prova sem e com a adição de 2,5%, 5%, 10% e 15% do resíduo de madeira A e B	85
Figura 37	Retração linear do diâmetro (a) e da espessura (b), densidade relativa (c) e perda ao fogo (d)	88

Figura 38	Porosidade aparente (a), absorção de água (b) e massa específica aparente (c) das cinco formulações com adição de 2,5% do resíduo de madeira A retido na #28 e nas temperaturas de queima de 1150°C, 1200°C e 1250°C	91
Figura 39	Difração de raios X das cinco formulações para as temperaturas de queima de 1150°C, 1200°C e 1250°C	94
Figura 40	Resultados do ensaio de compressão	96
Figura 41	Fluxos permeados para as pressão de 1,5 bar (a) e 2 bar (b)	98
Figura 42	Micrografias das membranas da formulação A obtidas a temperatura de queima de 1150°C no aumentos de 250x (a) e 1000x (b)	100
Figura 43	Micrografias das membranas da formulação A obtidas a temperatura de queima de 1250°C nos aumentos de 250x (a) e 1000x (b)	100
Figura 44	Micrografias das membranas da formulação E para as temperaturas de queima de 1150°C nos aumentos de 250x (a) e 1000x (b) e, 1250°C nos aumentos de 250x (c) e 1000x (d)	101
Figura 45	Micrografias das membranas da formulação D para as temperaturas de queima de 1150°C (a), 1200°C (b) e 1250°C (c) em aumentos de 250x	102
Figura 46	Micrografias das membranas das formulações C (a) e D (b) a 1200°C com aumentos de 1000x	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Relação entre agente porogênico e porosidade aparente	24
Tabela 2	Nomenclatura das formulações estudadas, composição e fator de proporção entre as frações	55
Tabela 3	Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X do RCF, FF, FG e da argila	61
Tabela 4	Faixa por tamanho de partículas segundo a ABNT 6502	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de água
ATD	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de raios X
FF	Fração fina do resíduo de caulim hidrociclado
FG	Fração grossa do resíduo de caulim hidrociclado
FRX	Espectroscopia por Fluorescência de raios X
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RCF	Resíduo de caulim fino

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	JUSTIFICATIVA	15
1.2	OBJETIVO GERAL	16
1.2.1	<i>Objetivos específicos</i>	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	MEMBRANAS	17
2.1.1	<i>Classificação quanto ao método de separação</i>	18
2.1.2	<i>Classificação quanto a morfologia</i>	19
2.1.3	<i>Classificação quanto ao tipo de fluxo</i>	21
2.2	TIPOS DE POROS E AGENTES POROGÊNICOS	22
2.3	RESÍDUO DA SERRAGEM DA MADEIRA COMO AGENTE POROGÊNICO	25
2.4	CAULIM	27
2.4.1	<i>Origem e classificação</i>	27
2.4.2	<i>Beneficiamento</i>	29
2.4.3	<i>Resíduo de caulim</i>	30
2.4.4	<i>Tratamento por hidrociclonação</i>	31
2.4.5	<i>Caulinita</i>	33
2.4.6	<i>Transformação térmica da caulinita</i>	35
2.4.7	<i>Mulita</i>	37
3	METODOLOGIA	41
3.1	MATERIAIS	41
3.2	MÉTODOS	42
3.2.1	<i>Hidrociclonação do resíduo de caulim</i>	44
3.2.2	<i>Caracterização</i>	46
3.2.2.1	<i>Difração de raios X</i>	47

3.2.2.2	<i>Análises térmicas</i>	47
3.2.2.3	<i>Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X</i>	47
3.2.2.4	<i>Análise granulométrica a Laser</i>	47
3.2.3	<i>Testes com o resíduo de madeira</i>	48
3.2.3.1	<i>Definição do tempo de secagem</i>	48
3.2.3.2	<i>Análise granulométrica por peneiramento</i>	50
3.2.3.3	<i>Determinação da perda ao fogo</i>	51
3.2.3.4	<i>Definição do percentual de resíduo de madeira para as formulações</i>	52
3.2.4	<i>Obtenção das membranas cerâmicas</i>	54
3.2.5	<i>Análise das membranas</i>	56
3.2.5.1	<i>Difração de raios X das membranas</i>	56
3.2.5.2	<i>Ensaio mecânico de compressão</i>	56
3.2.5.3	<i>Ensaio de fluxo permeado</i>	57
3.2.5.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	CARACTERIZAÇÃO	59
4.1.1	<i>Difração de raios X</i>	59
4.1.2	<i>Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X</i>	61
4.1.3	<i>Análise termogravimétrica e diferencial</i>	62
4.1.4	<i>Análise granulométrica a Laser</i>	64
4.2	TESTES COM O RESÍDUO DE MADEIRA	68
4.2.1	<i>Definição do tempo de secagem</i>	68
4.2.2	<i>Análise granulométrica por peneiramento</i>	69
4.2.3	<i>Determinação da perda ao fogo</i>	73
4.2.4	<i>Definição do percentual do resíduo de madeira para as formulações</i>	77
4.3	OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS	88
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ENSAIO MECÂNICO DE COMPRESSÃO DAS MEMBRANAS	93

4.5	FLUXO PERMEADO DAS MEMBRANAS E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	98
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
	REFERÊNCIAS	107
	APÊNDICE A	119
	APÊNDICE B	120

1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas três décadas, membranas e as técnicas de separação por membranas tem atraído cada vez mais a atenção de químicos, engenheiros e biotécnicos (BARBOSA et al., 2012) sendo hoje amplamente empregado em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos (CHAVES et al., 2013).

Seu sucesso se deve ao fato de ser um processo rentável quando otimizado, não requerendo o uso de quaisquer produtos químicos, capazes de operar a temperatura ambiente. Além de serem relativamente simples e fáceis de utilizar, podem ser fabricadas em diferentes geometrias, adequando assim a diversas aplicações (SILVA et al., 2015).

Dependendo do campo de aplicação, vários materiais podem ser utilizados para preparação das membranas, dentre eles destacam-se: acetato de celulose, náilon, poliéster, poliamida e cloreto de polivinila, para as membranas poliméricas (RIBEIRO et al., 2005); alumina, cordierita, mulita, carbetto de silício, nitreto de silício, zircônia, sílica e titânia, para as membranas cerâmicas (AKBARNEZHAD et al., 2010).

O número de aplicações das membranas cerâmicas é bastante expressivo e está aumentando devido, principalmente, as vantagens em relação às membranas poliméricas, a exemplo da inércia química, da estabilidade biológica e da resistência a altas temperaturas e pressões (BIRON et al., 2016). No entanto, apesar dessas vantagens, existem desvantagens, e a mais relevante é o alto custo de fabricação das membranas cerâmicas devido as matérias-primas, que normalmente são importadas e sintéticas (ROCHA et al., 2015). Por essa razão, vários esforços tem sido realizados nos últimos anos no desenvolvimento de membranas cerâmicas a partir de matérias-primas alternativas e disponíveis no local, tais como o caulim, zeólita, bauxita, diatomita, andaluzita, entre outros (LORENTE-AYZA et al., 2015).

O caulim é uma importante matéria-prima utilizada em vários setores industriais, no entanto, a sua mineração e beneficiamento geram uma grande quantidade de resíduos, maior parte proveniente da separação da areia do minério e outra, em menor quantidade, da separação da fração fina do caulim (MENEZES et al., 2009). O resíduo de caulim é composto de minerais como a mica e o quartzo,

contendo caulinita residual, dentre outros componentes em menor quantidade (ALVES et al., 2016). Seu reuso/reciclagem, a exemplo, como matéria-prima na obtenção de produtos cerâmicos, mostra-se como uma alternativa de menor impacto ambiental e de interesse econômico (BRASILEIRO et al., 2012). Técnicas de tratamento do resíduo de caulim através do uso de hidrociclone, também conhecida como hidrociclonagem, mostram-se como uma alternativa eficiente para adequação do resíduo para o seu reuso no ciclo produtivo cerâmico (CAETANO, 2018), podendo ter aplicabilidade na produção de membranas cerâmicas.

O desenvolvimento de poros interconectados em membranas cerâmicas é dado pela introdução de agentes formadores de poros, normalmente de natureza orgânica, que promovem ganho de porosidade e consequentemente na permeabilidade, mas, por sua vez, acabam diminuindo a resistência mecânica da membrana podendo chegar ao ponto de sua inutilização (ZHU et al., 2015), assim como para as matérias-primas, uso de resíduos orgânicos para essa finalidade são essenciais.

1.1 JUSTIFICATIVA

Atualmente vivemos em um período de grave escassez de água na região nordeste do país, em especial no interior do Estado da Paraíba, levando cada vez mais a perfurações de poços artesianos para obtenção de água apropriada para o consumo humano. No entanto, inúmeras vezes a água obtida apresenta-se com qualidade inadequada devido à salubridade ou presença de microrganismo, impossibilitando o seu uso, seja domiciliar ou industrial, fazendo, portanto com que seja necessário o seu tratamento, a exemplo, pelo uso de membranas cerâmicas. A obtenção de membranas cerâmicas a partir do resíduo de caulim, mostram-se como uma alternativa que possibilita não apenas uma solução para o tratamento da água de maneira econômica, mas também uma solução para a redução do impacto ambiental causado pela abundância do resíduo gerado na região ao longo dos anos. Faz-se necessário, também, estudos do uso de resíduo da serragem da madeira como agente formador de poros, de modo que possam conferir porosidade adequada, aliando um alto fluxo permeado, sem uma alta depreciação da resistência mecânica da membrana cerâmica.

1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar e desenvolver membranas cerâmicas porosas a partir do uso das frações fina e grossa resultantes da hidrociclonagem do resíduo de caulim fino, utilizando o resíduo da serragem da madeira como agente formador de poros.

1.2.1 *Objetivo específicos*

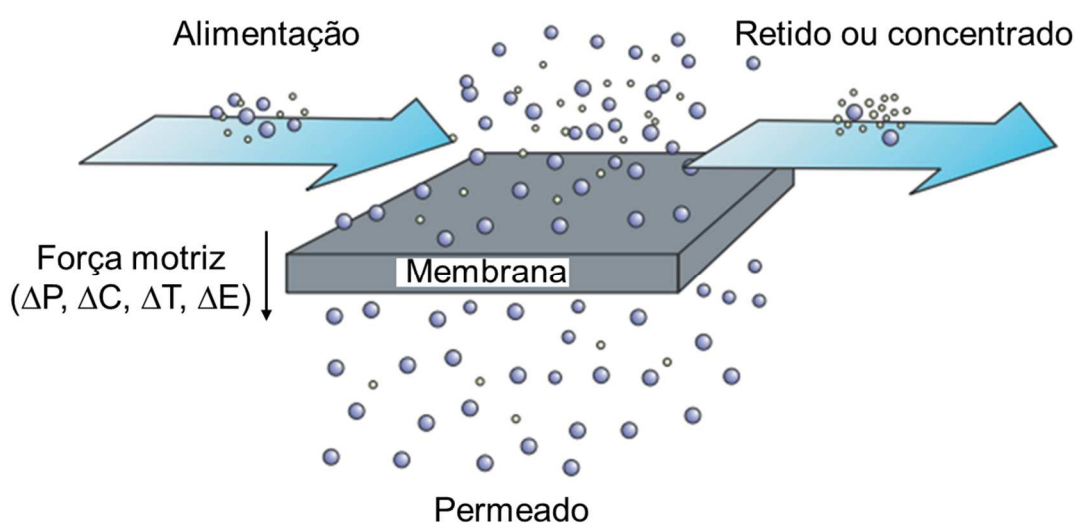
- Caracterizar térmica, química, mineralógica e granulométricamente, a argila, o resíduo de caulim fino e as frações fina e grossa resultantes de sua hidrociclonagem;
- Realizar um estudo comparativo entre dois resíduos da serragem da madeira coletados na região da Paraíba, quanto a sua umidade, granulometria, perda ao fogo e desenvolvimento de poros interconectados;
- Obter membranas cerâmicas porosas na forma de disco a partir de diferentes formulações contendo argila, frações fina e grossa do resíduo de caulim fino hidrociclado e, com a adição do resíduo da serragem da madeira de melhor resultado do estudo comparativo;
- Caracterizar as membranas obtidas quanto as fases formadas e morfologia e, determinar seus fluxos permeado e resistência a compressão;
- Estabelecer relações entre a microestrutura, morfologia e fases finais com o fluxo permeado e a resistência mecânica das membranas obtidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MEMBRANAS

Membrana, de maneira geral, pode ser simplesmente definida como uma barreira que separa ou restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas (BIRON et al., 2018). Em outras palavras, trata-se de uma barreira seletiva que, pela aplicação de uma força motriz, permite com que algumas espécies químicas passem pela membrana, enquanto, que outras sejam retidas pela mesma. O passante pela membrana é denominado de permeado enquanto que o retido é chamado simplesmente de retido, ou concentrado (HABERT et al., 2016 & AMIN et al., 2016), conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Esquema simples da separação de espécies químicas por membrana.



Fonte: STAUDT, 2008 (adaptado).

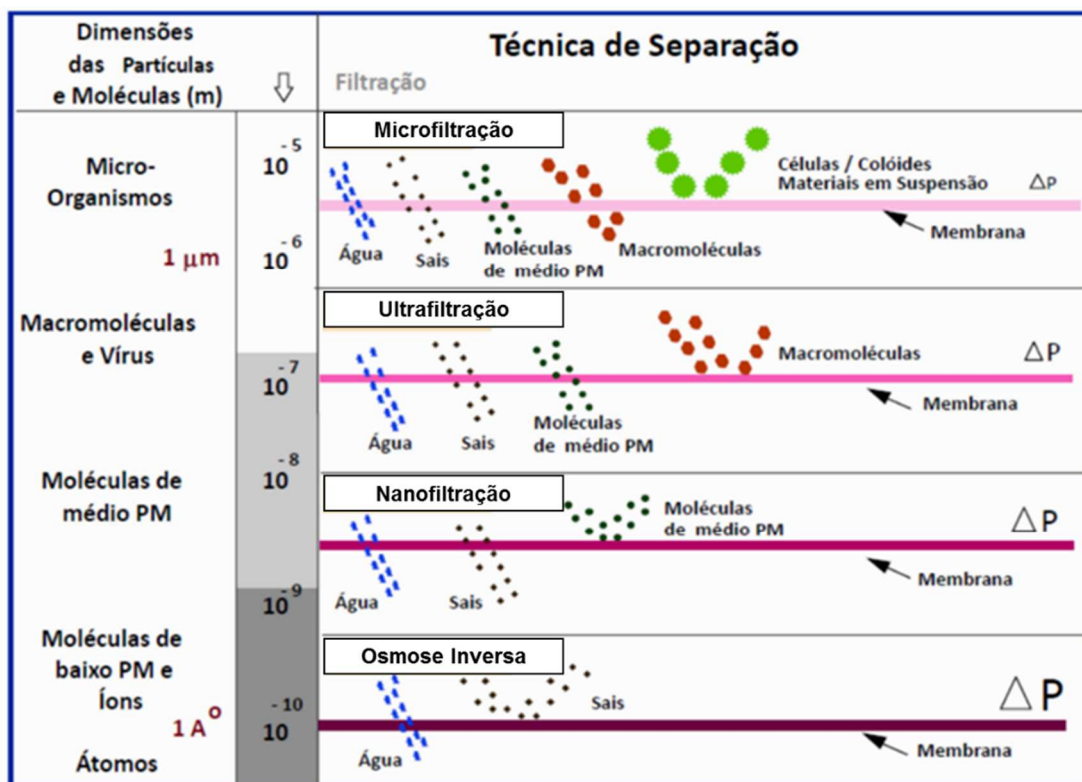
O transporte de espécies químicas através da membrana surge de uma situação de desequilíbrio, de maneira que a migração ocorra da região de maior para a de menor potencial. A força motriz que rege o movimento depende das características da membrana e, em geral, pode ocorrer pela aplicação de um gradiente consequente da diferença de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico entre as regiões (FAEDO et al., 2013; WANG & ZHOU, 2013).

A maior parte dos processos de separação por membranas são de natureza atérmico, sendo uma das poucas exceções, as membranas utilizadas para o processo de destilação, que por sua vez, utilizam um gradiente térmico como força motriz (OLIVEIRA et al., 2017; PANGARKAR et al., 2016) e, as membranas de troca iônica que utilizam gradiente de potencial elétrico (WANG & ZHOU, 2013).

2.1.1 Classificação quanto ao método de separação

Os processos de separação por membranas mais utilizados são os que envolvem o uso do gradiente de pressão como força motriz, sendo esta classificadas primordialmente em quatro tipos: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (BRIÃO et al., 2015; PADAKI et al., 2015), conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Os quatros processos de separação por membranas que utilizam a pressão como força motriz.



Fonte: HABERT et al., 2006 (adaptado).

A microfiltração é o processo de separação por membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm ,

sendo portanto indicado para a retenção da bactérias e protozoários. Por apresentar uma porosidade elevada, devido ao risco de fratura, opera utilizando pressões abaixo de 5 bar, sendo que geralmente não ultrapassa de 3 bar (BRUGGEN et al. 2003; HABERT et al., 2006; SOUTO et al., 2005).

A ultrafiltração é um processo de separação por membrana que se situa entre a microfiltração e nanofiltração, sendo principalmente utilizada na retenção de macromoléculas (HABERT et al., 2006). Possuem diâmetro de poros entre 1 e 100 nm, portanto, com porosidade mais fechada que as membranas de microfiltração (PAES et al., 2014), o que requer pressões mais elevadas, não ultrapassando pressões maiores que 8 bar (BRUGGEN et al., 2003).

A nanofiltração é caracterizada por apresentar tamanho de poros classificados entre a ultrafiltração e a osmose inversa, com poros na faixa de 1 nm. Apresenta-se tipicamente com uma alta rejeição a sais inorgânicos multivalentes e a pequenas moléculas orgânicas, por meio da aplicação de uma pressões moderadas, entre 5 e 15 bar (BRUGGEN et al., 2003; FARRUKH, 2018).

Apesar da alta rejeição, as membranas de nanofiltração apresentam baixa rejeição a íons monovalentes, quando comparado as membranas de osmose inversa, que além de apresentar alta rejeição a íons monovalente, também possui a capacidade de remover praticamente todo tipo de microorganismos da água, no entanto, devido a baixíssima porosidade, requer a utilização de pressões elevadas variando de 15 até 100 bar (BRUGGEN et al., 2003; GREENLEE et al., 2009; MOHAMMED et al., 2015).

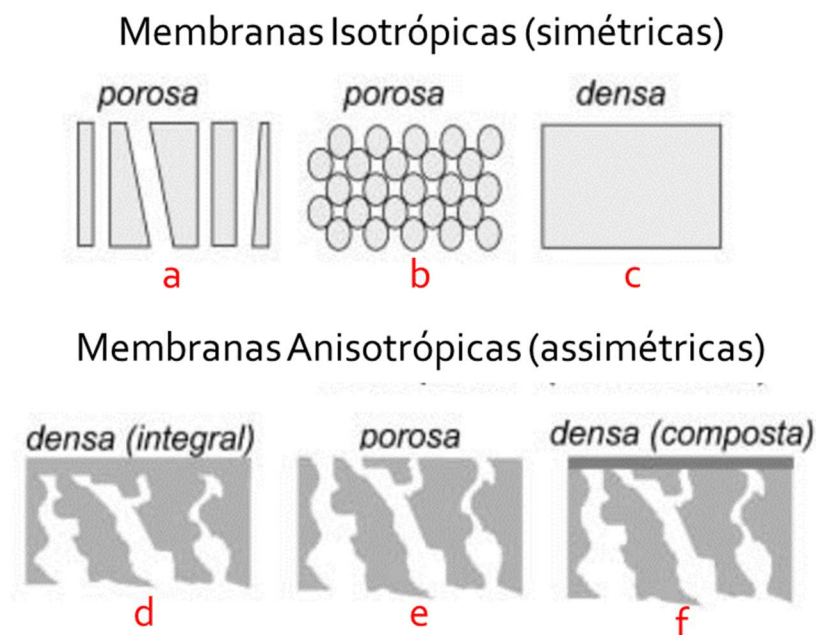
Membranas poliméricas estendem de aplicações desde a microfiltração até a osmose inversa (PADAKI et al., 2015), enquanto que as membranas cerâmicas, se limitam mais a aplicações em micro e ultrafiltração (HARABI et al., 2014).

2.1.2 Classificação quanto a morfologia

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densa e porosa. As características da superfície que estão em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma

morfologia porosa ou densa. A Figura 3 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais (HABERT et al., 2006).

Figura 3: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas.



Fonte: HABERT et al., 2006.

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (Figura 3a-c) ou anisotrópicas (Figura 3d-f), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($1\ \mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral (Figura 3d). Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (Figura 3f) (HABERT et al., 2006).

As membranas porosas são uma estrutura porosa que assemelhasse com um filtro convencional, consistindo de uma matriz sólida com poros definidos, os quais tem diâmetros variando de menos de $1\ \text{nm}$ a mais de $10\ \text{mm}$. A separação dos componentes é possível pelo peneiramento físico dependendo da relação entre o diâmetro do poro e o tamanho da partícula retida. As membranas porosas são bastante utilizadas na separação de componentes que diferem acentuadamente em

tamanho ou peso molecular em processos como micro e ultrafiltração (STRATHMANN, 2012).

Membranas cerâmicas com altos fluxos permeados apenas podem ser obtidas utilizando uma morfologia do tipo assimétrica com multicamadas (densa), utilizando um suporte macroporoso, promovendo assim resistência mecânica e baixa resistência ao fluxo (ZHOU et al., 2010).

2.1.3 Classificação quanto ao tipo de fluxo

Segundo Arend et al. (2016), o fluxo permeado de uma membrana pode ser calculado pela Equação 1, onde J é o fluxo permeado (L/m^2h) calculado através da coleta de um volume V de permeado (L) em um tempo t (h) e em uma área de permeação A (m^2).

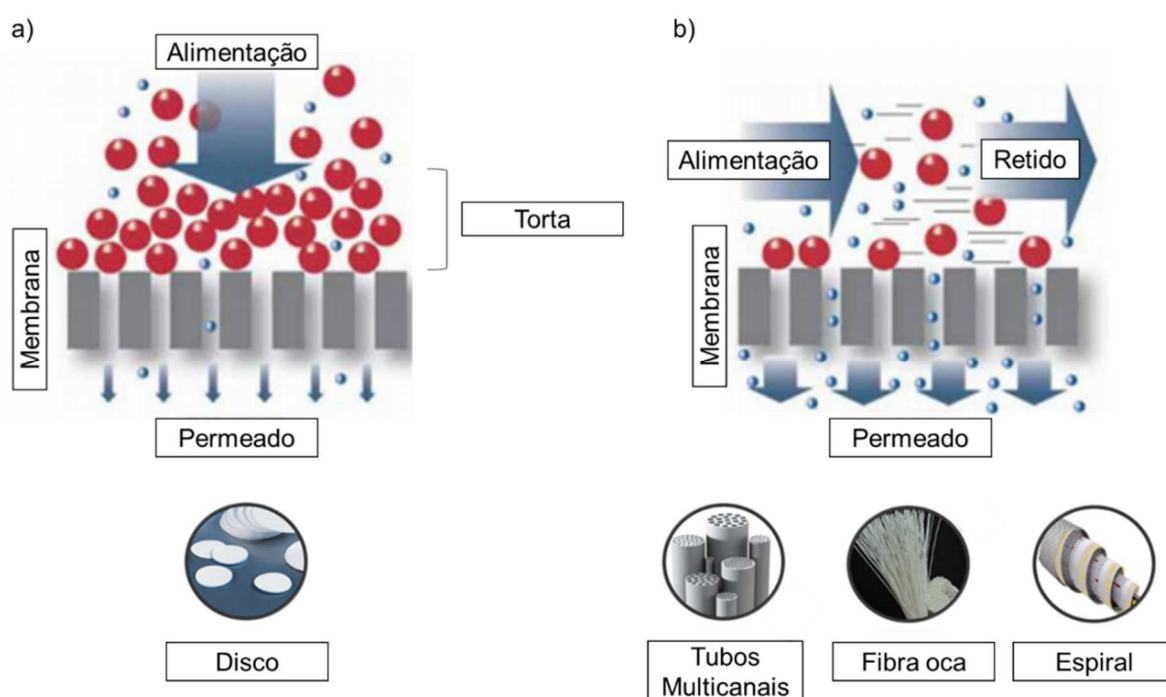
$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

Normalmente, o fluxo permeado irá diminuir com o tempo, sendo os principais causadores, o inchamento da matriz, a interação do solvente com o material da membrana ou então, como geralmente ocorre, pela presença de impurezas no solvente que causa o entupimento dos poros (HABERT, 2006). Durante a operação, as membranas acabam formando com o tempo o que chamamos de torta de filtro ou, simplesmente, torta, que nada mais é do que uma camada de material retido na superfície da membrana. Em alguns casos, o termo colmatção da membrana ou *fouling*, é utilizado para referir-se ao acúmulo de contaminantes na superfície ou dentro dos poros da membrana (GALVÃO et al., 2016).

Os processos de separação por membranas podem ser realizadas de duas maneiras: pelo método convencional (ou *dead-end*) ou pelo método tangencial (ou *crossflow*). No método *dead-end* (Figura 4a), o fluxo de alimentação é aplicado na direção normal (ou perpendicular) a superfície da membrana, isso por sua vez, tende a um acúmulo de matéria (retido) sobre a mesma, e quando se forma a torta, o fluxo decai rapidamente (RIBEIRO et al., 2005). Essa configuração faz com que seja necessária a interrupção do processo para limpeza ou substituição da membrana. Já no método *crossflow* (Figura 4b), o fluxo de alimentação se dá na direção paralela a

superfície da membrana, provocando um arrasto das partículas acumuladas na superfície e consequentemente diminuindo a formação da torta. Nessa configuração, fluxos permeado relativamente altos podem ser alcançados e mantido por um longo tempo, requerendo menos paradas para limpeza da membrana (BIRON et al., 2018).

Figura 4: Representação esquemática dos fluxos pelo método *dead-end* (a) e *crossflow* (b) e suas formas.



Fonte: CATALINA et al., 2015 (adaptado).

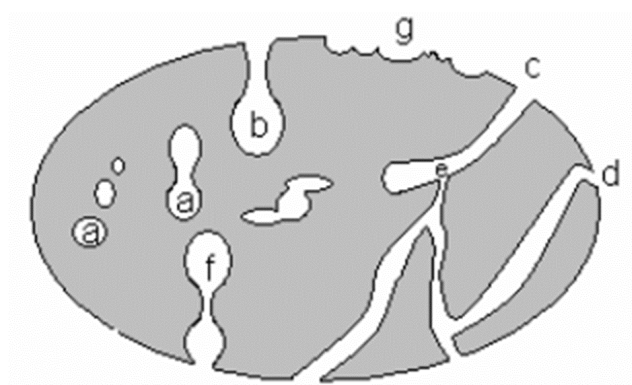
Dependendo do tipo de fluxo utilizado, as membranas podem ser produzidas em diferentes formas, como tubos, fibras-ocas ou multi-canal, espiral e disco. A forma de disco é a única que utiliza o método *dead-end* (SILVA et al, 2015; AMIN et al., 2016; PADAKI et al., 2015).

2.2 TIPOS DE POROS E AGENTES POROGÊNICOS

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura 5 podem ser vistos vários tipos de poros abertos (b, c, d, e, f, g) e fechados (a). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas e

térmicas, como a densidade e condutividade térmica respectivamente. Por outro lado, poros como os representados por (b) e (f) são chamados de poros “cegos”, visto que não têm abertura em uma das extremidades. Os poros também podem ser interconectados, como mostrado em (e). Outra forma de classificação dos poros é de acordo com sua forma: gargalo de garrafa (b), cilíndricos (c), afunilados (d) e irregulares (f). A rugosidade da superfície (g) também pode ser considerada como porosidade. (FERREIRA et al., 2007; GIMENEZES et al., 2004).

Figura 5: Diferentes tipos de poros.



Fonte: GIMENEZES et al., 2004.

Para aplicações em membranas, como trata-se de um processo que envolve transporte de fluido, requerem poros interconectados e permeabilidade, do qual a eficiência da separação depende do grau dos poros interconectados, conectividade, tamanho, forma na seção transversal e sua uniformidade (GREGOROVÁ et al., 2009; SILVA et al., 2017).

No caso dos materiais cerâmicos, os poros podem ser tanto do tipo aberto (interconectados) como fechados (isolados). Tradicionalmente a porosidade aberta ou interconectada é limitada apenas pelo efeito do empacotamento intergranular do pó inicial, dependendo de sua morfologia e distribuição do tamanho de partículas (ZHU et al., 2015; HENRIQUES, 2017).

À medida que o processo de sinterização ocorre, tanto a forma quanto o tamanho dos poros são alterados, tornando-se muito menores e mais esféricos (GALDINO et al., 2015). A porosidade pode efetivamente ser controlada variando as condições de sinterização tais como a temperatura de sinterização e o tempo do ciclo. A sinterização parcial a alta temperatura (sinterização por queima rápida) mostra-se

como uma alternativa interessante pela formação do pescoço de sinterização entre as partículas e ainda assim, com resistência adequada ao uso e, dotando de um corpo cerâmico poroso embora ainda ocorra uma diminuição dos poros interconectados até determinado ponto (ZHU et al., 2015).

Normalmente um método eficiente e em grande parte, bastante utilizado para aumentar o tamanho e a quantidade de poros interconectados em corpos cerâmicos basenham-se em modelos de misturas utilizando materiais de sacrifício, ou como são comumente chamados, agentes porogênicos (HENRIQUES, 2017). Os agentes porogênicos são compostos de natureza orgânica que normalmente se decompõem através da pirólise, em temperaturas de queima entre 200 e 600°C, formando poros, dependendo do tipo, concentração, tamanho, forma (STUDART et al., 2006) e sua distribuição no corpo cerâmico. Trata-se de um método na qual não é possível um controle quanto a formação de poros, podendo gerar tanto poros fechados como abertos (DUTRA e PONTES, 2002).

A Tabela 1 apresenta alguns agentes porogênicos utilizados em processo de prensagem com diferentes concentrações e temperaturas de sinterização e, a porosidade aparente obtida, respectivamente.

Tabela 1: Relação entre agente porogênico e porosidade aparente.

Aditivo	Porcentagem do Aditivo	Temperatura de Sinterização	Porosidade Aparente	Conformação
Fibras de polipropileno	0; 1,2; 2,5; 5,0 e 7,5%	1500 °C	0,7, 5,2, 13,2, 21,6%, *	Prensagem
Amido de trigo	0; 10,0, 20,0, 30,0 e 40,0%	1450 °C	68,1, 72,1, 75,2, 81,1, 77,6%	Prensagem
Amido de batata	0,10,0 ,20,0 e 30,0%	1750 °C	51,5, 58,8, 61,3 e 65,8%	Prensagem
Casca de arroz	5; 10; 15; 20; 30 e 40%	1700 °C	20,9, 22,5, 26,8, 37,1, 47,8 e 53,4%	Prensagem
Amido de batata, trigo, ervilha e milho	15%	1100 °C	37,1, 36,5, 36,8 e 44,0%	Prensagem

Fonte: HENRIQUES, 2017.

2.3 RESÍDUO DA SERRAGEM DA MADEIRA COMO AGENTE POROGÊNICO

As indústrias madeireiras geram grande quantidade de resíduos (DUTRA et al., 2005). Estima-se que são gerados no Brasil aproximadamente 30 milhões de toneladas de resíduos de madeira anualmente, tendo como a sua principal fonte geradora, a indústria madeira, a qual contribui com cerca de 91% dos resíduos gerado, seguido do meio urbano com 8% e a construção civil com 3% (TUOTO, 2009).

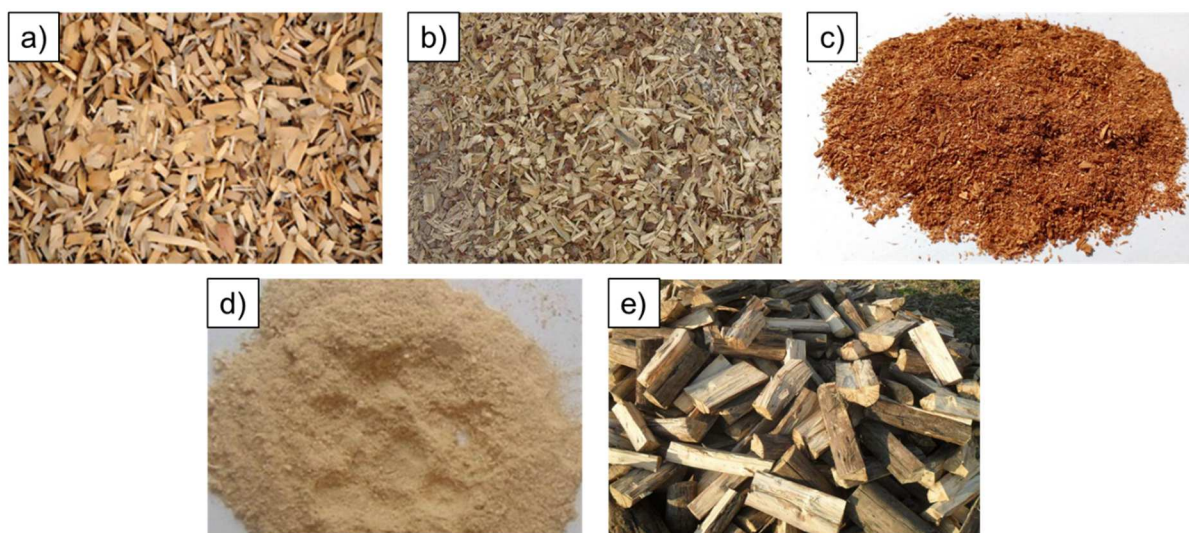
Apesar do grande quantidade do resíduo gerado, pode-se afirmar que apenas uma parcela do volume de resíduos gerados tem algum aproveitamento econômico, social e/ou ambiental (PAIXÃO et al., 2014). Dispersos no meio ambiente, os resíduos de madeira podem trazer sérios problemas de poluição, (DUTRA et al., 2005). Por falta de uma destinação adequada, os resíduos de madeira normalmente são encontrados em pilhas, permanecendo no local por muitos anos e em diversos estágios de decomposição. Muitas vezes, os resíduos são simplesmente queimados a céu aberto, ou sofrem combustão espontânea com emissão de particulados finos para a atmosfera, provocando problemas respiratórios e reações adversas na população (PAIXÃO et al., 2014).

O aproveitamento do resíduo de madeira é de grande importância, pois contribui para a racionalização do impacto ambiental. Parte dos resíduos de madeira são destinadas à produção de carvão, cabos, briquetes, embalagem e outros produtos de maior valor agregado, mas também, devido a seu poder calorífico na faixa de 4000 Kcal/Kg, são utilizados para queima nos fornos de olarias e caldeiras (CERQUEIRA et al., 2012; JUNIOR et al., 2017). Segundo Silva et al., 2017, os melhores índices de aproveitamento da madeira se situa em torno de 35 a 55%, o que justifica estudo e possibilidade de aproveitamento do resíduo em outros produtos e processos.

De acordo com as suas características morfológicas, o resíduo de madeira podem ser classificados em cinco tipos: cavacos, maravilhas, serragem, pó e lenha. Os cavacos (Figura 6a) apresentam partículas com dimensões máximas de 50 x 20 mm, em geral provenientes do uso de picadores. A maravilha (Figura 6b), também conhecida como cepilho, são resíduos com tamanho menores que 2,5 mm gerados pelas plainas nas instalações de serralaria/beneficiamento e beneficiadora. A serragem (Figura 6c) são as partículas de madeira com dimensões entre 0,5 e 2,5 mm gerados no uso de serras, passando a pó (Figura 6d), quando menores que 0,5 mm.

A lenha (Figura 6e) são os resíduos de madeira de maiores dimensões, compostos por costaneiras, aparas e resíduos de topo de tora (CERQUEIRA et al., 2012; PAIXÃO et al., 2014).

Figura 6: Diferentes características morfológicas dos resíduos de madeira: cavacos (a), maravilha (b), serragem (c), pó (d) e lenha (e).



Fonte: Internet.

O resíduo de madeira apresentam propriedades características de resíduos ligno-celulósicos como a baixa densidade e elevado teor de umidade. Há uma variação muito grande na densidade que vai de 0,16 a 1,3 g/cm³. Alto poder calorífico na faixa de 4000 Kcal/Kg quando seco a 4700 e 4800 Kcal/Kg quando anidra é observado, sendo bastante influenciada pela umidade que pode chegar a quase 100% do material seco (DUTRA et al., 2005).

Trabalhos como o de Fernandes e Morelli (2017) destaca-se pelo aproveitamento do resíduo de madeira com a finalidade de atuar como agente porogênico. Os autores utilizaram o resíduo da serragem da madeira passante na malha #50 e retido na #30 como agente porogênico para a manufatura de arcabouços de TiO₂ e Biosilicato® e, afirmaram, que o uso do resíduo de madeira possibilitou a obtenção de peças com elevadas porosidade, mas também poros homogeneamente distribuídos e altamente interconectados.

2.4 CAULIM

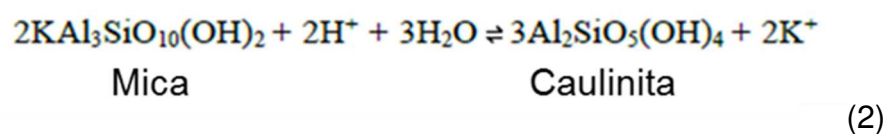
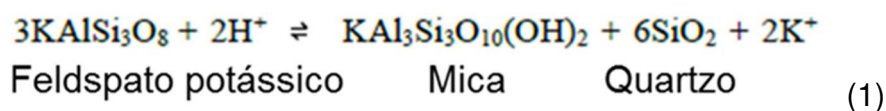
O caulim é um dos minerais naturais mais abundantes na crosta terrestre, cujo nome é originado de Kauling ou Gaoling, nome esse proveniente de um depósito de argila na província de Kiangsi na China (ZHANG et al., 2015; HAQ et al., 2008).

Sua produção das reservas ao redor de todo o mundo chega na ordem de 37 milhões de toneladas ao ano, sendo os Estados Unidos o seu principal produtor, chegando a 5,3 milhões de toneladas/ano (SCHROEDER e ERICKSON, 2014) e, o Brasil, ranqueado na quinta colocação com uma produção de aproximadamente 2 milhões de toneladas/ano (LONGHI et al., 2016).

Devido a sua abundância, baixo custo, propriedades reológicas e físico-químicas assim como a sua coloração branca, o caulim possibilita inúmeras aplicações em diferentes segmentos industriais como na de papel, plástico, borracha, pintura e cerâmica (LI, 2013).

2.4.1 Origem e classificação

O caulim são originados a partir de pegmatitos e granitos como consequência da lixiviação e intemperismo hidrotermal há baixa temperatura dos feldspatos e mica, basicamente, pode-se afirmar que qualquer rocha que contenha silício e alumínio em abundância e que sejam de fácil destruição e ataque podem serem formadores de caulim. O mecanismo para sua formação, a caulinização, é muito complexo, envolvendo hidrólise ácida para a precipitação dos íons de sódio, potássio e cálcio presente nas rochas (BARBA et al., 1997; GLOVER et al., 2012; OBAJE et al., 2013; JOHNSON e ARSHAD, 2014), conforme descrita nas Reações 1 e 2:



Para que ocorra a reação de caulinização, condições como um solo ácido com pH na faixa 4 a 6, em uma local úmido com declives bem drenados, onde haja

abundante vegetação para torna as soluções do solo ácida, permitindo a lixiviação dos cátions (OBAJE et al., 2013).

Quanto a sua formação geológica, podem ser classificados como primário ou secundário (AKINTONDE et al., 2014).

Os caulins primários ou residuais são aqueles que se encontram no mesmo local onde foram originados durante milhões de anos atrás, apresentando uma coloração branca (ADEKUNLE et al., 2014; LUZ et al., 2008). A sua cor branco e sua estrutura são puras ocorre devido a sua pouca interação com outros minerais, o que pode afetar drasticamente a sua composição. Possui uma textura grosseira e pouco compactada, sendo muito dura quando seca, com altas temperaturas de vitrificação (entre 1400°C e 1700°C), o que não o torna mais industrialmente aplicado quando comparado com as de origem secundárias (AKINTONDE et al., 2014).

Já os caulins secundários ou sedimentares, ao contrário dos caulins primários, não são encontrados no mesmo local de sua origem, tendo se movido ao longo dos anos pela ação da chuva até se assentar em algum local, misturando-se pelo caminho com outros minerais e matéria-orgânicas, o que permite a obtenção de caulins de deferentes tonalidades de cores, justificada pela maior contaminação de óxidos, como os de ferro, titânio (ADEKUNLE et al., 2014; LUZ et al., 2008), pela matéria orgânica e inorgânica trazida consigo ao longo de seu percurso, como pela pressão subterrânea no local assentado, o que justifica também a sua alta natureza plástica, mostrando que vai muito além de apenas um percurso que promove um tamanho de partículas ainda mais fino. As de origem secundárias são mais comuns e estão disponíveis em quase todos os lugares do mundo (AKINTONDE et al., 2014).

No Brasil, os depósitos de caulim nos Estados do Amazonas, Pará, Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e com propriedades físico-químicas para diversas aplicações industriais. Nas demais Unidades da Federação, verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granito, destacando-se os Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná (LUZ et al., 2008), conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7: Mapa das reservas de caulim e sua origem.



Fonte: WILSON et al., 2006 (adaptado).

2.4.2 Beneficiamento

O caulim é uma argila rica em argilominerais do grupo da caulinita que inclui principalmente a caulinita, haloisita, diquita e nacrita, na qual a caulinita é a mais comum, presente normalmente em maior quantidade (IVANIC et al., 2015), tendo como principais impurezas, o quartzo, mica, feldspato, hematita, carbonatos, sulfetos e a matéria orgânica (BOUZIDI et al., 2014).

O beneficiamento do caulim tem a finalidade de remover impurezas minerais, eliminando as frações mais grosseiras do caulim bruto, enriquecendo-o com argilominerais caulinitico, obtendo um tamanho de partícula mais fino. O seu beneficiamento pode ocorrer via processo úmido ou a seco (BARBA et al., 1997; OLAREMU, 2015).

O processamento úmido começa com uma preparação de uma suspensão dispersa do caulim bruto com a água para então passarem em peneiras, hidroseparadores ou hidrociclones para remoção das partículas minerais mais grosseiras (>44µm). Após essa remoção, o caulim é então classificado quanto ao tamanho de partículas, utilizando vários tipos de centrífugas conforme desejado. Após o fracionamento, a pasta é então submetida a um processo para remoção de

impurezas minerais descolorantes, tais como óxido e hidróxidos de ferro, podendo utilizar a separação magnética de alta intensidade, floculação seletiva, entre outras técnicas para aumentar a eficiência. Em seguida é realizado a filtroprensagem, para depois ocorrer a sua expedição para o cliente (KOGEL, 2014; OLAREMU, 2015).

O processamento a seco, também chamado de flotação a ar, envolve menos etapas e é menos dispendioso do que o processamento a úmido. O caulim bruto é moído, classificado por ar para eliminação das partículas mais grosseiras ($>44\mu\text{m}$), secado para reduzir a umidade, para então ser expedido para o cliente. O caulim processado a seco geralmente tem uma coloração mais pobre e um maior tamanho de partículas frente a via úmido, devido ao nível mais baixo de processamento, produzindo um produto menos refinado. Consequentemente as características do caulim beneficiado são mais críticas na qualidade do produto final (KOGEL, 2014).

2.4.3 Resíduo de caulim

O resíduo obtido do beneficiamento do caulim é constituído essencialmente de fração não-plástica (quartzo, feldspatos, entre outros) cuja granulometria são mais grosseiras (RAMALHO et al., 2005), podendo conter até cerca de 50% de argilominerais do grupo da caulinita (AZERÊDO, 2012).

Durante o processamento do caulim primário, dois tipos de resíduos são gerados: o primeiro é o resíduo grosso, proveniente da separação do quartzo do minério, gerado logo após a extração e que representa cerca de 70% do total do resíduo produzido; o segundo é o resíduo fino, que provém da segunda etapa do beneficiamento, quando o caulim é purificado (ANJOS e NEVES, 2011).

O resíduo da produção do caulim é classificado como não perigoso, não inerte, classe IIA, conforme a normatização brasileira NBR 10004 da ABNT. Embora não seja um produto tóxico, o resíduo de caulim pode trazer problemas à saúde provocados pela inalação do pó fino, sem contar a mudança no aspecto natural do meio ambiente (CASTRO et al., 2015), pois, em geral, são descartados indiscriminadamente em campo aberto (Figura 8), desprezando-se as exigências de utilização de aterros e provocando uma série de danos ao meio ambiente e à saúde da população residente nas regiões circunvizinhas aos “depósitos” de resíduos (REZENDE et al., 2008).

Figura 8: Resíduo de caulim em campo aberto.



Fonte: Autor.

Diversas pesquisas vêm sendo dedicadas ao reuso ou reaproveitamento do resíduo do beneficiamento do caulim através de sua incorporação em formulações cerâmicas, principalmente na obtenção de corpos cerâmicos microporosos (CASTRO et al., 2015; MENEZES et al., 2007). Sua inserção no ciclo produtivo deve representar uma opção alternativa para recuperar esses materiais, o que é interessante tanto ao meio ambiente quanto a saúde da população, seguida dos aspectos econômicos. A reciclagem e reutilização de resíduo do caulim está entre as principais alternativas na busca do desenvolvimento sustentável, que visa permitir a economia de matérias-primas não renováveis e de energia, reduzindo seu impacto (BRASILEIRO et al., 2012).

2.4.4 Tratamento por hidrociclonagem

Os hidrociclones são equipamentos largamente aplicados na indústria para realizar a separações do tipo sólido-líquido e líquido-líquido. Sua utilização foi iniciada no final do século XIX, sendo usados para promover a separação de suspensões de areia e água, tendo seu uso ampliado na década de 1940 com importantes aplicações nos processos de extração e processamento de minérios. Atualmente os hidrociclones são empregados com sucesso na separação de partículas com tamanho entre 5 e 400 μm , sendo usados em diversas finalidades, como classificação seletiva, deslamagem, espessamento de suspensões, fracionamento, pré-concentração, recuperação de fluidos, entre outras. Em função de suas múltiplas aplicações, os hidrociclones são empregados em diversos setores industriais (GARCIA et al. 2018).

A utilização de hidrociclonagem no tratamento de resíduos como o de caulim, pode representar uma ferramenta bastante eficiente e de custo acessível para purificação desses, uma vez que permite que haja separação entre frações grosseiras e frações finas (NETO et al., 2016). O seu uso mostra-se como uma opção para a recuperação de caulim que pode ainda estar presente no resíduo (ALMEIDA et al., 2016).

Os Hidrociclones são constituídos por uma seção cônica acoplada por uma seção cilíndrica na sua parte superior, com uma corrente de entrada e duas de saídas (*overflow* e *underflow*). Trata-se de um equipamento versátil, pois podem ser utilizados como separadores, tanto para suspensões diluídas quanto concentradas, sendo a fase dispersa sólida, líquida ou gasosa (SALVADOR et al., 2014).

A alimentação é introduzida tangencialmente na parte cilíndrica, onde na seção cônica, o deslocamento da suspensão assim como, devido a geometria cônica, gera um vortex descendente o que faz com que as partículas de maior densidade relativa sejam projetadas contra a parede e arrastadas até a saída inferior do mesmo (*underflow*). Já as partículas de menor densidade relativa são arrastadas para o centro do equipamento devido a um vortex ascendente com movimento rotacional inverso àquele criado pelo primeiro vórtex, saindo pelo orifício denominado *overflow* (SALVADOR et al., 2015; SILVA et al., 2014), conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Princípio do funcionamento de um hidrociclone.



Fonte: SALVADOR et al., 2014.

A configuração do hidrociclone deve ser escolhida dependendo da concentração ou classificação demandada (SOUZA et al., 2015). Dentre as inúmeros parâmetros de configuração do hidrociclone, podemos destacar duas: o diâmetro do orifício do *overflow* ou vórtex e, o diâmetro do orifício do *underflow* ou ápex. A redução do diâmetro do *overflow* provoca um aumento na eficiência de separação, porém eleva o custo energético da operação e diminui a concentração da corrente descendente, enquanto que o aumento do diâmetro do *underflow* eleva a eficiência de separação e o consumo energético e torna a corrente de descendente menos concentrada (ARAÚJO et al., 2015; GARCIA et al., 2018).

Neto et al., (2016) utilizou hidrociclone com a configuração de vórtex e ápex de 5 e 4 mm respectivamente, para a hidrociclonagem de um resíduo de caulim fino. Os seus resultados indicaram que a fração fina proveniente do *Underflow*, apresentou uma menor tamanho de partículas, com uma distribuição deslocada para uma faixa mais à esquerda, mostrando que distribuição média do tamanho de partículas é menor frente a fração grosso proveniente do *Overflow*. A diminuição dos teores referentes aos óxidos fundentes (CaO, K₂O e Na₂O) e a de SiO₂, bem como o aumento do teor de Al₂O₃ na análise química, indicaram que houve uma diminuição do conteúdo de quartzo, mica e de feldspatos, frente a um enriquecimento do resíduo em argilominerais cauliníticos para a fração fina.

Resultados semelhantes foram obtidos no trabalho de Caetano (2018). Segundo o autor, que utilizou também a configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 4 mm, por meio das análises granulométrica, química e da difração de raios X, verificou que a hidrociclonagem do resíduo de caulim fino foi eficiente na separação, gerando uma fração mais grosseira mais rica em minerais acessórios e, uma fração mais fina mais rica em caulinita.

Ambos os trabalhos mostram que o uso do hidrociclone com essas configurações para a hidrociclonagem do resíduo de caulim fino promove uma eficiente separação.

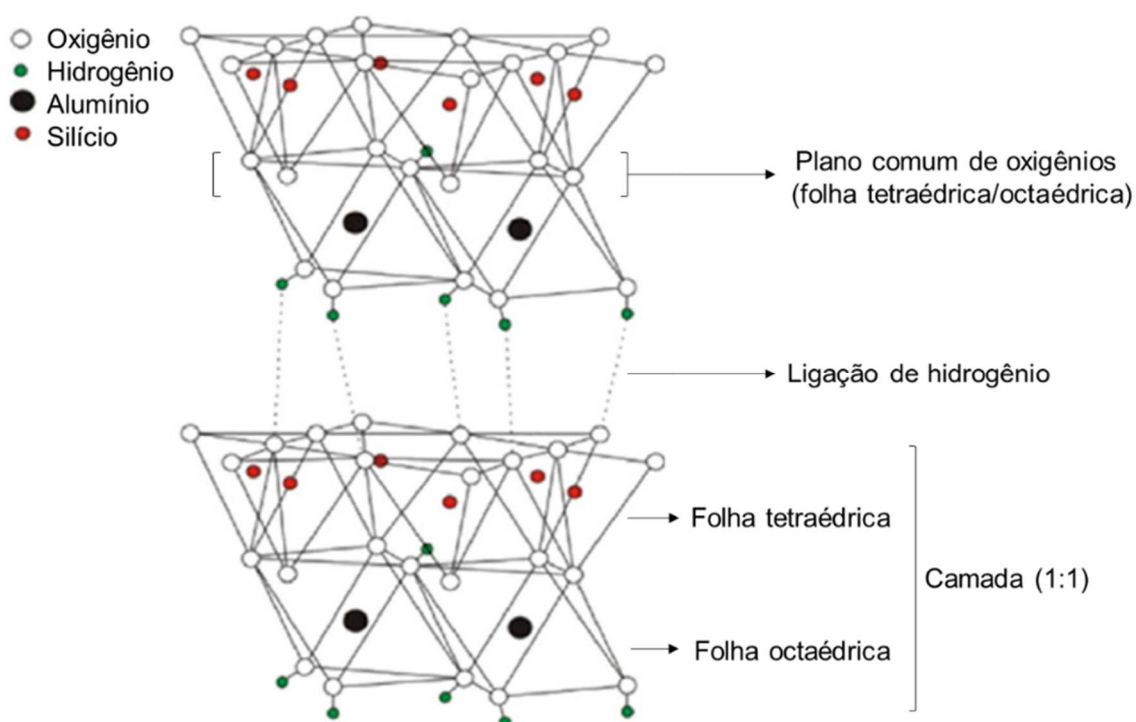
2.4.5 Caulinita

Formada por uma composição química de 46,54% de SiO₂, 39,50% de Al₂O₃ e 13,96% de H₂O (MURRAY, 2007), a caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄, é um filosilicato

diocáédrico 1:1 (LV et al., 2014), de sistema triclinico e, com parâmetros constantes $a_0 = 0,514\text{nm}$, $b_0 = 0,893\text{nm}$, $c_0 = 0,737\text{nm}$, $\alpha = 91,8^\circ$, $\beta = 104,5^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$ (LI et al., 2015).

A caulinita (Figura 10) é constituída de camadas compostas por uma folha tetraédrica de sílica e uma folha octaédrica de alumina, ligadas pelo compartilhamento de uma plano comum de oxigênios de ambas as folhas (DENG et al., 2017). As camadas são ligadas por fortes ligações de hidrogênio entre a superfície de grupos hidroxila na folha octaédrica e, pelos oxigênios na folha tetraédrica (NGUYEN et al., 2014), com uma distância entre as camadas fixa de $7,13\text{\AA}$.

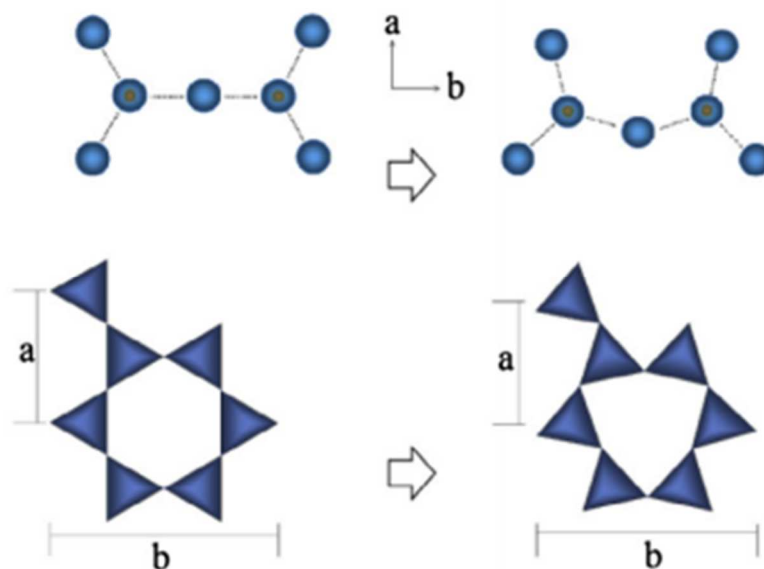
Figura 10: Estrutura da caulinita.



Fonte: Cheng et al., 2012 (adaptado).

Teoricamente, seis tetraedros de sílica deveriam se ligar em um plano para formar uma estrutura estável de um anel orto-hexagonal, no entanto, devido ao tamanho da folha octaédrica de alumina ser menor que a tetraédrica de sílica, existe um processo estrutural de adaptação, onde os tetraedros de sílica saem de sua idealizada folha hexagonal para um arranjo ditrigonal para diminuir o espaçamento entre os oxigênios (LI et al., 2015), conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11: Processo de adaptação estrutural da folha tetraédrica.



Fonte: LI et al., 2015.

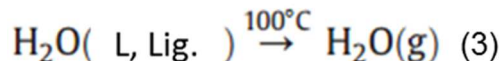
A caulinita apresenta uma neutralidade estrutural com uma baixa capacidade de troca de cátions (3-15meq/100g) e área específica não maior que 20 m²/g (SANTOS, 1989; UNUABONAH et al., 2007). Sua morfologia é hexagonal, formado pelo empilhamento alinhado (bem cristalizado), ou como na maioria das vezes, mal alinhado (mal cristalizado) (SANTOS, 1989; CHENG et al., 2014).

Vários fatores contribuem para a morfologia em camadas, dentre eles podemos citar: a repulsão mutua entre as cargas Si⁴⁺ e Al³⁺ e, a ligação de hidrogênio entre o oxigênio do tetraedro e o radical hidroxila da camada vizinha (LI et al., 2015).

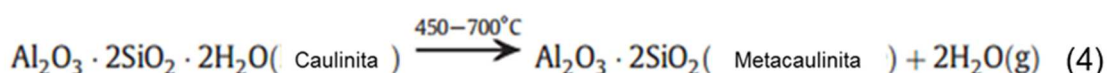
2.4.6 Transformação térmica da caulinita

Desde que os caulins foram utilizados como matéria-prima na produção de cerâmicas, o seu comportamento térmico têm sido extremamente investigado (PEKDEMIR et al., 2016). O conhecimento das transformações que ocorrem durante o tratamento térmico dos argilominerais é necessário para a compreensão do comportamento de sinterização e da influência dos aditivos no processamento cerâmico (PTACEK et al, 2014a).

Quando subitamente exposta ao aquecimento em um forno, se as partículas contiverem água livre e adsorvida, a seguinte reação endotérmica (Reação 3) será a primeira a ocorrer (TEKLAY et al., 2014):



A próxima reação endotérmica (Reação 4) é a desidroxilização (perda da água estrutural), onde a caulinita transforma em metacaulinita e vapor de água é liberado da estrutura cristalina (STUBNA et al., 2013):



O conceito geralmente aceito para a desidroxilização da caulinita baseia-se na de dois grupos hidroxila em um fenômeno chamado de prototropia (Reação 5), para formar uma molécula de água por transferência de prótons (H^+), deixando o oxigênio(O^{2-}) com que estava ligado quimicamente na rede cristalina. O H^+ passam para o grupo OH^- vizinhos e forma a molécula de água (PTACEK et al., 2014a).

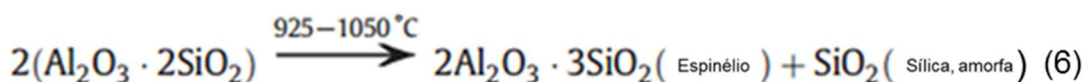


A desidroxilização pode ser divididos em dois passos. O primeiro passo que atinge a taxa máxima a temperatura de 550°C está relacionada com a perda da água estrutural e a destruição da estrutura das folhas da caulinita. O segundo passo trata-se da recombinação da alumina com a sílica, formando a estrutura da metacaulinita (metaestável), que ocorre a temperatura de 600°C (PTACEK et al. 2014a; PTACEK et al., 2014b).

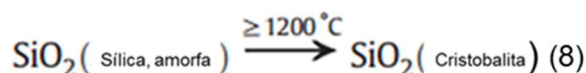
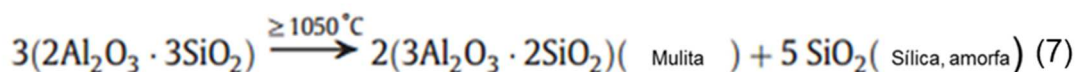
A exata informação sobre o mecanismo e cinética do processo de desidroxilização mantem-se cautelosa, pois as suas reações dependem de diferentes fatores como a estrutura da caulinita, minerais acessórios, taxa de aquecimento, tratamento da amostra, pressão e pressão parcial do vapor da água (GASPARINI et al., 2013).

A formação da fase espinélio, fase intermediária da mulita, é formada a partir da metacaulinita (SOUKAL et al., 2013), pela reação exotérmica que ocorre por volta de 950°C (Reação 6). Na verdade, trata-se de uma reação não totalmente compreendida, portanto duas reações são propostas. A primeira é a formação de

espinélio e sílica amorfa e, a segunda, a produção de γ -alumina e sílica amorfa (STUBNA et al., 2013).



A temperaturas maiores que 1000°C , as primeiras fases de mulita começam a aparecer e, sua quantidade continua aumentar com o aumento da temperatura até 1400°C . A fase termodinamicamente estável da mulita é formada via reação exotérmica por volta de 1100°C , seguido da cristalização da sílica amorfa, obtendo a cristobalita (CHENG et al., 2012), conforme apresentado nas Reações 7 e 8, respectivamente:



Durante a etapa de tratamento térmico (queima), o quartzo e os fundentes (exemplo dos feldspatos e a mica) desempenham um importante papel. O quartzo (SiO_2) atua como um redutor de plasticidade e auxilia na retração de secagem e queima, já que se comporta como um esqueleto no momento da formação da fase líquida. Os feldspatos, assim como a mica, possuem a função de aumentar a densificação do corpo, aumentando a resistência mecânica e diminuindo a porosidade (CASTRO et al., 2015), já que atuam como fundentes na massa cerâmica.

2.4.7 Mulita

Mulita é a única fase binária estável no sistema Al_2O_3 - SiO_2 . É uma solução sólida de composição $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ($0 < x < 1$), onde x representa o número de vacâncias de oxigênio na estrutura. Para $x=0$, a composição corresponde ao polimorfismo Al_2SiO_5 , silimanita, andaluzita e cianita, que são cristais perfeitos. Para $x=1$, uma fase livre de sílica, também conhecida como iota-alumina ou γ - Al_2O_3 é formada. Todas as fases possíveis de ser obtida por esses dois membros dito como extremos são comumente chamados de mulita, incluindo o γ - Al_2O_3 (MONTROYA et al., 2010; ARYAL et al., 2012).

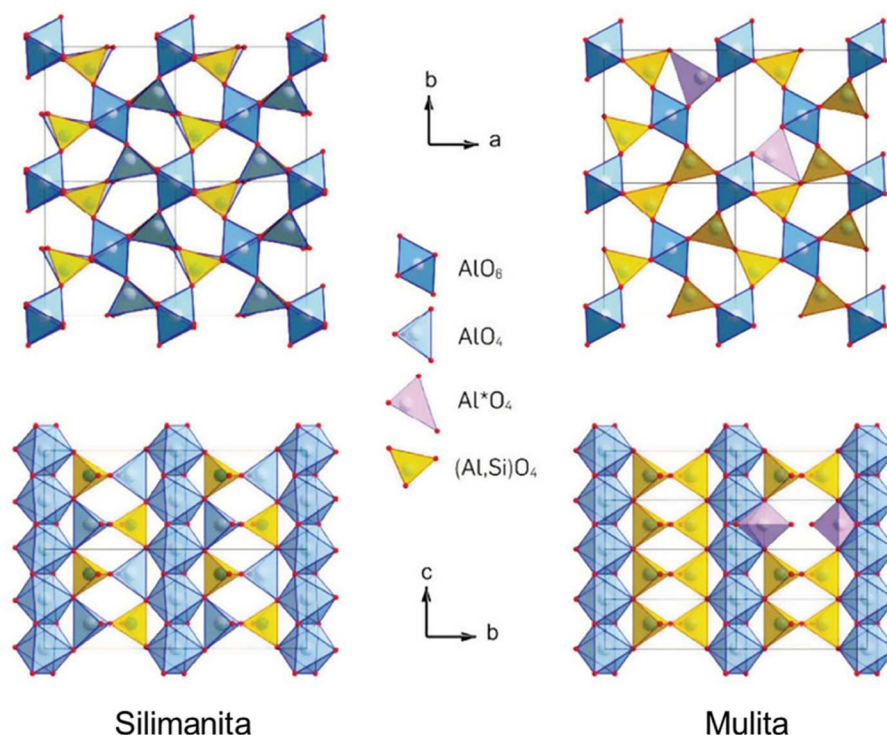
Teoricamente qualquer composição entre silimanita e o Al_2O_3 podem ser obtidas, mas as fases de mulita normalmente observadas se encontram na faixa de $0,18 < x < 0,88$. As mulitas mais referenciadas são a mulita 3/2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $x=0,25$), mulita 2/1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $x=0,40$), mulita 4/1 ($4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $x=0,67$) e mulita 9/1 ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $x=0,842$) (ARYAL et al., 2012), sendo a 3/2 e a 2/1 as mais comuns de serem formadas pela reação de sinterização no estado sólido (ANGGONO, 2005).

O aumento do teor de alumina se dá pela sucessivas substituições de silício por alumínio, seguido da remoção de átomos de oxigênio para manter o balanço de carga, que cria vacâncias, fazendo com que a estrutura se torne cada vez mais complexa e desordenada. As vacâncias introduzidas pela remoção dos átomos de oxigênio e o reajustamento das ligações, faz com que o alinhamento dos tetraedros Al/Si ao longo do eixo cristalográfico c seja distorcido (ARYAL et al., 2011).

A estrutura da composição estequiométrica da mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, é ortorrômbica com grupo espacial Pbam e dimensões da célula unitária com $a=0,7540\text{nm}$, $b=0,7680\text{nm}$ e $c=0,2885\text{nm}$, formada por cadeia octaédricas de AlO_6 nas arestas e no centro da célula unitária, correndo paralelo ao eixo c , ligados com tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , formando cadeias duplas, que também correm paralelo ao eixo c (ANGGONO, 2005).

Sua estrutura é similar à da silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). A diferença nas estruturas se deve aos sítios tetraédricos ocupados por átomos de silício ou alumínio. Na silimanita esses sítios são ordenados de forma que cada sítio tetraédrico SiO_4 seja coordenado por três sítios tetraédricos AlO_4 . Na mulita esses sítios são desordenados, podendo cada sítio tetraédrico de SiO_4 ser coordenado tanto por um sítio tetraédrico de SiO_4 e dois tetraédricos de AlO_4 , ou dois sítios de SiO_4 e um de AlO_4 , ou ainda, por três sítios tetraédricos de AlO_4 (BRAGA et al., 2014), conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Diferença da estrutura da silimanita e mulita.

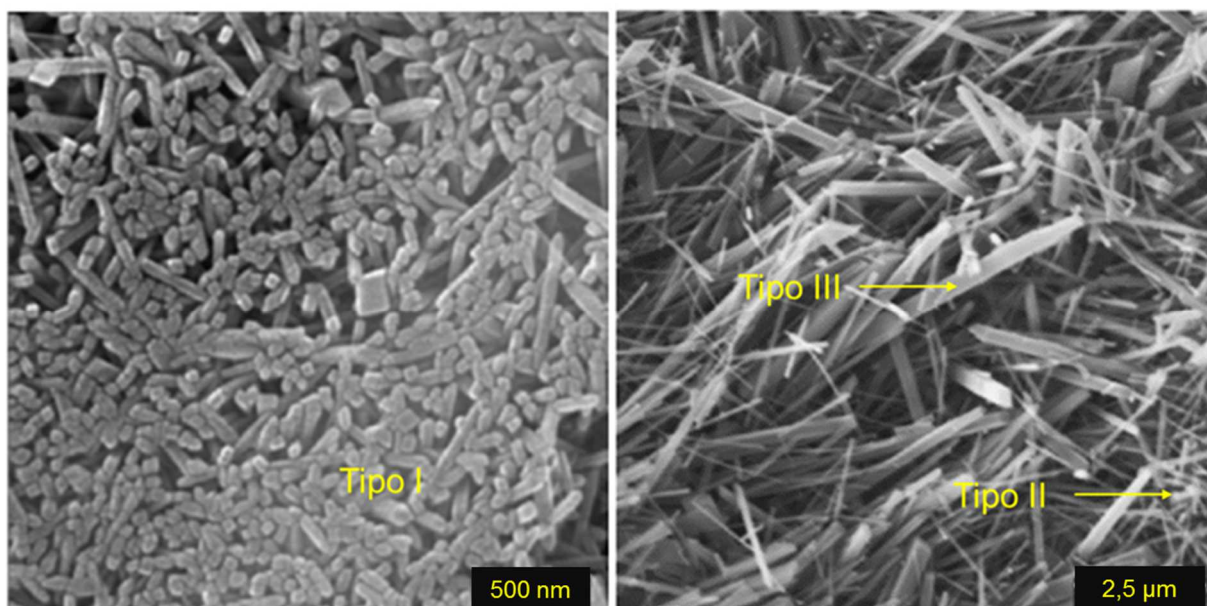


Fonte: MALKI et al., 2014.

Quanto a morfologia (Figura 13), ela pode apresentar-se na forma de finos cristais cuboidais, também conhecido como mulita primária (tipo I), formada a partir de aglomerados de argila pura. Já a mulita secundária apresenta-se com cristais alongados em formas de agulha em regiões em que as partículas de componentes fundentes (feldspatos, mica, etc) foram bem misturados com a argila, ou onde o componente fundente está em contato com aglomerados de argila (PÉREZ et al., 2012). Quando comparada com a mulita primária, a uma mesma temperatura, a mulita secundária, apresenta a nucleação de cristais mais rapidamente e sem obstáculos, devido a fase líquida formada pela decomposição (LEE e IQBAL, 2001) de componentes fundentes.

Dois tipos de mulita secundárias podem ser obtidas, a primeira chamada de mulita tipo MII apresenta uma morfologia com cristais menores do que a mulita tipo MIII, essa última, bem mais alongadas e acirculares. As diferenças na morfologia podem ser explicadas pelas diferenças nos gradientes de viscosidade e uma consequente transporte de massa mais rápida com a mulita secundária tipo MIII (MONTROYA et al, 2010).

Figura 13: Morfologia da mulita primária (esquerda) e da mulita secundária tipo II e III (direita).



Fonte: MONTOYA et al., 2010 (adaptado).

Entre os materiais utilizados em membranas cerâmicas, a mulita porosa vem cada vez mais chamando a atenção quanto ao seu uso como suporte de membranas devido às suas vantagens únicas (LU et al., 2014), tais como: alto ponto de fusão (1830°C), boa resistência mecânica (150 – 170Mpa), baixo coeficiente de expansão térmica ($4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), boa estabilidade química, baixa condutividade térmica ($0,06 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e boa resistência ao choque térmico (SARKAR et al., 2015; GONG et al., 2014).

Estas propriedades são especialmente importantes para a mulita porosa, que é utilizada como membrana filtrante para o tratamento de grandes volumes de efluentes líquidos/gasosos, o que requer a utilização de suporte poroso com maior porosidade e boa resistência mecânica de modo a manter uma menor queda de pressão através da membrana, assim como suportar o gradiente de pressão imposto durante as aplicações de separação na prática (ZHU et al., 2015).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes componentes: matéria-prima beneficiada e dois tipos de resíduos industriais, sendo um de natureza inorgânica e o outro de natureza orgânica (Figura 14).

A matéria-prima beneficiada utilizada foi a argila plástica caulinítica do tipo *Ball Clay*, procedente do município de Alhandra/PB, tendo como principais finalidades proporcionar plasticidade a mistura cerâmica na etapa de conformação e resistência final as membranas obtidas.

O resíduo inorgânico utilizado foi o resíduo de caulim fino (RCF), proveniente do beneficiamento via úmida do caulim bruto, gerado especificamente na etapa do peneiramento em malha 200 e/ou 325, coletado na indústria de mineração Incongel, no município de Assunção/PB. O RCF foi o componente submetido a hidrociclonagem no trabalho.

Os resíduos orgânicos utilizados foram dois tipos de resíduos da serragem da madeira. Ambos foram coletados no município de Campina Grande/PB nas empresas Madereira & Cia e Madereira Colombo, onde o primeiro (Resíduo de madeira A) foi constituído de uma mistura de pós da serragem de madeiras típicas das regiões próximas a Campina Grande, enquanto que o segundo (Resíduo de madeira B), constituído do pó da serragem da madeira massaranduba (*Manilkara ssp.*), proveniente do estado do Pará, classificada como massaranduba mista, visto que trata-se de uma mescla de madeira massaranduba amarela e vermelha.

O uso do resíduo da serragem da madeira teve como objetivo, atuar como um aditivo de processamento, mais especificamente como agente porogênico, com a única desejada finalidade em formar poros interconectados nas membranas obtidas. A coleta de dois tipos de resíduos da serragem da madeira foi necessário para o estudo comparativo entre eles.

Figura 14: Materiais utilizados no trabalho: argila, o resíduo de caulim fino e os dois resíduos de madeira A e B.

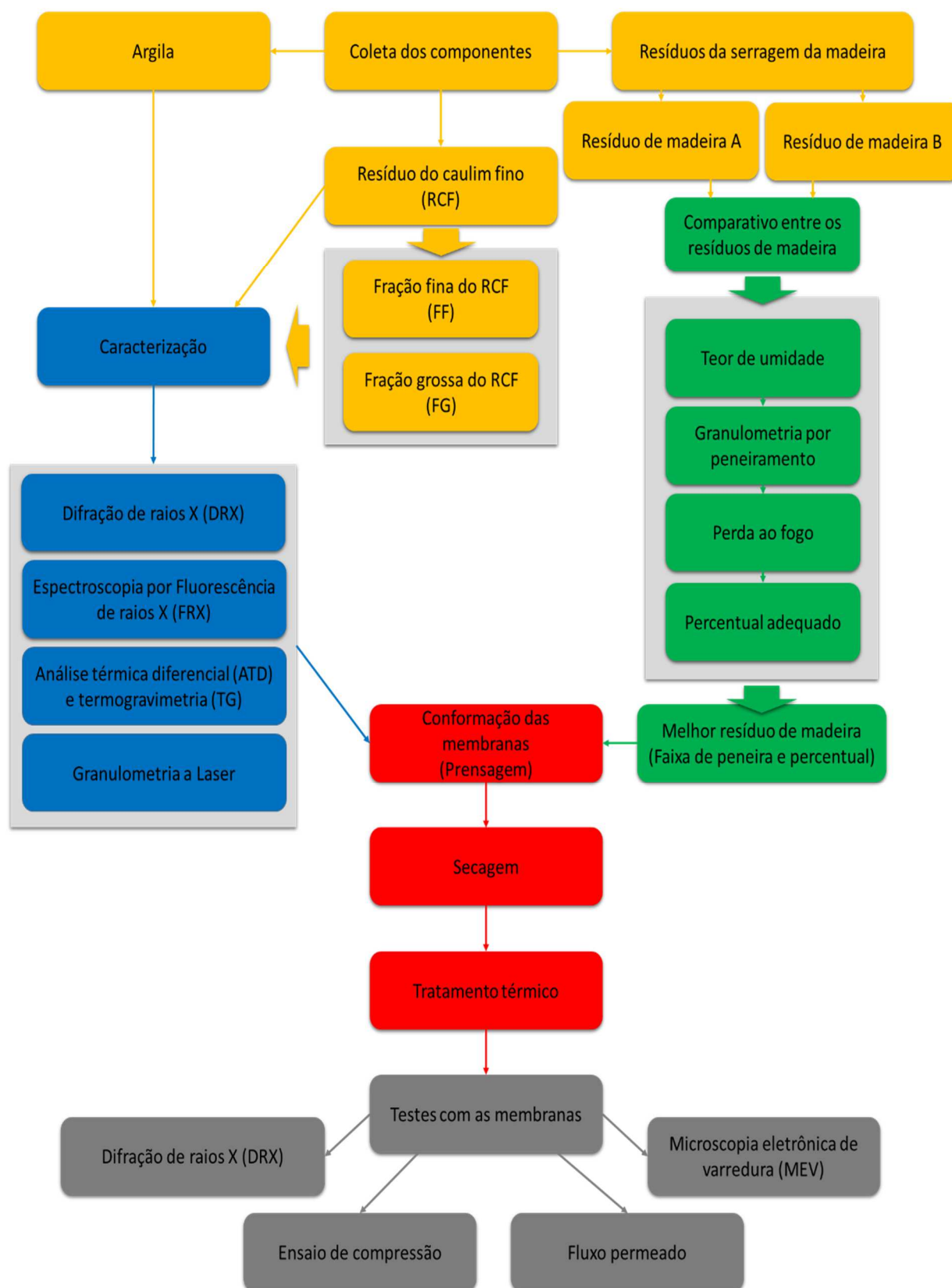


Fonte: Autor.

3.2 METODOS

O trabalho foi executado em cinco etapas (Figura 15): A primeira etapa consistiu na coleta dos componentes e na hidrociclonagem do RCF. A segunda etapa foram as caracterizações da argila, do RCF e das frações resultantes de sua hidrociclonagem. A terceira etapa compreendeu os estudos comparativos entre os resíduos de madeira A e B, envolvendo, para isso, a determinação de suas umidades, granulometrias, perdas ao fogo, assim como do percentual adequado a ser adicionado a massa cerâmica. A quarta etapa foram os processos para obtenção das membranas cerâmicas, passando pela prensagem, secagem e tratamento térmico (queima) e, posterior medições de suas propriedades tecnológicas. A quinta e última etapa consistiu nas análises das membranas, com a caracterização mineralógica e morfológica e a determinação das medidas de fluxo permeado e resistência a compressão.

Figura 15: Fluxograma das cinco etapas do desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Autor.

3.2.1 Hidrociclonagem do resíduo de caulim

A hidrociclonagem do RCF foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Inicialmente o RCF foi seco em estufa a 110°C por 24h, em seguida, moídos utilizando um almofariz e pistilo para desaglomeração das partículas e, por fim, peneirado em peneira #35 (ABNT nº35, abertura de 0,425 mm), de maneira a obter 6 kg do resíduo passante na peneira.

Os 6 kg do RCF peneirado foram então misturados com 10L de água em um tanque, com a finalidade de obter uma dispersão com concentração de 60% de sólidos, utilizando para misturar, um dispersor de 5kW (Figura 16), com rotação de mistura de 1200rpm, durante um período de 3 horas. Nos primeiros 5 minutos de agitação, foi adicionada uma solução de 50 ml de carboximetilcelulose de sódio (Na-CMC), com a finalidade de promover a dispersão das partículas, permitindo uma melhor separação, além de prover com que uma maior quantidade de partículas sejam bombeadas para o hidrociclone.

Figura 16: Preparação da dispersão em um dispersor de 5kW.



Fonte: Autor.

O sistema da hidrocilonagem foi montado conforme ilustrado na Figura 17. O hidrociclone utilizado foi o de modelo RWK 42L da Netzsch AKW, tendo suas configurações ajustadas para vórtex e ápex de 5 e 4mm, respectivamente.

Figura 17: Sistema da hidrocilonagem utilizado no trabalho.



Fonte: Autor.

O ajuste do sistema foi realizado com água. A água foi colocada no recipiente indicado para a dispersão (Figura 17), em seguida, foi aberto os registros R1 e R3 e deixado fechado o R2, permitindo assim que quando a bomba fosse ligada, a água ficasse circulando, indo da bomba e retornando para o tanque até que fosse notado um fluxo uniforme (sem ar nas tubulações e na bomba).

Após observado o fluxo uniforme, foi aberto o registro R2 e gradativamente fechado o registro R3, forçando assim, a água a passar pelo monômetro, indo em direção a entrada tangencial do hidrociclone. Através do monômetro e com o controle dos registros R2 e R3, foi ajustado a pressão para 2,5 bar. Com os registro

posicionados de modo a obter uma pressão de 2,5 bar, a bomba foi então desligada e, em seguida, removida a água no tanque.

Após 3 horas, com a dispersão preparada, a dispersão foi então despejada no tanque que antes estava contendo água. Em seguida, foi ligado a bomba hidráulica, a dispersão foi bombeada para o hidrociclone na pressão já ajustada de 2,5 bar, fazendo com que ocorra a hidrociclonagem.

Ao final da hidrociclonagem, foi coletado as frações fina (FF) e grossa (FG) nos tanques provenientes do ápex (*underflow*) e vórtex (*overflow*) do hidrociclone, respectivamente. As frações então foram secadas em estufa a 110°C por 72 horas e, posteriormente, moídas utilizando almofariz e pistilo para desaglomeração das partículas, ficando com o aspecto ilustrado na Figura 18.

Figura 18: Fração fina (FF) e grossa (FG) resultantes da hidrociclonagem do resíduo do caulim fino (RCF) após a secagem e moagem.



Fonte: Autor.

3.2.2 Caracterização

As caracterizações foram realizadas para a argila, o RCF e as frações FF e FG. Todos foram peneirados em #200 para a realização das técnicas de difração de raios

X, análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica e, em #35 para a análise granulométrica a Laser.

3.2.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em um difratômetro de raios X SHIMADZU XRD-6000 utilizando radiação $K\alpha$ do cobre (40kV/30mA/0,154nm), com varredura de 3 a 55° a uma taxa de 2°/min e passo de 0,02°.

3.2.2.2 Análises térmicas

As análises termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais (LTM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em um analisador térmico da marca TA Instruments, modelo DTG- 60H, TG/DTA simultâneo, utilizando uma vazão de 50mL/min de ar, desde da temperatura ambiente (25°C) até 1000°C, utilizando uma razão de aquecimento de 10°C/min e cadinho de platina.

3.2.2.3 Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X

Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em um espectrômetro FRX 1800 da Shimadzu, utilizando o modo qualitativo-quantitativo e representação na forma de óxidos mais estáveis.

3.2.2.4 Análise granulométrica a Laser

A granulometria foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em um granulômetro a Laser da marca CILAS, modelo 1064, utilizando o método seco, com faixa de detecção entre 0,1 e 500 μm .

3.2.3 Testes com o resíduo de madeira

Os testes foram realizados para ambos os resíduos da serragem da madeira, A e B, de modo a fazer uma análise comparativa entre eles, para posterior escolha do material a ser utilizado no trabalho. Quatro procedimentos foram realizados, primeiramente, a definição do tempo de secagem para determinação do tempo ideal ou tempo necessário para perda total da água livre ou adsorvida; segundo, análise de granulometria por peneiramento com a finalidade de observar a quantidade e os aspectos do resíduo da serragem da madeira retidos em peneiras específicas; terceiro, determinação da perda ao fogo das frações retidas do resíduo da serragem da madeira mais interessantes, tendo o objetivo de verificar a evolução da perda de massa em função da temperatura, assim como observar o volume de cinza gerado para cada fração e, definir a fração retida em peneira mais adequada, juntamente com as análises dos procedimentos anteriores. Por fim, após definir a fração do resíduo de madeira retido em uma peneira específica, a quarta e última etapa compreendeu em determinar o percentual adequado do resíduo de madeira em uma formulação “padrão” contendo a argila e as frações FF e FG do RCF hidrociclizado, visando definir qual resíduo da serragem da madeira melhor forma poros interconectados, preferencialmente em percentuais mais baixos de resíduo de madeira adicionado.

3.2.3.1 Definição do tempo de secagem

Inicialmente foram pesados seis suportes de amostras com geometria na forma de tronco de cone invertido, em seguida, para cada um foi colocado quantidades iguais de resíduo de serragem da madeira, sendo enumerados de modo que os de numeração 1, 2 e 3 fossem referentes ao resíduo da serragem da madeira A e, 4, 5 e 6 aos do resíduo B, obtendo assim, 3 corpos de prova de cada resíduo, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Amostras dos resíduos de serragem da madeira testadas no trabalho.



Fonte: Autor.

Determinados a massa inicial, as amostras então enumeradas foram colocados em uma estufa a 110°C durante 24 horas, sendo que medidas das suas respectivas massas foram realizadas quando o tempo de secagem atingisse 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 24 horas, para poder assim determinar a umidade acumulada de cada amostra para cada um dos tempos de secagem, conforme a Equação 1.

$$Umidade\ acumulada\ (\%) = \frac{(M - Mt) - (Mi - Mt)}{(M - Mt)} \times 100 \quad (1)$$

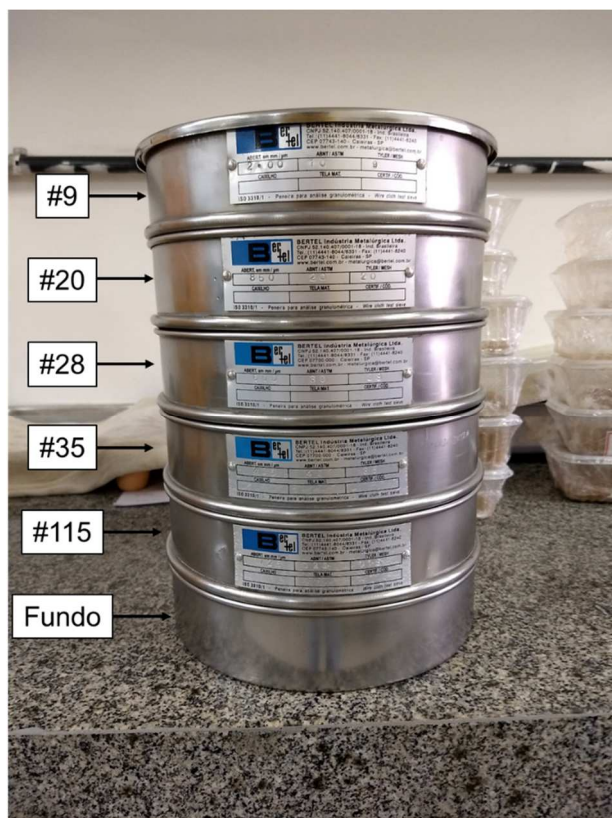
onde M e Mi são as massas iniciais e para cada tempo de secagem (i), respectivamente e, Mt a massa dos suportes de cada amostra.

Ao fim, para cada resíduo foram realizados uma média a partir de suas respectivas amostras e, assim, plotados os gráficos do teor de umidade acumulada em função do tempo de secagem.

3.2.3.2 Análise granulométrica por peneiramento

A análise de granulometria por peneiramento dos dois resíduos da serragem da madeira estudados foram realizadas utilizando peneiras de #9, #20, #28, #35 e #115, empilhadas da maior a menor tamanho da malha, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20: Sequência das peneiras utilizadas para granulometria.



Fonte: Autor.

Ambos os resíduos foram previamente secos a 110°C em estufa, durante o tempo de secagem determinado no procedimento realizado anteriormente. Após a secagem, cada resíduo foi peneirado manualmente, sem o uso de equipamentos de vibração, durante 5 minutos, sendo que ao final dos 5 minutos, as frações do resíduo retido em cada uma das peneiras foram pesadas separadamente, incluindo também o material passante na peneira #115. Para uma melhor análise comparativa entre os dois resíduos e, visando uma melhor confiabilidade dos resultados, o procedimento

foi realizado com 3 repetições para cada resíduo e, sempre com alimentação dos resíduos pela peneira #9 em quantidades iguais.

3.2.3.3 Determinação da perda ao fogo

A determinação da perda ao fogo foi realizada para as frações retidas em peneiras que apresentaram aspectos considerados mais interessantes dos dois resíduos da serragem da madeira. Para facilitar a comparação foi escolhido as frações de cada resíduo da serragem da madeira retido nas mesmas faixas de peneiras.

Inicialmente foram selecionados oito cadinhos de cerâmica (previamente sinterizados a 1100°C para evitar possíveis reações nas temperaturas de análise) onde quatro foram destinados as quatro frações retidas em peneira do resíduo de madeira A e os outros quatro para o resíduo de madeira B. Os cadinhos foram então alimentados por uma quantidade equivalente em volume de cada fração retida do resíduo de madeira, onde em seguida foram pesadas.

Após a pesagem, os cadinhos contendo os resíduos de madeira foram colocados em uma mufla (Apêndice A), onde foi submetido a uma queima inicial de 200°C utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e permanência na temperatura máxima de 5 minutos.

Ao final do ciclo, o resíduo da serragem da madeira foi então pesado e em seguida calculado a perda ao fogo segundo a Equação 2.

$$\text{Perda ao fogo (\%)} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100 \quad (2)$$

O mesmo procedimento foi repetido até que a quantidade (em percentual) de perda ao fogo chega-se em 100% ou próximo, sendo que a cada ciclo térmico realizado, sempre era realizado os procedimentos anteriores com os resíduos não submetidos ao processo de queima.

Ao final, foi realizado uma curva de perda ao fogo em função da temperatura e um catálogo para ambos os resíduos ilustrando a evolução do aspecto do resíduo de madeira/cinza residual no cadinho em função da temperatura de queima.

3.2.3.4 Definição do percentual de resíduo de madeira para as formulações

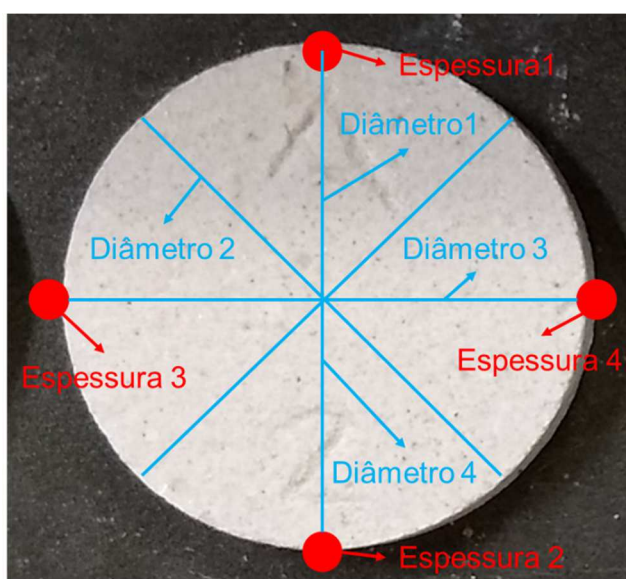
Com base nos resultados da perda ao fogo, foi selecionado a fração retida em uma única peneira, sendo a mesma peneira para ambos os resíduos de madeira.

Com a fração retida em peneira definida, cada resíduo da serragem da madeira retido em peneira específica foi adicionado de maneira aditiva em uma formulação que consideramos como “padrão”, contendo 45% de FF, 45% de FG e 10% de argila em quatro percentuais diferentes: 2,5%, 5%, 10% e 15%. Corpos de prova contendo 0% de resíduo de madeira foram também obtidos para permitir uma análise do efeito do resíduo da serragem da madeira, como parâmetro comparativo.

Para uma melhor fidelidade dos resultados, para cada percentual de cada resíduo da serragem da madeira, foram confeccionados 5 corpos de prova. Os corpos de prova foram conformados com 8% de umidade, na forma de disco utilizando uma prensa mecânica uniaxial, utilizando pré-carga de 1,5 t e carga máxima de 2,5 t, com tempo de permanências de aproximadamente 10 s nas cargas especificadas.

Os corpos de prova obtidos foram medidos quanto a seu diâmetro e espessura, sendo quatro medidas do diâmetro e quatro da espessura conforme ilustrado na Figura 21, em seguida, foram pesados.

Figura 21: Método utilizado para a determinação das dimensões dos corpos de prova.



Fonte: Autor.

Após a pesagem, os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24h. Em seguida, dados as 24h, os corpos de prova secos foram medidos novamente quanto as suas dimensões e massa e, colocados em um forno elétrico para seu tratamento térmico.

O tratamento térmico foi realizado para a menor temperatura de estudo, 1150°C, a considerada mais crítica visto que é onde acredita-se que o corpo de prova esteja menos consolidado e tenha uma maior porosidade aparente. De forma resumida, trata-se de uma temperatura onde o corpo de prova tenda a ser mais susceptíveis a deformação e/ou fratura.

Para o tratamento térmico, foi utilizado um processo de queima ou sinterização em um forno elétrico da marca MAITEC modelo INTI FQR1300/3, onde foi aplicado uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C (temperatura que acredita-se que basicamente todo as reações envolvendo o resíduo da serragem da madeira tenha encerrado) e de 10°C/min de 600°C a 1150°C, com permanência de 30 minutos no patamar de 1150°C.

Após o tratamento térmico, os corpos de prova obtidos foram novamente medidos quanto as dimensões e massa (peso) e, subsequentemente, encaminhados para preparação do ensaio de Arquimedes. O ensaio de Arquimedes (Apêndice B) foi realizado com a finalidade de determinar a absorção de água (AA), a massa específica aparente (MEA) e, principalmente, a porosidade aparente (PA), para isso, os corpos de prova foram imergidos em água durante 24 horas. Após 24 horas, o ensaio foi realizado em uma balança adaptada para o procedimento, onde primeiramente o corpo de prova é imerso em uma cesta metálica totalmente imersa em água, anotando-se o peso imerso e, em seguida, retirado da cesta e com o auxílio de um pano, removendo o excesso de água na superfície do corpo de prova, o mesmo é então determinado seu peso saturado.

Ao final, com os três pesos determinados, utilizamos as equações 3, 4 e 5, para a determinação da AA, MEA e PA, respectivamente.

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{\text{Peso saturado} - \text{Peso queimado}}{\text{Peso queimado}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Massa específica aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{Peso queimado}}{\text{Peso saturado} - \text{Peso imerso}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Porosidade Aparente (\%)} = \frac{\text{Peso úmido} - \text{Peso queimado}}{\text{Peso úmido} - \text{Peso imerso}} \times 100 \quad (5)$$

Com os pesos, foram possíveis calcular também a perda ao fogo e a densidade, conforme as equações 6 e 7.

$$\text{Perda ao fogo (\%)} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Densidade (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{Peso queimado}}{\pi \times \left(\frac{\text{Diâmetro final}}{4}\right)^2 \times \text{Espessura final}} \times 100 \quad (7)$$

As retrações do diâmetro e da espessura, foram calculados através das equações 8 e 9 abaixo.

$$\text{Retração linear do diâmetro (\%)} = \frac{\text{Diâmetro inicial} - \text{Diâmetro final}}{\text{Diâmetro inicial}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Retração linear da espessura (\%)} = \frac{\text{Espessura inicial} - \text{Espessura final}}{\text{Espessura inicial}} \times 100 \quad (9)$$

3.2.4 Obtenção das membranas cerâmicas

Após realizado os ensaios para definição do resíduo da serragem da madeira considerado mais adequado em função da fração retida em peneira específica, percentual mais adequado e aspecto da membrana, foi dado prosseguimento para a etapa da obtenção das membranas que foram utilizadas para as medidas de fluxo permeado, seletividade e posteriores caracterizações.

A obtenção dos corpos de prova, assim como foi realizado no tópico 3.2.3.4, ocorreu por meio de conformação por prensagem na forma de disco, utilizando 8% de umidade, pré-carga de 1,5t e carga máxima de 2,5t, seguido de secagem a 110°C por 24h e posterior sinterização no forno de queima rápida.

Diferentemente do tópico 4.2.3.4, a conformação dos corpos de prova foram feitas utilizando 11g de matérias-primas [(FF + FG + Argila) + Resíduo de madeira],

para obtenção do corpo de prova na forma de disco com maior espessura. A necessidade de maior espessura foi necessária para evitar que a membrana se frature no módulo de fluxo permeado/seletividade. A pesagem foi utilizada pois para obter os corpos de prova mais espessos, pois como a matriz é curta, não foi possível utilizar o método por preenchimento. A acomodação das matérias-primas na matriz se deu por meio de compactação manual, evitando aplicar muita força para minimizar o efeito de empilhamento. Primeiro foi colocado 6g na matriz, seguido de compactação manual, depois colocado mais 2,5g, compactado e, por fim, mais 2,5g e compactação final, totalizando 11g. Após o procedimento foi submetido a prensagem em prensa hidráulica.

A Tabela 2 apresenta as cinco formulações estudadas e as três temperaturas de queima definidas: 1150, 1200 e 1250°C. As formulações foram escolhidas de modo que as proporções entre FF/FG e de FG/FF fossem de 1, 3 e 7.

Tabela 2: Nomenclatura das formulações estudadas, composição e fator de proporção entre as frações.

Formulação	FF (%)	FG (%)	Argila (%)	Fator de proporção (Frações)
A	78,75	11,25	10,00	7
B	67,50	22,50	10,00	3
C	45,00	45,00	10,00	1
D	22,50	67,50	10,00	3
E	11,25	78,75	10,00	7

Fonte: Autor.

As cinco formulações foram definidas de maneira que fosse possível avaliar os efeitos do uso extremo dos resíduos hidrociclados, FF e FG. As escolhas das três temperaturas se deu devido a ser uma faixa de temperatura comum na formação de mulita e, que objetiva-se que as diferenças entre as temperaturas fossem de 50°C, para minimizar possíveis erros. Para todas as três temperaturas foram utilizados taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C e de 10°C/min até a temperatura máxima, onde permaneceu por 30 minutos.

Ao final do tratamento térmico, os corpos de prova/membranas foram medidas novamente quanto ao seu diâmetro, espessura e massa, para os cálculos das retrações e perda ao fogo e, em seguida, submetidas aos procedimentos para o ensaio de Arquimedes para determinação da porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente, conforme foi realizado no tópico 3.2.3.4.

3.2.5 Análise das membranas

Após a obtenção das membranas cerâmicas, as mesmas foram analisadas por quatro técnicas distintas: difração de raios X, ensaio de compressão, ensaio de fluxo permeado e a microscopia eletrônica de varredura.

3.2.5.1 Difração de raios X das membranas

A difração de raios X (DRX) das membranas, assim como foi para as caracterizações da argila, do RCF e das frações FF e FG, foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em um difratômetro de raios X SHIMADZU XRD-6000 utilizando radiação $K\alpha$ do cobre (40kV/30mA/0,154nm), com varredura de 3 a 55° a uma taxa de 2°/min e passo de 0,02°, com a finalidade de conhecer as fases cristalinas presentes nas membranas obtidas, principalmente na identificação e evolução da formação de mulita com as temperaturas de queima e comparativamente entre as formulações.

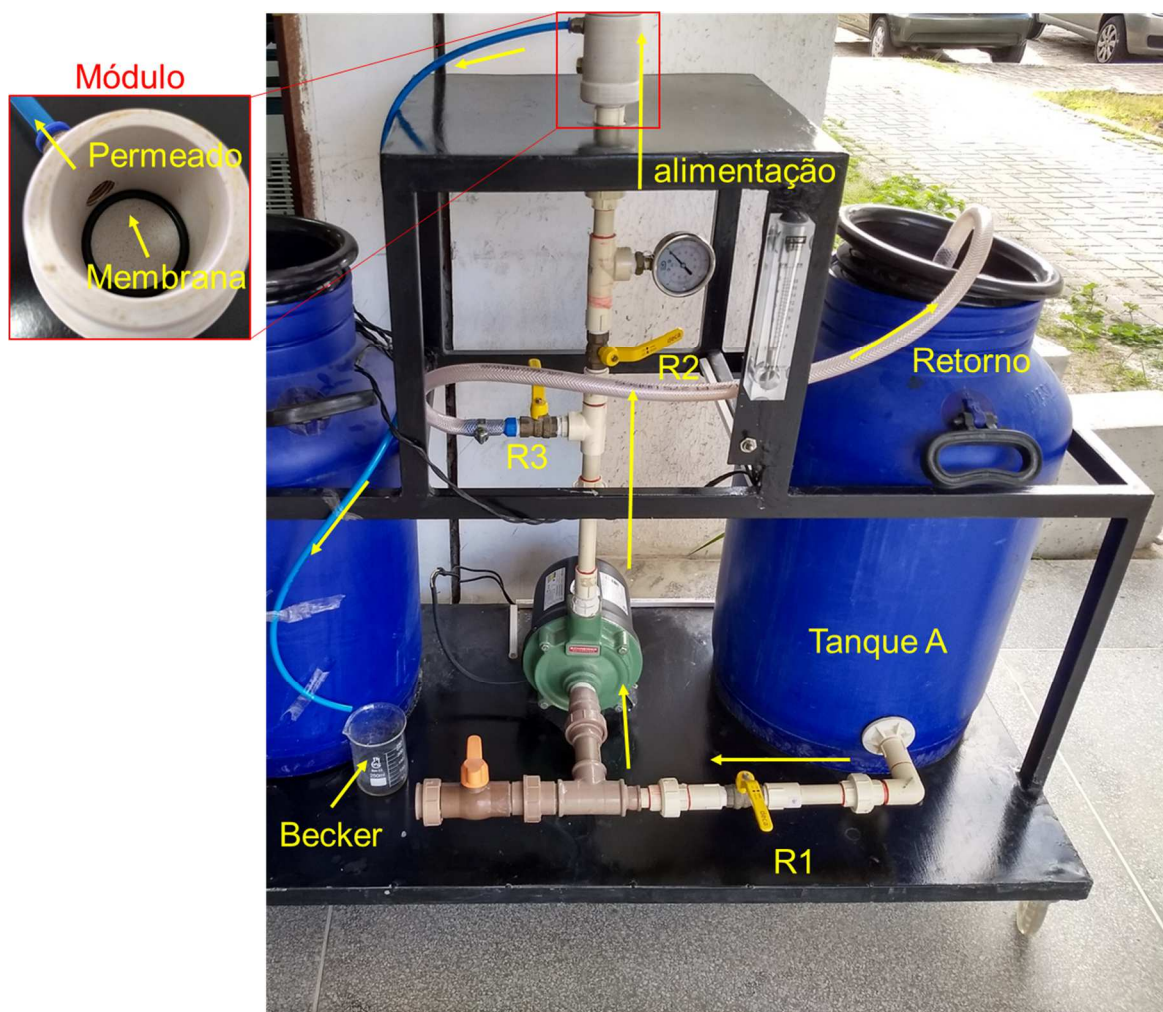
3.2.5.2 Ensaio mecânico de compressão

O ensaio de compressão foi realizado no laboratório de solidificação rápida (LSR) em um equipamento Servopulser da marca Shimadzu, utilizando uma velocidade de ensaio de 5 mm/min.

3.2.5.3 Ensaio de fluxo permeado

O ensaio de fluxo permeado foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFPB, em um equipamento conhecido como módulo de permeabilidade (ANDRADE et al., 2017), conforme ilustrado na Figura 22.

Figura 22: Equipamento utilizado para o ensaio de fluxo permeado.



Fonte: Autor.

O sistema foi adaptado para o método convencional, ou seja, com o fluxo de alimentação aplicado de maneira perpendicular à área circular da membrana. Sua operação ocorre inicialmente com a alimentação de um líquido, nesse caso, a água limpa, no reservatório indicado por Tanque A, em seguida, ligado a bomba hidráulica, a água passa a ser bombeada, fluindo pelo cano, conforme indicado pelas setas na Figura 23, até o módulo permeado onde está contida a membrana.

As pressões utilizadas foram de 1,5 e 2,0 bar, sendo essa última limitada pela capacidade da bomba hidráulica. O controle e alteração das pressões foram realizadas através do manuseio dos registros R1 e R2, onde o registro R1 é a que controla a quantidade de água que vai a membrana e o registro R2, que realiza o retorno da água para o tanque A.

As medições do tempo permeado foram realizadas com o auxílio de um cronômetro, determinando assim, o tempo em horas, que uma água permeia através de uma membrana de determinada área de modo a preencher 50 mL de um Becker. O tempo foi medido três vezes para cada membrana, em cada pressão. Os primeiros 50 mL permeado pela membrana foram descartados, para estabilização do sistema.

O fluxo permeado foi possível de ser calculado utilizando a Equação 10.

$$\text{Fluxo permeado} \left(\frac{L}{m^2h} \right) = \frac{0,05}{\text{Área da membrana} \times \text{tempo permeado}} \times 100 \quad (10)$$

3.2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise da morfologia das membranas, tendo sido realizadas no laboratório de solidificação rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em um equipamento da marca LEO, modelo 1430, utilizando abertura de 30 μm , EHT de 20 kV, WD de 9 mm, intensidade de corrente de 380 pA e, com ampliações de 250x e 1000x. O MEV foi utilizado para análise da morfologia da superfície das membranas, em especial, para verificação do estado de agregação das partículas (sinterização), distribuição de poros e, ocorrência de possível fratura. As membranas selecionadas para o MEV foram as que apresentaram os resultados considerados mais intrigantes dentre as propriedades tecnológicas obtidas e os resultados do DRX, ensaio de compressão e do fluxo permeado.

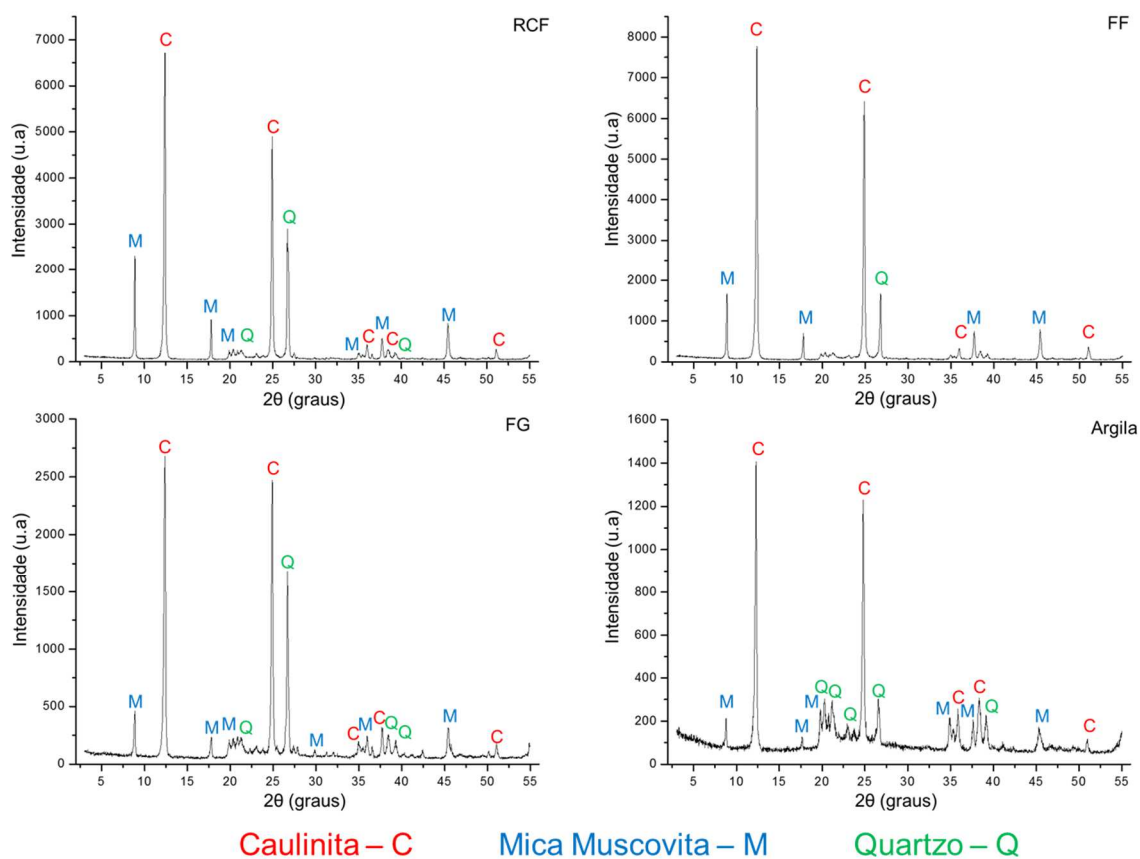
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Difração de raios X

A Figura 23 ilustra os difratogramas do resíduo de caulim fino (RCF), frações hidroclonadas fina (FF) e grossa (FG) obtidas da hidroclonagem do RCF e, da argila.

Figura 23: Difratogramas do RCF, FF, FG e da argila.



Fonte: Autor.

É possível constatar que em todos os quatro amostras, apenas três componentes mineralógicos foram identificados: a caulinita, a mica muscovita e o quartzo.

Nota-se que os três componentes estão presentes em todos os difratogramas, apenas com algumas variações nas intensidades e quantidades de picos identificados. Dos quatro picos, em termos de intensidade, os dois mais intensos são referentes a caulinita, sendo o primeiro no ângulo 2θ de $12,5^\circ$ e o segundo a 24° . O terceiro e quarto pico foram de quartzo e mica muscovita, localizados nos ângulos 2θ de 27° e 8° , respectivamente, sendo suas intensidades um tanto próximas para a FF.

Observa-se que no difratograma da FF, poucos picos foram identificados, 9 no total, sendo 4 de caulinita, 4 de mica muscovita e apenas um único pico de quartzo. A presença desse único pico de quartzo a 2θ de 27° , indica que a hidrociclonagem foi em parte eficiente na separação de quartzo, já que para o FG foram identificados três picos, sendo o a 2θ de 27° como mais intenso quando comparado ao RCF e, ainda mais, ao FF.

Embora haja uma mudança nítida na redução do número de picos de quartzo na FF, assim como sua intensidade, em relação ao RCF e FG, tal comportamento não é tão apreciável quando analisamos a quantidade de picos de mica muscovita. Nota-se que a mica muscovita, em termos de picos, embora em menor quantidade, ainda é bem presente na FF, indicando, portanto que a hidrociclonagem não é tão eficiente na separação desse componente. Essa ineficiência também é confirmada pela presença da caulinita na FG, da qual era desejável que não estivesse presente e, sim apenas na FF.

Por fim, analisando o difratograma da argila, verifica-se um parâmetro de difração semelhante ao do RCF e da FG, no entanto, se observarmos os picos mais intensos do quartzo e da mica muscovita, nota-se que são muito menos intensos quando comparados com os dois picos de caulinita e também quando comparados com a FF, FG e o RCF, indicando, portanto, que provavelmente a argila contém muito mais caulinita, do que o resíduo do caulim e suas frações hidrociclonadas. A diferença de intensidade entre os picos da caulinita dos demais componentes, nesse caso, o quartzo e a mica muscovita é muito maior para a FF, seguido da RCF, sendo bem próximos para a FG. Tal comportamento indica portanto de que a FG seja a que apresente uma menor quantidade de caulinita e, com maior conteúdo quartzo e mica muscovita.

4.1.2 Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X

A Tabela 3 contém os resultados da análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) do RCF, FF, FG e da argila.

Tabela 3: Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X do RCF, FF, FG e da argila.

Teor de óxidos (%)	RCF	FF	FG	Argila
SiO ₂	56,254	52,087	55,302	51,485
Al ₂ O ₃	29,289	29,051	27,507	27,140
K ₂ O	0,568	0,440	0,652	0,199
Fe ₂ O ₃	0,375	0,406	0,398	0,437
Na ₂ O	0,210	0,340	0,288	0,111
MgO	0,245	0,232	0,246	-
CaO	0,087	0,083	0,076	0,040
Perda ao fogo	12,973	17,361	15,531	20,589

Fonte: Autor.

Através da Tabela 3 é possível constatar que os teores, representados na forma de óxidos mais estáveis estão mais concentrados em SiO₂ e Al₂O₃, principalmente SiO₂ que é basicamente o dobro do percentual de Al₂O₃. Os demais percentuais se encontram em valores menores que 1%.

Correlacionando com os resultados das difrações de raios X, esse alto percentual de SiO₂ frente ao de Al₂O₃ é coerente visto que foram identificados o quartzo, que é constituído de tetraedros de SiO₄²⁻ e, de caulinita e mica muscovita, que são filossilicatos di e trifórmicos, respectivamente, sendo o último tendo forte influência do teor de K₂O, visto que K⁺ é o cátion presente na estrutura da mica muscovita.

Logo, com base nessa relação, os três principais teores a serem analisados na Tabela 2 são: SiO₂, Al₂O₃ e K₂O. Os teores de SiO₂ são referentes ao quartzo, mica muscovita e caulinita; Al₂O₃ a mica muscovita e a caulinita e, K₂O apenas a mica

muscovita, lembrando-se que para a mica muscovita há uma maior proporção de SiO_2 frente ao de Al_2O_3 .

Segundo o diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentado por Callister e Rethwisch (2016), a obtenção única de mulita é dado para percentuais de Al_2O_3 frente a SiO_2 na faixa de aproximadamente 7:1, ou seja, 7 vezes mais Al_2O_3 que SiO_2 , logo, é esperado que quanto maior for o percentual de Al_2O_3 frente ao SiO_2 , mais mulita tenderá a ser formada durante a queima.

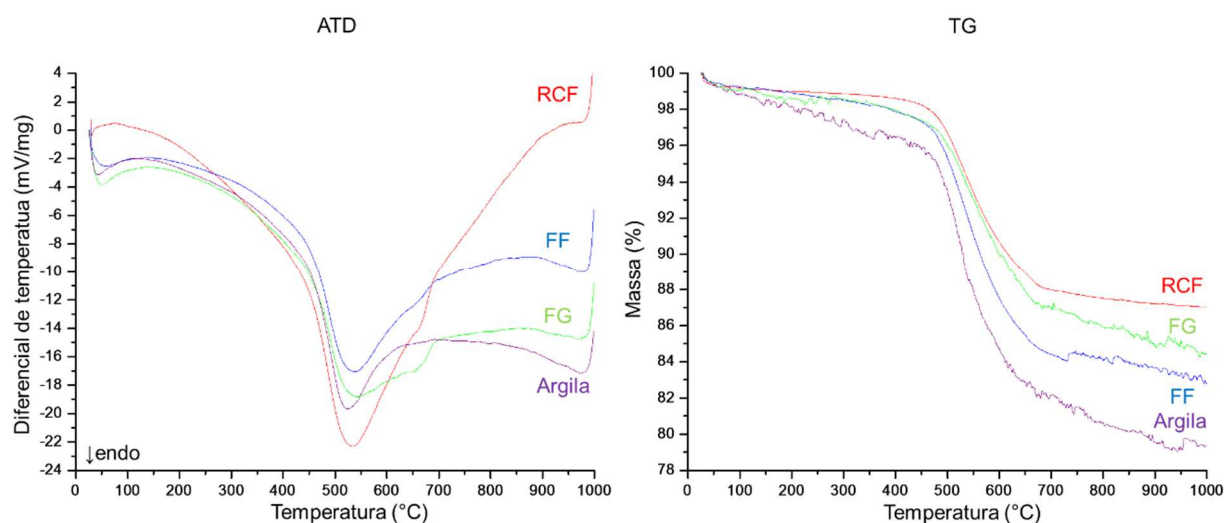
Analisando os resultados referentes ao RCF, observa-se que os teores de SiO_2 , Al_2O_3 são respectivamente 56,254% e 29,289%, ou seja, apresentando uma proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,92 e, teor de K_2O de 0,568%. Comparando-o com as frações hidrociclonadas, FF e FG, que apresentam proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,79 e 2,02 e, de K_2O de 0,440% (valor menor que o do RCF) e 0,652% (valor maior que o do RCF), respectivamente e, com base no pressuposto anteriormente, assim como nos resultados apresentados nos difratogramas, há uma forte evidência que o FF é uma fração do resíduo mais rico em caulinita enquanto que o FG é mais rico em mica muscovita e quartzo, sendo o RCF, que foi o material submetido a hidrociclonagem, um “intermediário” dos dois, ou seja, a hidrociclonagem foi eficiente por separar as diferentes frações do resíduo.

Observa-se a eficiência da hidrociclonagem ao analisar o FF com a argila caulínica. Nota-se que ambos os resultados são semelhantes, sendo ainda assim, o FF ainda menos “pura” quanto a caulinita do que a argila, pois apesar da proporção entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ser de 1,89 para a argila, contra 1,79, o teor de K_2O é bem menor, 0,199% se comparado com os 0,440% do FF.

4.1.3 Análise termogravimétrica e diferencial

A Figura 24 ilustra as análises térmica diferencial (ATD) (a) e termogravimetria (TG) (b) do RCF, FF, FG e da argila.

Figura 24: Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) do RCF, FF, FG e da argila



Fonte: Autor.

Analisando e comparando os resultados das quatro amostras (Figura 24) é possível observar que para todas, quatro eventos distintos ocorreram no intervalo de temperatura entre 25°C e 1000°C, destes apenas dois eventos apresentaram uma perda de massa.

O primeiro evento, situado entre 50 e 100°C, foi de natureza endotérmica, sendo referente a água livre ou adsorvida na superfície das partículas. A perda de massa observada é considerada natural, visto que o material tende a adquirir facilmente umidade. A perda de massa observada para as quatro amostras são de aproximadamente 1%.

O segundo evento, ocorrido entre 500 e 550°C, trata-se de um pico endotérmico referente a perda da água estrutural presente no argilomineral caulinítico, transformando a caulinita em metacaulinita. O evento correspondeu a maior perda de massa observada na TG. A reação endotérmica, assim como a perda de massa, foi maior para argila, com 13,89%, seguido da FF, 13,34%, RCF, 11,03% e, por fim, a FG, com 10,48%.

O terceiro evento trata-se de uma pequena inflexão, representado por uma reação endotérmica, observado entre 650 e 700°C para o RCF e a FF e FG, provavelmente relacionado a perda de água estrutural da mica muscovita, já que tal perda ocorre a temperaturas mais elevadas quando comparada à caulinita. Sua intensidade é maior para o FG, seguida do RCF, sendo basicamente imperceptível na

FF, ou seja, dos de maior para os de menor em teor de K_2O conforme foi observado no FRX (Tabela 3) e, que por sua vez, permite uma coerente justificativa quanto a sua não visualização na argila, já que a argila foi a que apresentou o menor teor de K_2O .

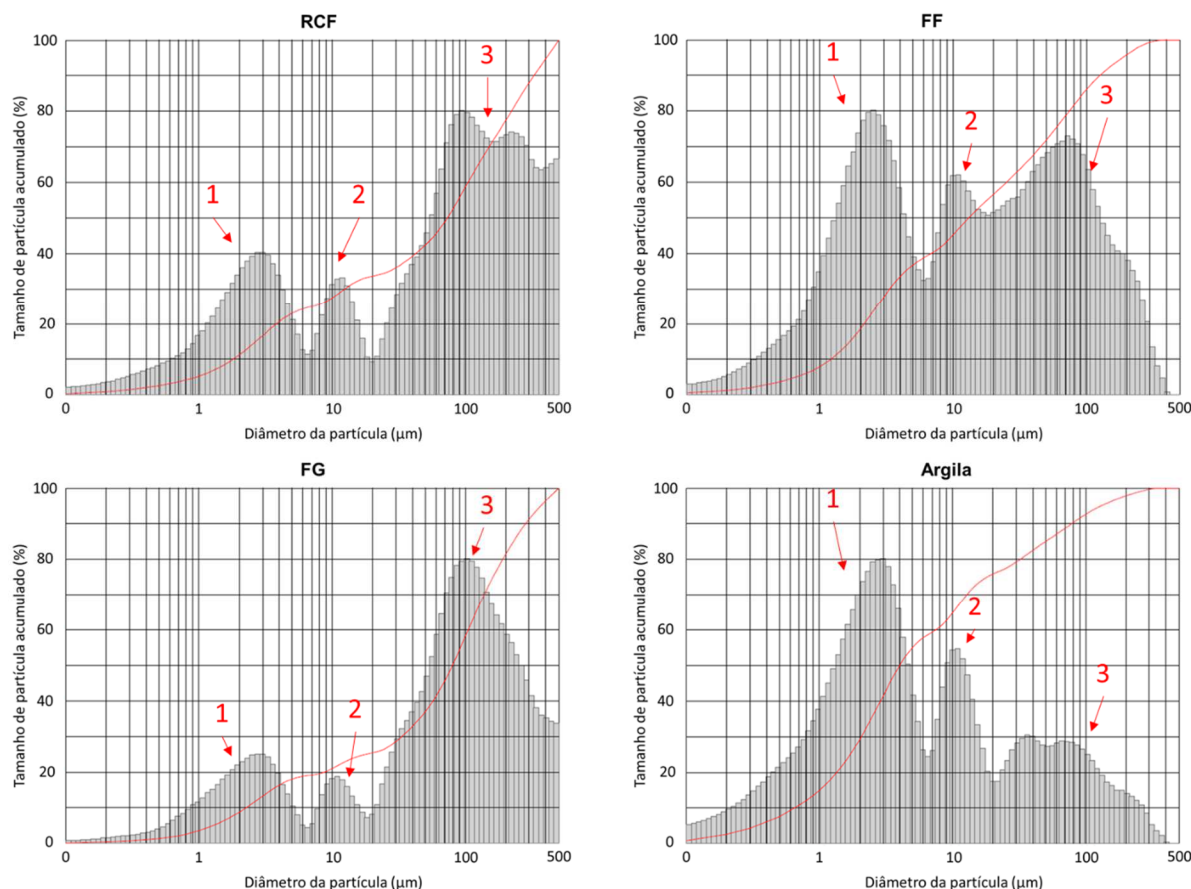
O quarto e último evento, iniciado em aproximadamente $900^{\circ}C$, foi relacionado a reação endotérmica que precede a reação exotérmica de formação de mulita primária. Basicamente uma reação referente a destruição da metacaulinita, formando espinélio e sílica amorfa. Como a reação exotérmica de mulita primária só ocorre a partir de $1000^{\circ}C$ e, devido a análise ser limitada a $1000^{\circ}C$ (limitação do equipamento utilizado), não é possível observar tal reação, no entanto, devido à ocorrência da reação precedente, acredita-se que seja formada mulita primária nas temperaturas de estudo. As reações são mais evidentes, em ordem decrescente para: a argila, FF, RCF e FG.

Quando comparado o quarto evento, verifica-se um comportamento contrário ao observado no terceiro evento. Nota-se que por apresentar mais caulinita, o quarto evento é maior para a argila, seguido da FF, RCF e FG.

4.1.4 Análise granulométrica a Laser

A Figura 25 ilustra os resultados da análise granulométrica a Laser para a argila, do resíduo do caulim fino e, das frações finas e grossas hidrociclonadas.

Figura 25: Análise granulométrica a Laser do RCF, FF, FG e da argila.



Fonte: Autor.

Observa-se que todas as amostras apresentaram uma distribuição polimodal com três regiões de concentração de partículas, indicados pelas numerações 1, 2 e 3. As três regiões provavelmente estão relacionadas com os três componentes mineralógicos identificados nos difratogramas apresentados anteriormente e, que por sua vez, apresentam tamanho de partículas distintos, sendo da menor para a maior, a caulinita, mica muscovita e o quartzo.

Nota-se que para o RCF e FG, que foram os que apresentaram o menor quantidade de caulinita, a região 1 possui uma área bem menor quando comparada a da argila e da FF. Situação oposta é observada para a região 3, que apresenta uma área bem maior para o RCF e FG. Essa análise permite afirmar que a região 1 provavelmente está mais relacionado a caulinita, enquanto que a região 3, ao quartzo. Tal afirmação é confirmada também pelas análises dos resultados da análise química (Tabela 3), uma vez que a maior proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para o FG e RCF, indicam a maior quantidade de quartzo que, por sua vez, é proporcional com uma maior área

da região 3, assim como, a menor proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a argila e FF, que pela maior quantidade de caulinita, apresenta uma região 1 maior.

A região 2, mostra-se como uma região intermediária. Sua coincidente diminuição ou aumento junto a região 1, se deve ao fato de que como o argilomineral caulínítico possui predominância de partículas menores, podendo haver a formação de aglomerados. A presença da mica, apesar da pequena quantidade, está mais presente nas regiões 2 e, principalmente, na região 3, mas, com menor influência que o quartzo.

A argila, por sua vez, mostra uma semelhança nos picos das regiões 1 e 2, com áreas semelhantes aos da FF, no entanto, a região 3 apresenta uma menor área, exatamente devido ao menor teor de quartzo presente.

A análise granulométrica pode ser avaliada também pelas frações de partículas, onde segundo a ABNT 6502, são classificadas como frações que de maneira geral e simplificada são: argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$), silte ($\varnothing$ entre 2 e $50 \mu\text{m}$) e areia ($\varnothing > 50 \mu\text{m}$). A Tabela 4 contém o percentual aproximado de partículas por fração do RCF, FF, FG e da argila.

Tabela 4: Faixa por tamanho de partículas segundo a ABNT 6502.

Parâmetros analisados	RCF	FF	FG	Argila
D10 (μm)	1,80	1,20	2,25	0,65
D50 (μm)	72,86	13,05	79,58	3,99
D90 (μm)	325,60	126,10	281,73	78,02
D médio (μm)	116,80	42,69	111,82	24,75
Faixa de tamanho de partículas segundo a ABNT 6502				
F. Argila (%)* < $2 \mu\text{m}$	12	19	9	30
F. Silte (%)* 2 – $50 \mu\text{m}$	31	53	28	55
F. Areia (%)* > $50 \mu\text{m}$	57	28	63	15

*Valores aproximados.

Fonte: Autor.

Observa-se que a fração argila é maior para a argila (30%) e FF (19%), do que para o FG (9%) e RCF (12%). Em situação oposta, a fração areia apresenta-se menor para a argila (15%) e FF (28%) e, maior para o FG (63%) e RCF (57%). Comparando com a análise anterior, as frações argila e areia, de forma aproximada, coincidem respectivamente com as regiões 1 e 3.

A fração silte, apresenta-se como um intermediário, sendo menor para a FG (28%), RCF (31%) e maiores para a argila (55%) e a FF (53%).

Os tamanhos das partículas referentes ao D10, D50 e D90, assim como a média também estão presentes na Tabela 3, nota-se que em relação ao RCF, FF e FG, a FF foi a que apresentou o menor D10, 1,20 μm , seguido da RCF com 1,80 μm e a FGF com 2,25 μm . O D50 apresentou-se na mesma sequência com 13,05 μm , 72,86 μm e 79,58 μm , para o RCF, FF e FG respectivamente, no entanto a mesma sequência não foi observada para a D90, onde o RCF apresentou-se com 325,60 μm , maior que a FG, 281,73 μm , e que a FF, com 126,10 μm . O diâmetro médio das partículas (D médio) foi maior para o RCF, seguido da FF, FG com 116,80 μm , 111,82 μm e 42,69 μm , respectivamente.

A argila apresentou os D10, D50, D90 e D médio de 0,65 μm , 3,99 μm , 78,02 μm e 24,75 μm , respectivamente. Observa-se que os quatro tamanhos são menores que os do RCF, FF e FG, podendo ser justificado pela maior “pureza” da argila frente ao resíduo, já que é o produto que foi beneficiado. Sua similaridade com a FF é bastante evidente, apesar de apresentar menores tamanho de partículas de D10, D50, D90 e D médio, podendo ser justificada pela maior fração argila que a argila apresenta 30% contra 19% da FF.

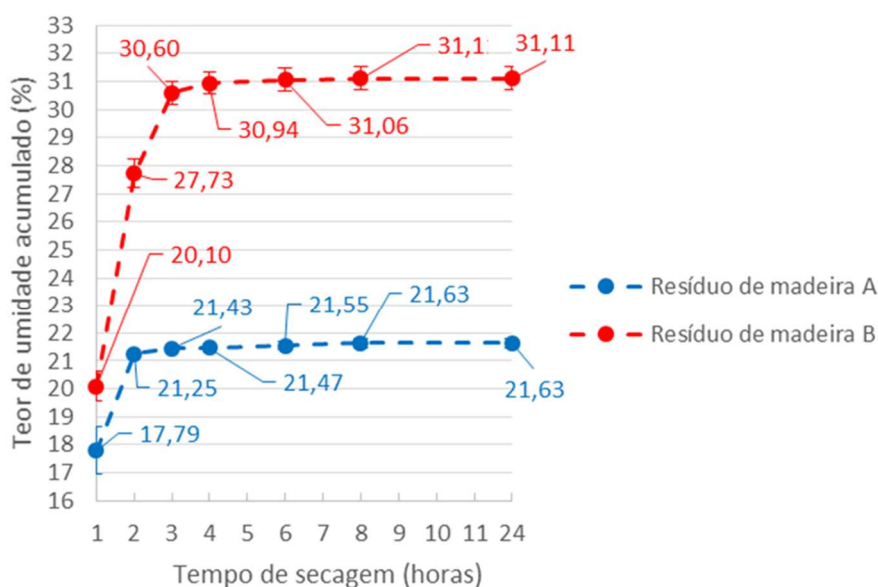
A granulometria mostra como de forte auxílio na comprovação da eficiência da hidrociclonagem em separar o RCF em duas frações (FF e FG) por faixas de tamanho de partículas distintos, já que a FG apresentou uma granulometria mais grosseira que a RCF e a FF menos que a RCF, além do fato que a FF apresentou-se com parâmetros muito próxima a argila.

4.2 TESTES COM O RESÍDUO DE MADEIRA

4.2.1 Definição do tempo de secagem

A Figura 26 ilustra o gráfico do teor de umidade acumulada em função do tempo de secagem para os resíduos de madeira A e B.

Figura 26: Gráfico do teor de umidade acumulada em função do tempo de secagem.



Fonte: Autor.

Os resultados ilustrados nos gráficos da Figura 29, indicam que o resíduo de madeira B foi o que apresentou o maior teor de umidade, ou seja, água adsorvida, chegando a 31,1%, enquanto que o resíduo de madeira A apresentou 21,6%, ou seja, 9,5% a menos. Apesar da menor umidade do resíduo de madeira A em relação ao B, a umidade é considerada muito elevada, justificando assim a secagem prévia do material para posterior peneiramento. A maior umidade do resíduo de madeira B pode ser justificado não apenas pela umidade do local coletado, mas sim pelo seu aspecto mais fino comparado ao resíduo de madeira A, fazendo com que facilmente, devida a maior área superfície, absorva mais água.

Com relação ao tempo de secagem, por apresentar uma menor umidade, é justificável que o resíduo de madeira A esteja seco em quase 2h, enquanto que o resíduo de madeira B é necessário quase 4h. Mesmo se as umidades fosse próximas,

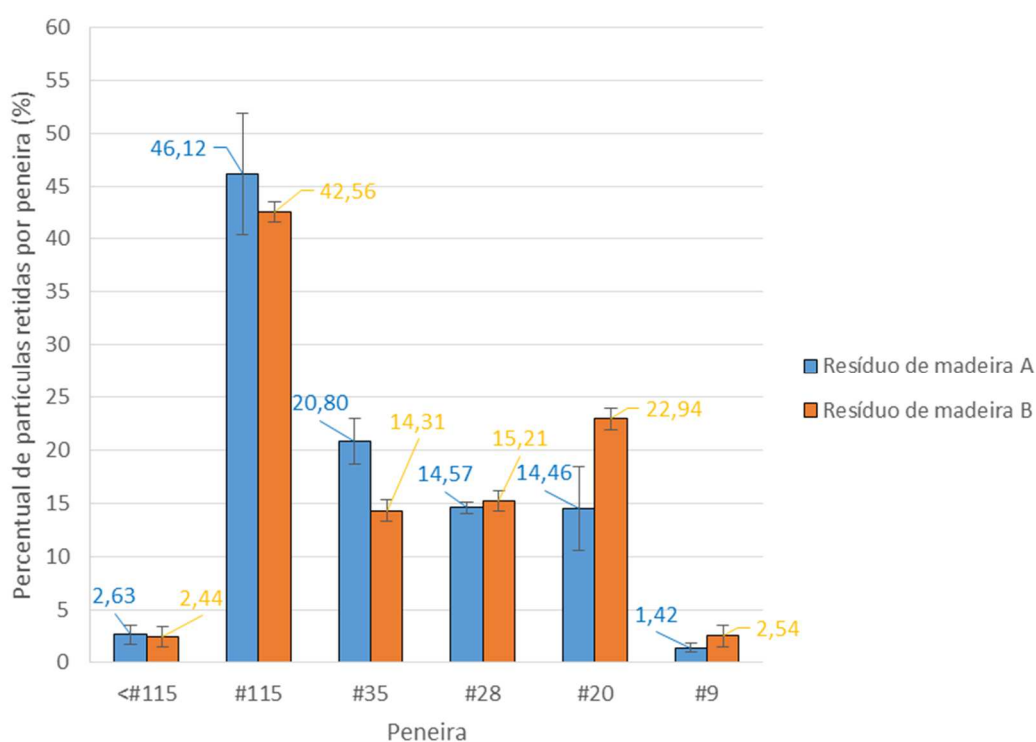
o resíduo de madeira B tenderia a demorar mais para secar que o resíduo de madeira A, já que por apresentar um aspecto mais fino do pó, a eliminação da água é mais lenta. Situação semelhante é observada quando compara-se a secagem de uma argila e o quartzo, quando a argila tende a demorar mais, por exemplo, pela maior área superficial.

Ambos os resultados mostram que não se faz necessário uma secagem de 110°C durante 24h como é realizado para as matérias-primas cerâmicas antes do peneiramento, mas sim, devido ao resíduo de madeira B, conforme resultado ilustrado na Figura e pela padronização da secagem de ambos os resíduos, de cerca de 4 horas.

4.2.2 Análise granulométrica por peneiramento

A Figura 27 contém os resultados da granulometria por peneiramento dos resíduos de madeira A e B expressos na forma de um gráfico em barras da fração retida em cada peneira.

Figura 27: Gráfico do percentual de partículas retidas por peneira dos resíduos de madeira A e B.



Fonte: Autor.

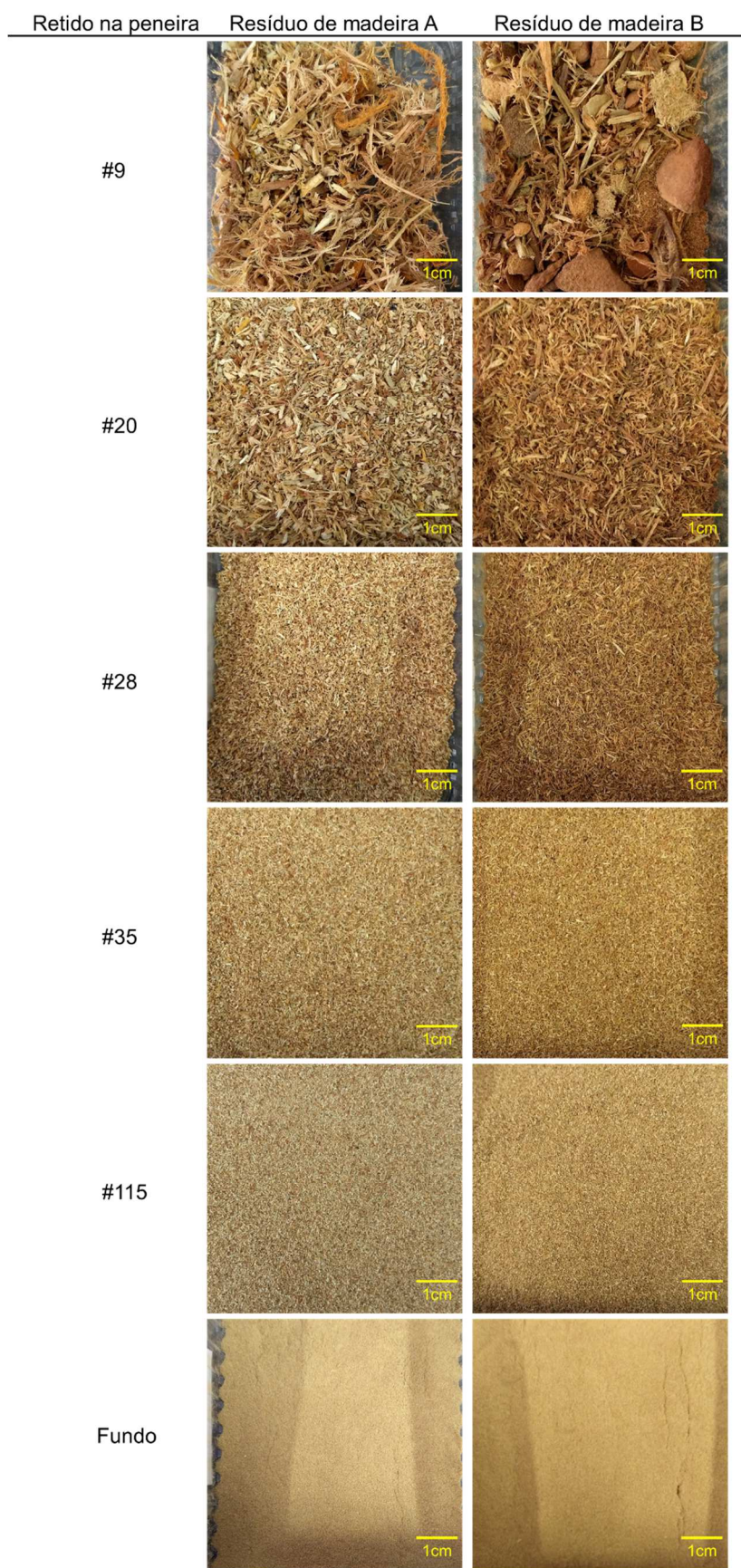
Observa-se que para ambos os resíduos de madeira, a faixa de peneira que conteve a maior quantidade do resíduo foi o passante na malha #35 e retido na #115, ou seja, a maior parte das partículas, cerca de 46,12% para o resíduo de madeira A e 42,56% para o resíduo de madeira B, encontra-se entre 0,125 mm (#115) e 0,425 mm (#35).

O aspecto da curva granulométrica é de certa forma monomodal, semelhante para ambos os resíduos, sendo o que difere de um para o outro é o percentual das partículas retidas entre as peneiras #35 e #20. Nota-se que, para o resíduo de madeira B, para a faixa entre #35 e #20, a maior parte das partículas, cerca de 22,94% se encontram entre as passantes da peneira #9 e retido na #20, ou seja, entre 2 mm e 0,85 mm, no entanto, não difere muito dos percentuais retidas nas outras peneiras. Já para o resíduo de madeira A, a maior parte das partículas, cerca de 20,80% se encontram retidas na faixa do passante #28 e retida #35, ou seja, entre 0,6 mm e 0,425 mm, percentual não tão superior as demais faixas, assim como observado para o resíduo de madeira B.

Apesar de ambos os resíduos apresentam os mesmos aspectos granulométricos, o que faz de um resíduo de madeira diferente do outro não é apenas a sua quantidade de retido em peneira específica, mas sim o aspecto do resíduo retido por peneira.

Detalhes na Figura 28, mostram a diferença entre os resíduos de madeira A e B em cada peneira específica. O resíduo de madeira, apesar de ser proveniente da serragem da madeira, ele apresenta uma estrutura fibrosa. Observando o aspecto do resíduo de madeira A, nota-se que há uma mudança drástica no aspecto da madeira principalmente quando se avalia a relação de comprimento/largura, de grandes partículas (retidos na peneira #9), passando por fibras mais grosseiras (retido nas peneiras #20) a fibras menos grosseiras (retido nas peneiras <#20).

Figura 28: Aspecto do resíduo de madeira A (a) e B (b) retido nas peneiras.



Fonte: Autor.

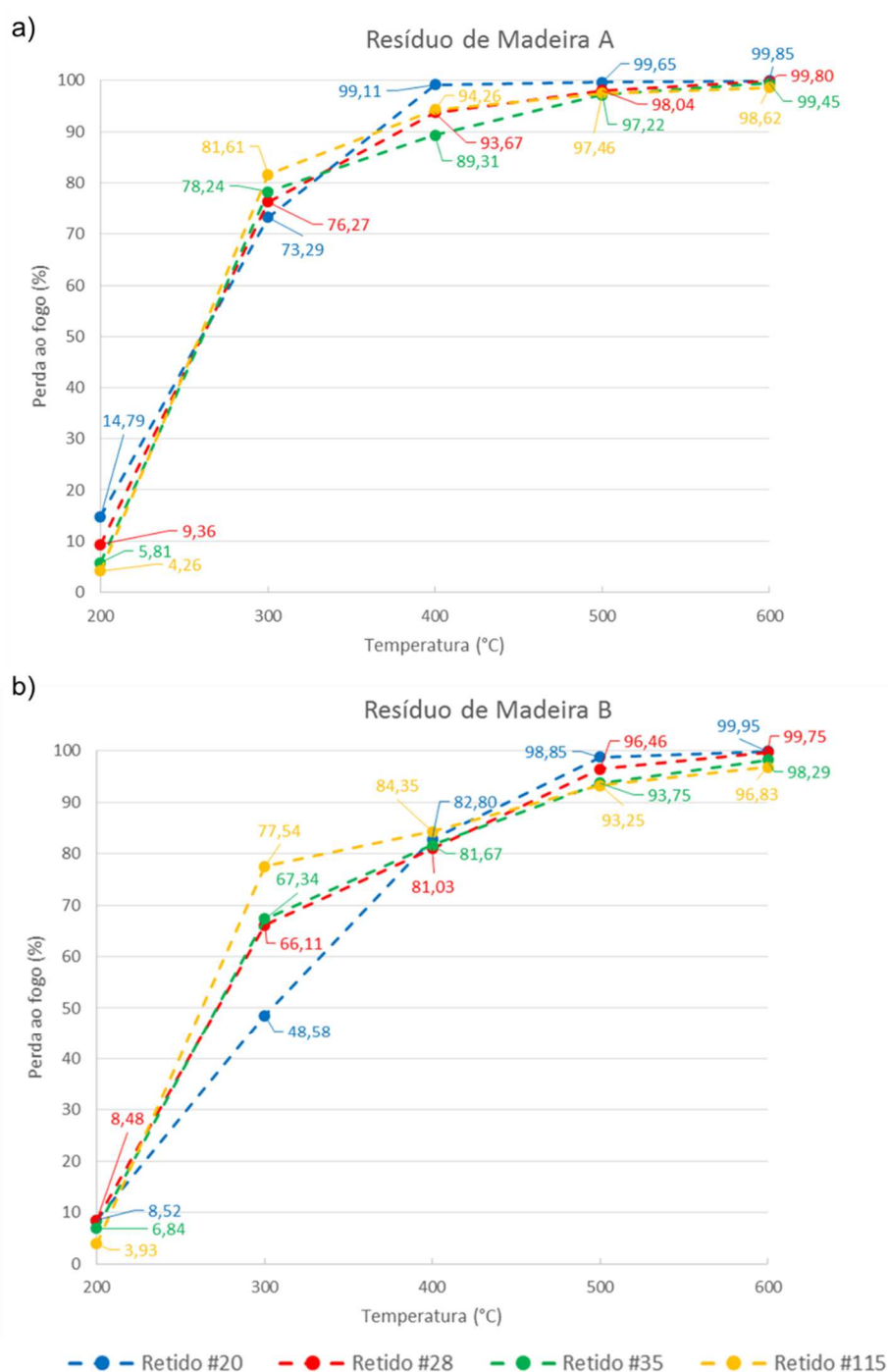
Diferentemente do resíduo de madeira A, o resíduo de madeira B tem características de fibras ainda mais curtas, apresentando um aspecto quase de um pó. A forma fibrosa foi a responsável pelo maior desvio padrão observado para o resíduo de madeira A, pois como o mesmo é mais fibroso do que o resíduo de madeira B, pode facilmente ficar retido em uma peneira de malha mais aberta ou fechada, se a interação fibra/malha for comprimento ou espessura, respectivamente.

Logo, dentre as faixas de peneira, para a obtenção de membranas porosas, as faixas de partículas (ou fibras) passante da peneira #9 e retido na #115 são as que podem ser consideradas as mais interessantes, seja pela quantidade ou pelo aspecto das partículas do resíduo, visto que a estrutura fibrosa é bastante interessante na obtenção de poros interconectados.

4.2.3 Determinação da perda ao fogo

A Figura 29 ilustra o gráfico da perda ao fogo em função da temperatura para as frações dos resíduos de madeira A e B retidos nas peneiras #20, #28, #35 e #115.

Figura 29: Gráfico da perda ao fogo em função da temperatura para as frações dos resíduos de madeira A (a) e B (b) retidos nas peneiras #20, #28, #35 e #115.



Fonte: Autor.

Conforme observado na Figura 29, a perda ao fogo de ambos os resíduos de madeira chegam a valores próximos a 100% em 600°C independentemente da fração do resíduo retido em peneira específica utilizado. Dois comportamentos distintos na curva de perda ao fogo são também observadas: uma entre 200°C e 300°C com uma perda ao fogo abrupta e outra entre 300°C e 600°C de maneira mais branda.

A perda ao fogo mais abrupta, se deve ao fato por ser uma faixa de temperatura muito comum para o processo de pirólise de matérias orgânicas, nesse caso, o resíduo de madeira. A maneira branda conforme temperaturas acima de 300°C, deve-se ao resto ou fim da pirólise.

Nota-se que para o resíduo de madeira A (Figura 29a), a perda ao fogo entre 200°C e 300°C é maior quando comprado ao resíduo de madeira B (Figura 29b), assim como é maior entre 300°C e 600°C para o resíduo de madeira B frente a resíduo de madeira A. Isso, por sua vez, indica que o resíduo de madeira B apresenta, embora não muito, uma menor perda ao fogo do que a A.

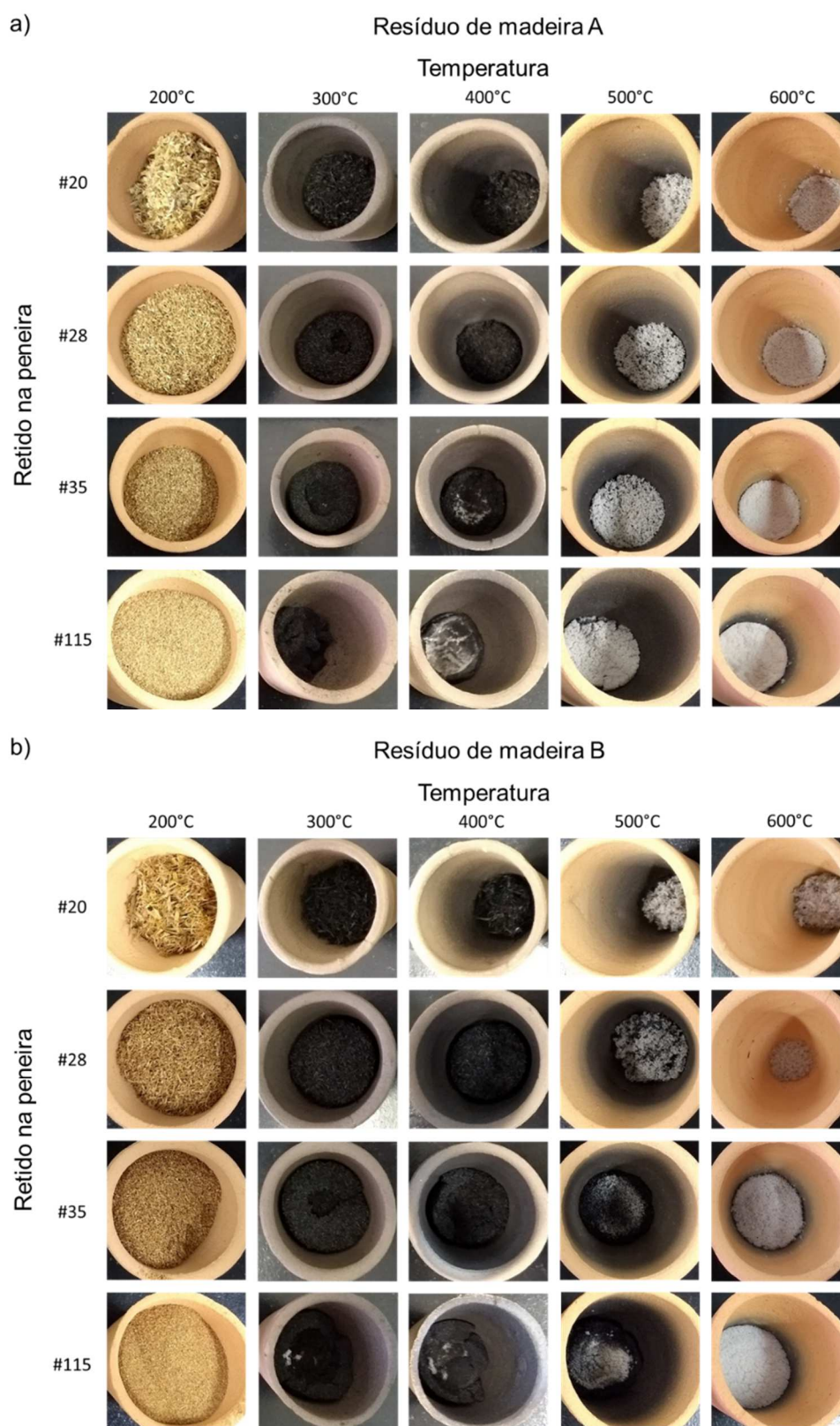
O uso do resíduo retido em peneira específica apresentou também influência na perda ao fogo. As frações retidas em peneira #115, conferiram uma maior perda ao fogo entre 200°C e 300°C e, uma menor entre 300°C e 600°C. O inverso ocorreu gradualmente com a peneira de #35, passando a #28 e chegando ao máximo na #20, mostrando portanto, que quanto maior o tamanho das fibras da madeira, o processo de pirólise necessita de temperaturas mais elevadas. A grande distinção observada entre os resíduos de madeira A e B ocorreu na temperatura de 300°C. Nessa temperatura, verificou-se que a perda ao fogo das frações retidas em peneira específica é bem longe uma das outras para o resíduo de madeira B, variando aproximadamente 28,9%, enquanto que o resíduo de madeira A, 8,3%, ou seja, bem próximos.

Do ponto de vista da formação de poros interconectados, ao analisar as curvas de ambos os resíduos de madeira, individualmente e comparativamente, verifica-se que a perda ao fogo utilizando peneiras mais grossas, oferecem uma perda ao fogo mais gradativa entre todo o intervalo de perda ao fogo estudado, sendo assim o resíduo de madeira B o mais interessante. No entanto, o aspecto da fibra da madeira e o volume de cinza residual de sua pirólise, apesar de ser leve, também pode influenciar na formação dos poros interconectados. O tamanho da fibra é importante

também na formação do poro interconectado já que se muito pequeno, durante a sinterização, pode ser fechado, logo, faz-se necessário um tamanho intermediário.

Na Figura 30, está ilustrado um catálogo da evolução da perda ao fogo dos resíduos de madeira A (Figura 30a) e B (Figura 30b), onde é possível observar o aspecto e volume da cinza gerada na temperatura analisada.

Figura 30: Catálogo da evolução da perda ao fogo dos resíduos de madeira A (a) e B (b).



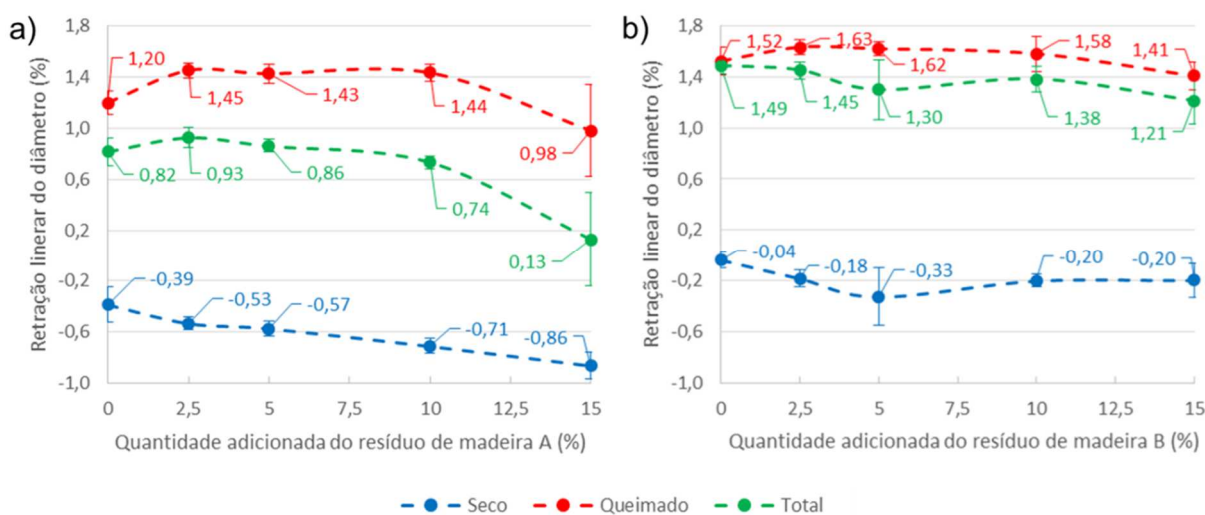
Fonte: Autor.

Nota-se que em ambos os resíduos, o volume de cinza gerado a 600°C é muito pequeno para retidos em peneira #28. O resíduo retido na #28, mostra-se bem interessante pois além de apresentar um aspecto de fibra, conforme visualizada a 200°C, ele apresenta também um comportamento de perda ao fogo bem próximo ao da #20, assim como, o menor volume de cinza gerado a 600°C. O resíduo de madeira A #28, por apresentar fibras maiores frente ao resíduo de madeira B #28, esse último apresentando quase como um pó, portanto, o A #28 mostra-se como um candidato interessante para a obtenção de poros interconectados cilíndricos.

4.2.4 Definição do percentual do resíduo de madeira para as formulações

A Figura 31 ilustra os resultados de retração linear do diâmetro e da espessura dos corpos de prova obtidos a partir da formulação padrão com a adição de até 15% do resíduo de madeira A passante na #20 e retido na #28.

Figura 31: Retração linear do diâmetro para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b).



Fonte: Autor.

Analisando os resultados da retração linear do diâmetro, é possível observar que durante a secagem, os corpos de prova, sem a adição do resíduo de madeira a formulação, apresentaram um comportamento expansível durante a secagem, sendo de 0,39% e 0,04% para o resíduo A e B, respectivamente. A expansão é facilmente

explicada pelo fato de que como a formulação contém componentes que apresentam argilominerais, segundo Fonseca (2000), uma expansão de entre 0,25% e 0,5% é bastante comum de ocorrer em produtos contendo argila e que são submetidos a conformação por prensagem. Verifica-se que a expansão na secagem do diâmetro aumenta um pouco com o aumento da quantidade de resíduo de madeira adicionada. Para o resíduo de madeira A (Figura 31a), a expansão foi de maneira crescente com o aumento da quantidade de resíduo de madeira adicionado, passando de 0,53% com a 2,5% de adição para 0,86% para 15% de adição, sendo esse último o máximo valor observado. Já para o resíduo de madeira B (Figura 31b), a expansão foi menor que o resíduo de madeira A, passando de 0,18% a 2,5% de adição, sendo esse o valor máximo observado, para 0,20% a 15% de adição. Como a expansão é pequena e a uma interpolação entre os seus desvios padrões, pode-se afirmar que a expansão não é significativa.

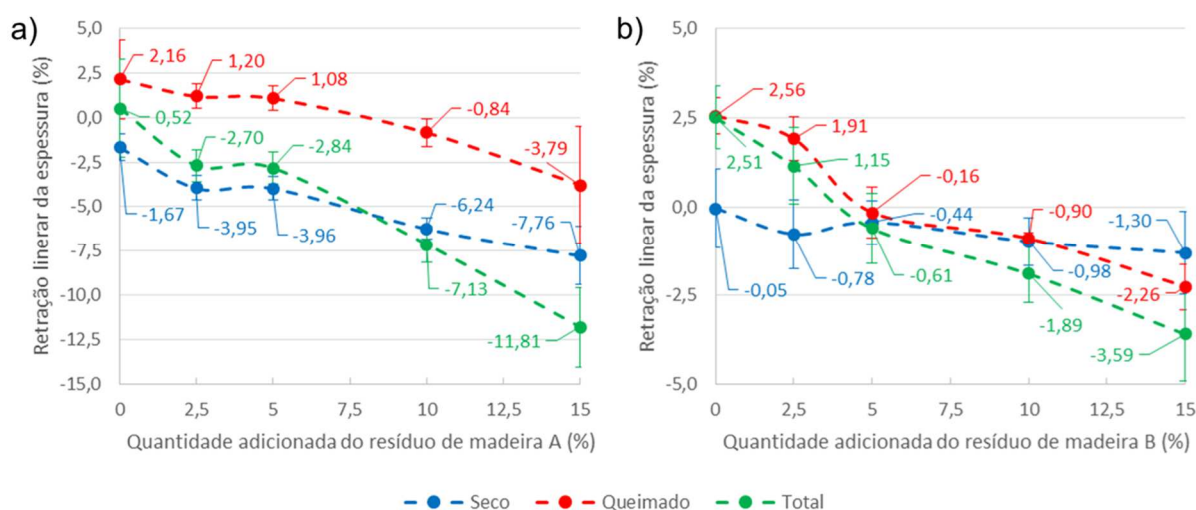
Os valores de retração de secagem do diâmetro, nesse caso, a expansão observada, são ínfimos quando comparados com a retração obtida após a queima. Vê-se que após a queima, ao contrário da secagem, retração ocorreu, sem a adição do resíduo de madeira, sendo 1,20% e 1,52% para o resíduo A e B respectivamente. Na Figura 31a, com a adição do resíduo de madeira A, a retração após queima ocorreu para até 10% de adição, sendo de apenas 1,45% ou 0,25% a mais que sem a sua adição. A 15% de adição, o corpo de prova sofre em média uma maior expansão, diminuindo a retração para 0,98%. Para a Figura 31b, a adição do resíduo de madeira B conferiu um aumento da retração para 1,62% até 5% de adição. Acima de 5%, observa-se um comportamento expansível, passando de 1,58% a 1,41% com 10% e 15% de adição respectivamente.

No total, os corpos de prova com a adição do resíduo de madeira A promove uma menor retração do diâmetro que a formulação B. Apesar da expansão observada, no total ou seja, levando em consideração a secagem e queima, os corpos de prova sofrem retrações.

Comparando com os resultados da retração do diâmetro (Figura 31), verifica-se que a retração da espessura (Figura 32), seja na secagem ou após queima, é bem mais expressiva do que o observado para o diâmetro. Analisando as curvas referentes a secagem (seco), verifica-se que sem o resíduo de madeira, a retração foi de 1,67% e 0,05% para as amostras com o resíduo A e B, respectivamente. O mesmo

comportamento expansivo com o aumento da quantidade de resíduo de madeira acionada é observada, no entanto, com percentuais maiores e de maneira crescente em expansão de 3,95 a 7,76 com 2,5% e 15% de adição do resíduo de madeira A e, de 0,78% a 1,30% com 2,5% e 15% de adição do resíduo de madeira B.

Figura 32: Retração linear da espessura para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b).



Fonte: Autor.

Analisando após a queima, sem a adição do resíduo de madeira, a retração da espessura apresenta-se em percentuais maiores que o do diâmetro, 2,16% (Figura 32a) e 2,56% (Figura 32b). Embora uma diferença pequena, a maior retração observada para a espessura que o diâmetro deve-se a ação da força da gravidade sobre o corpo de prova, que atua de maneira contrária a expansão, já que foram queimados na horizontal.

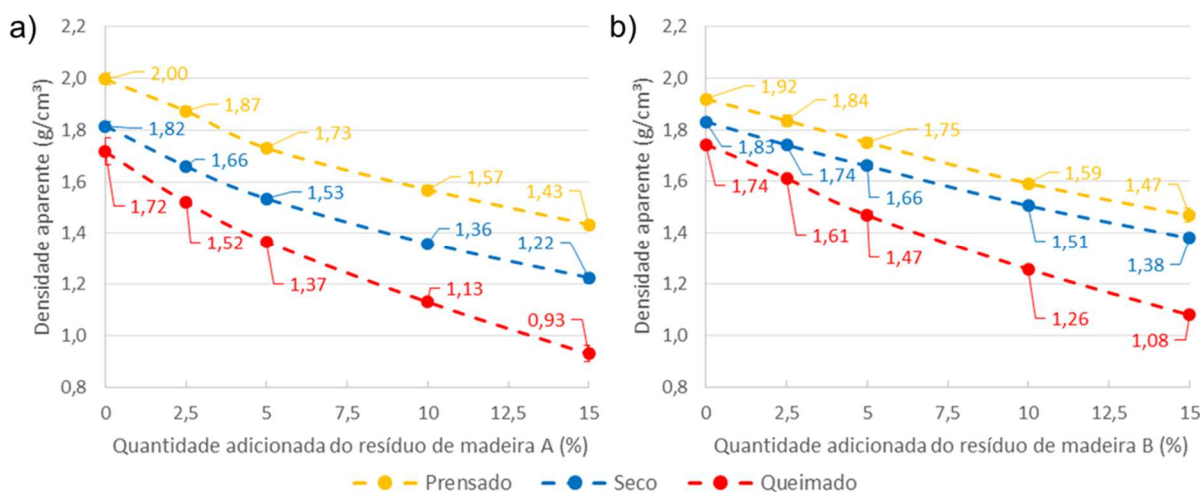
Verifica-se que a adição do resíduo de madeira conforme é aumentada, mostra-se com um caráter fortemente expansível fazendo com que a espessura do corpo de prova, com adições próximas ou maiores que 5% para ambos os resíduos de madeira A e B, não retrai na queima e, sim, apenas expande, chegando a uma expansão máxima de 3,79% (resíduo de madeira A) e 2,26% (resíduo de madeira B) a 15% de adição.

A diferença de comportamentos entre os resultados para o diâmetro e espessura podem ser justificadas pelo fato de que como a conformação dos corpos

de prova foram realizados por meio da prensagem uniaxial, a compactação do material se deu pela espessura, logo, a uma forte compactação das partículas, fazendo com que a retração seja mais expressiva nesse sentido. No entanto, quando se adiciona o resíduo de madeira, pelo fato da madeira ser leve e volumosa (baixa densidade relativa), sendo facilmente compactável quando comprimida e consequentemente expansível quando retirada a carga, é natural que haja uma expansão um pouco mais elevada conforme aumenta a quantidade do resíduo de madeira adicionada na formulação. Tal afirmação justifica o observado na secagem, mas para a queima, além do comentado, a expansão bem expressiva que ocorre com a adição e incremento do resíduo de madeira na formulação, deve-se a reação de pirólise, transformando basicamente todo o resíduo de madeira em fase gasosa, sendo bem mais expressiva na espessura, pelo fato de ter sido a que mais sofreu influência da pressão de compactação de 25 MPa, tornando mais compactado nesse sentido e, assim, dificultando a eliminação da fase gasosa gerada, fazendo com que ocorresse de forma mais violenta, expandindo o corpo de prova e, chegando ao seu colapso, no caso do resíduo de madeira A, quando adicionado 15% em peso.

A densidade aparente (Figura 33) apresenta-se com comportamento linear, de maneira descendente conforme aumenta a quantidade do resíduo de madeira adicionada. A densidade diminui conforme as etapas do processamento, no caso do resíduo A, passando de 2,00 g/cm³ a 1,43 g/cm³ quando prensado, 1,82 g/cm³ a 1,22 g/cm³ quando seco e de 1,72 g/cm³ a 0,93 g/cm³ após queima, com 0% até 15% de adição do resíduo de madeira A, respectivamente. Já para o resíduo de madeira B, no caso a Figura 38b, a densidade passa de 1,92 g/cm³ a 1,47 g/cm³ quando prensado, 1,83 g/cm³ a 1,38 g/cm³ quando seco e 1,74 g/cm³ a 1,08 g/cm³ quando queimado, com a adição de 0% até 15% do resíduo, respectivamente.

Figura 33: Densidade aparente para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b).



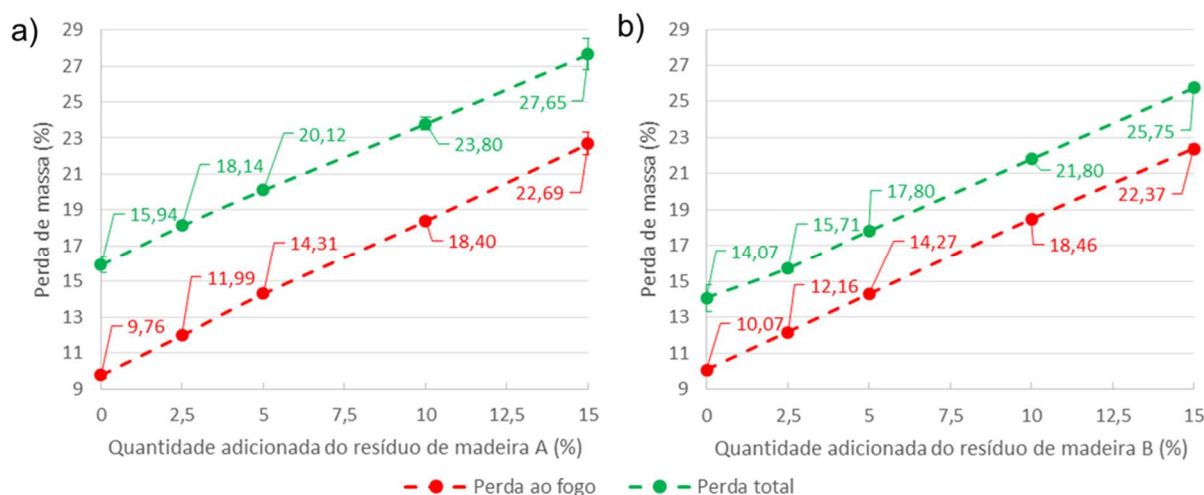
Fonte: Autor.

A densidade decai com aumento da adição do resíduo de madeira devido a leveza de ambos os resíduos de madeira e também, para o caso da queima, pela formação de poros que fazem com que a curva seja um pouco mais acentuada. Já com relação as etapas de processamento, a densidade na prensagem é maior devido a água presente, diminuindo para a secagem devido a sua eliminação e, diminuindo ainda mais após queima devido a eliminação do resíduo de madeira presente e formação de poros, como já comentado.

Verifica-se que o resíduo de madeira A apresenta uma menor densidade frente ao resíduo de madeira B, no entanto, os valores são bem próximos.

A perda ao fogo está ilustrada na Figura 34. Observa-se que após a queima, a perda ao fogo, sem a adição do resíduo de madeira, apresenta-se com percentuais de 9,76% (Figura 34a) e 10,07% (Figura 34b), considerados próximos. Nota-se que para ambos os resíduos de madeira, o aumento da quantidade de resíduo de madeira adicionado a formulação, aumenta a perda fogo, no entanto, verifica-se que ocorre de maneira proporcional, ou seja, linear conforme aumenta a quantidade adicionada do resíduo. Para o resíduo de madeira A, a perda ao fogo aumenta para 11,99% a 2,5% de adição, chegando a um máximo de 22,69% a 15% de adição. Já para o resíduo de madeira B, aumenta de 12,16% a 22,37% com 2,5 e 15% de resíduo de madeira adicionado. De maneira comparativa, o resíduo de madeira A apresenta uma menor perda ao fogo que o resíduo de madeira B.

Figura 34: Perda ao fogo para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b).



Fonte: Autor.

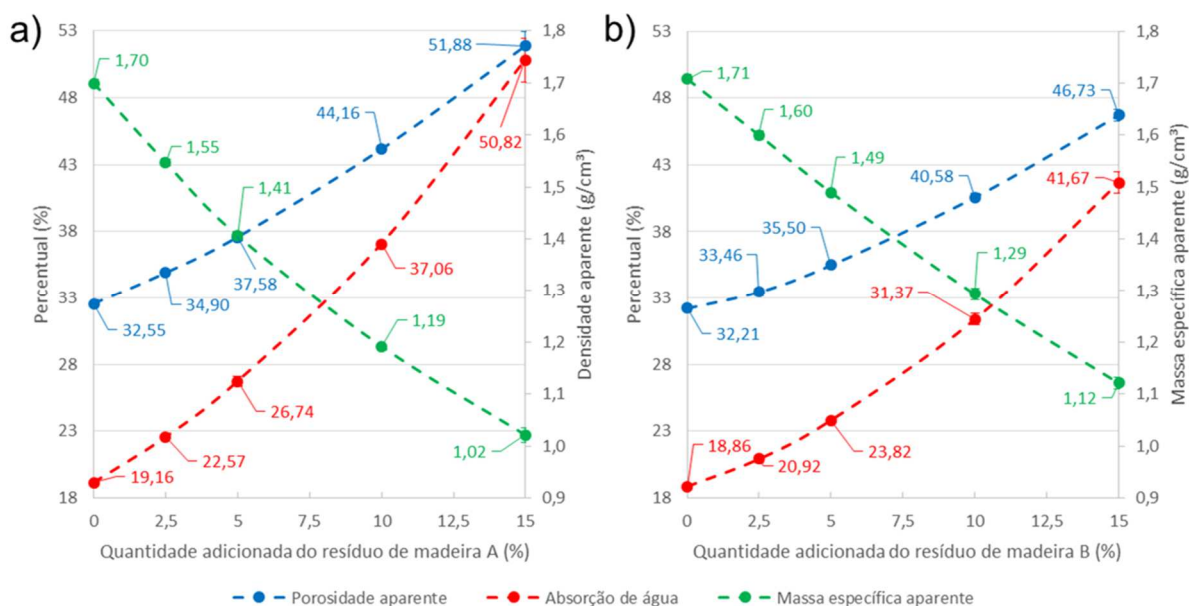
A curva total apresentada na Figura 34 foi utilizada apenas para verificação de que a quantidade de água utilizada para a conformação (umidade) se portou de maneira uniforme para todas as formulações (Variação entre a total e queimada). Nota-se que a umidade foi basicamente constante para todas os pontos, passando de 15,94% (sem resíduo) a 27,65% (com 15% do resíduo) para a Figura a e de 14,07% (sem resíduo) a 25,75% (com 15% do resíduo) para a Figura b.

Assim como foi para a densidade aparente, a perda ao fogo mostrou-se coerente, principalmente quando comparado com a densidade, pois a menor densidade obtida apresenta maior perda ao fogo e, assim vice-versa. A relação entre a densidade e perda ao fogo, apesar de muito próxima, mostra-se mais interessante para o uso do resíduo de madeira A, visto que apresenta maior perda ao fogo e menor densidade.

Os resultados do ensaio de Arquimedes estão ilustrados na Figura 35. Neles é possível observar que a porosidade aparente, que é de certa maneira análoga a quantidade de poros interconectados, aumenta conforme há um incremento do percentual do resíduo de madeira adicionado a formulação, passando de, no caso da Figura 35a, de 32,55% a 51,88% para sem e com a adição de 15% do resíduo de madeira A e, para a Figura 35b, de 33,46% a 46,73% para sem e com a adição de 15% do resíduo de madeira B. De forma similar, pelo aspecto da curva observada, aumento também ocorre, como é esperado, para a absorção de água, passando de

19,16% a 50,82% para sem e com a adição de 15% do resíduo de madeira A e, para o resíduo de madeira B, de 18,86% a 41,67% para sem e com a adição de 15%.

Figura 35: Porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente para a formulação padrão com adição de até 15% do resíduo de madeira A (a) e B (b).



Fonte: Autor.

Nota-se que tanto a porosidade aparente quanto a absorção de água comportam-se de forma crescente mas de maneira exponencial conforme aumenta a quantidade de resíduo de madeira adicionada. A adição do resíduo de madeira A possibilitou uma maior porosidade aparente e absorção que o uso resíduo de madeira B em todos os percentuais de adição estudados, no entanto, a aproximação da porosidade e absorção com 15% do resíduo de madeira A mostra-se intrigante podendo estar relacionado a uma possível fratura do corpo de prova.

Nota-se que, de maneira oposta, a massa específica aparente diminui com o aumento da quantidade de resíduo de madeira, passando de 1,70 g/cm³ a 1,02 g/cm³ para sem e com a adição de 15% do resíduo de madeira A e, de 1,71 g/cm³ a 1,12 g/cm³ para sem e com a adição de 15% do resíduo de madeira B. A redução na densidade aparente deve-se a quantidade de poros formados e aumenta quanto maior a perda ao fogo (maior quantidade de resíduo de madeira), tornando o material mais leve.

Quando comparados a porosidade aparente, absorção de água e a massa específica aparente, os resultados são bastante interessantes para a adição de 10% e 15% do resíduo de madeira, já que para membranas, um percentual próximo entre absorção de água e porosidade aparente e, densidades mais leves são importantes para a obtenção de altos fluxos permeados e maior leveza, respectivamente. No entanto, apesar dos excelentes valores obtidos nesses percentuais adicionados, deve-se analisar também a integridade da estrutura da membrana.

A Figura 36 apresenta as imagens dos corpos de prova com sem e com a adição de 2,5%, 5%, 10% e 15% do resíduo de madeira A e do B.

Figura 36: Aspectos dos corpos de prova para sem e com a adição de 2,5%, 5%, 10% e 15% do resíduo de madeira A e B.

Adição	Com resíduo de madeira A	Com resíduo de madeira B
0%		
2,5%		
5%		
10%		
15%		

Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 36 é possível observar que apesar da alta porosidade obtida com a adição de 10% e 15% do resíduo de madeira, tanto para o A e o B, as adições acima de 10%, demonstram corpos de prova de aspecto não íntegros,

desfragmentando apenas pelo toque com a mão, com deformações pirolásticas e, no caso da adição de 15% do resíduo de madeira A, conforme comentado anteriormente, com ruptura ao longo de sua extensão. O aspecto não integro como uma justificativa coerente para o comportamento exponencial observado para os resultados do ensaio de Arquimedes.

A inadequação do uso dos percentuais de resíduo de madeira acima de 10%, nesse caso, para o resíduo de madeira passante na #20 e retido na #28, se deve ao fato de duas hipóteses, sendo uma relacionada aos parâmetros de queima e as demais quanto as características do resíduo de madeira. A primeira hipótese, provavelmente, se deve ao fato de que os parâmetros de queima utilizados, mesmo com uma redução em 50% da taxa de aquecimento de 10°C/min para 5°C/min até 600°C, ainda assim, fizeram com que as reações de pirólise do resíduo de madeira, fossem ainda bem violentas, no entanto, apesar disso, o uso da taxa de 10°C entre 600°C e 1150°C, além da permanência de apenas 30 minutos na temperatura de 1150°C, conferiu um tempo de queima considerado curto, agravando a situação, já que as reações ocorridas do resíduo do caulim também ocorreram extremamente rápidas, de modo que o corpo de prova não conseguisse se adaptar as essas mudanças. A segunda hipótese, possivelmente se deve a questão do tamanho do resíduo retido, já que com a utilização do resíduo passante na #20 e retido na #28, como já comentado, o resíduo que apresenta-se como fibras, apesar de mais longas, são também um pouco mais largas, formando poros interconectados mais facilmente, devido ao tamanho, o poro gerado é maior, podendo comprometer a estrutura do corpo de prova mais facilmente, em adições mais altas do resíduo na formulação, do que os resíduos de madeira mais finos, obtidos em peneiras de malhas menores.

Apesar do uso de percentuais acima de 10% do resíduo de madeira passante na #20 e retido na #28 para a formulação padrão analisada ser um tanto que inviáveis, os resultados mostraram-se interessante para as adições do resíduo de madeira entre 2,5% e 5%. No entanto, pelo fato de que os corpos de prova com 2,5% do resíduo de madeira, foram as que apresentaram como de melhor aspectos visual e ao toque além de que, apesar de sofrer expansão, no total, retrai (fator que limitante para seu uso no equipamento de fluxo permeado) e, por fim, representa uma menor quantidade de resíduo utilizado e com propriedades como a porosidade e absorção um tanto

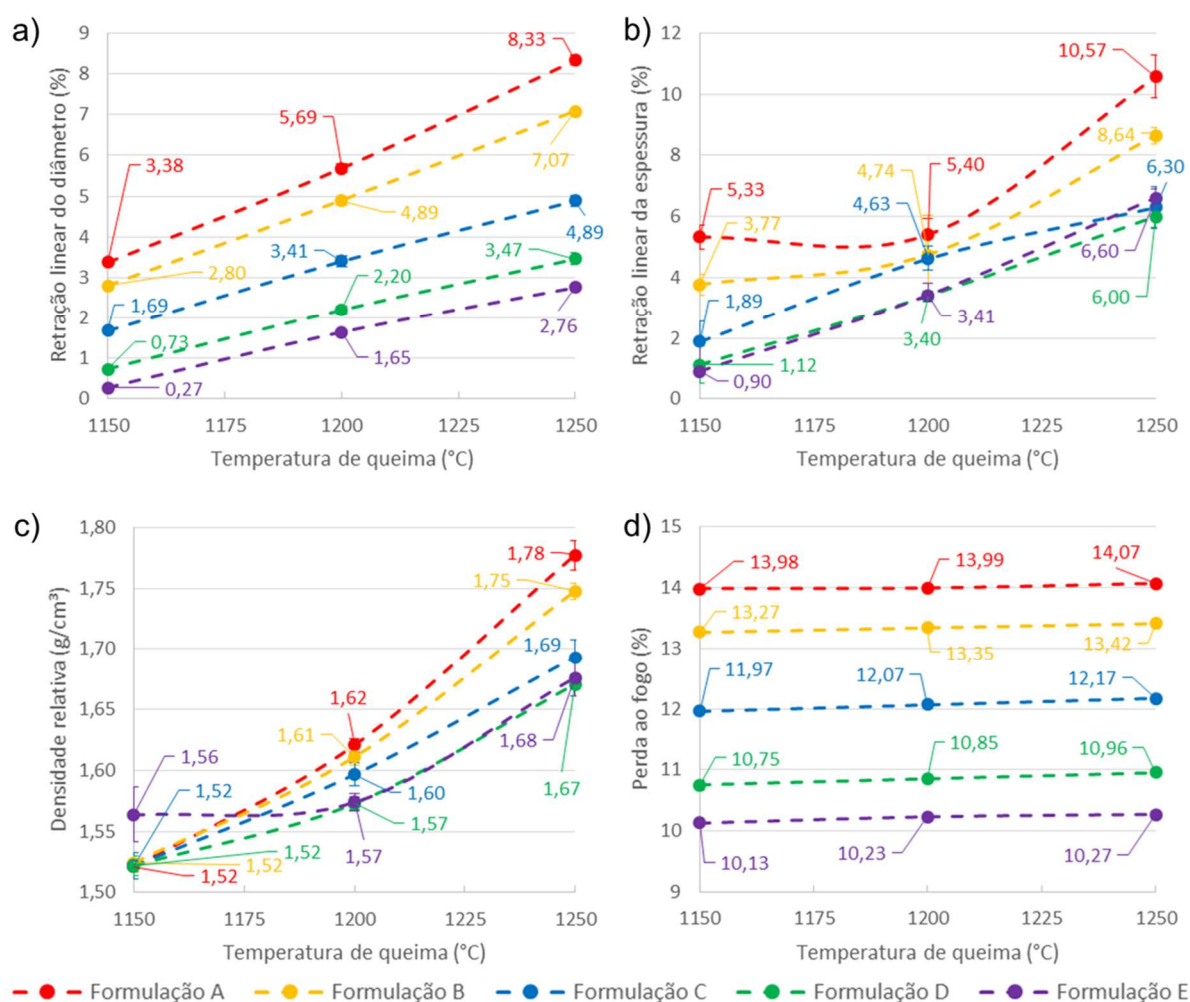
próximos aos de 5% de resíduo de madeira adicionado, a adição de 2,5% mostrou-se como a escolha mais ideal para as próximas etapas.

O uso do resíduo de madeira A #28 com um percentual de adição de 2,5% a formulação mostra-se como o mais interessante, pois apresentou maiores porosidade, absorção de água e menores densidades e retrações, em especial a da espessura, além do aspecto da fibra mais longas frente ao resíduo de madeira B, que apresenta-se como mais em pó, como já comentado nos tópicos anteriores.

4.3 OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

A Figura 37 apresenta os resultados da retração linear de queima para o diâmetro e espessura, perda ao fogo e, densidade para as membranas das cinco formulações estudadas com adição de 2,5% do resíduo de madeira A retido na #28 nas temperaturas de queima de 1150°C, 1200°C e 1250°C.

Figura 37: Retração linear do diâmetro (a) e da espessura (b), densidade relativa (c) e perda ao fogo (d).



Fonte: Autor.

Analisando os resultados da retração linear de queima para o diâmetro (Figura 37a), pode-se fazer duas observações.

A primeira é que o aumento da temperatura de queima de 1150°C até 1250°C, conferiu um aumento da retração dos corpos de prova, independentemente da formulação utilizada. Tal comportamento é bastante comum para os materiais cerâmicos como um todo, podendo ser justificado pelo fato de que em temperaturas de queima mais elevadas, há uma maior intensificação dos fenômenos de sinterização/densificação, que acabam por sua vez fazendo com que haja um aumento na retração. A presença da mica muscovita favorece o fenômeno, devido a formação de fase vítrea. A segunda observação é de que a retração sofreu bastante influência dependendo da formulação utilizada. Nota-se que independentemente da temperatura de queima, a formulação A foi a que apresentou os maiores valores de retração do diâmetro (3,38% a 1150°C, 5,69% a 1200°C e 8,33% a 1250°C), seguido da B, C, D e por último, a E que apresentou as menores retrações (0,27% a 1150°C, 1,65% a 1200°C e 2,76% a 1250°C), ou seja, analisando em termos da proporção entre FF e FG, a formulação que contém menos FG e mais FF (formulação A) é a que apresenta as maiores retrações, enquanto, que o seu oposto, que contém mais FG e menos FF (formulação E), é que apresenta menores retrações. A fração FG por conter maior quantidade de quartzo frente a FF, o quartzo, que é um mineral bastante conhecido por sua refratariedade mesmo a temperaturas elevadas, faz com que a retração seja menor, justificando o comportamento observado.

Comparando a retração linear de queima da espessura (Figura 37b) com a do diâmetro, é possível observar que para a espessura, ocorre o mesmo comportamento de aumento da retração com o aumento da temperatura de queima observado para o diâmetro, no entanto, verifica-se que sua retração são maiores. A mesma observação quanto a formulação utilizada ocorreu, sendo a formulação A foi a que apresentou as maiores retrações (5,33% a 1150°C, 5,40% a 1200°C e 10,57% a 1250°C) e a formulação E, as menores (0,90% a 1150°C, 3,41% a 1200°C e 6,60% a 1250°C).

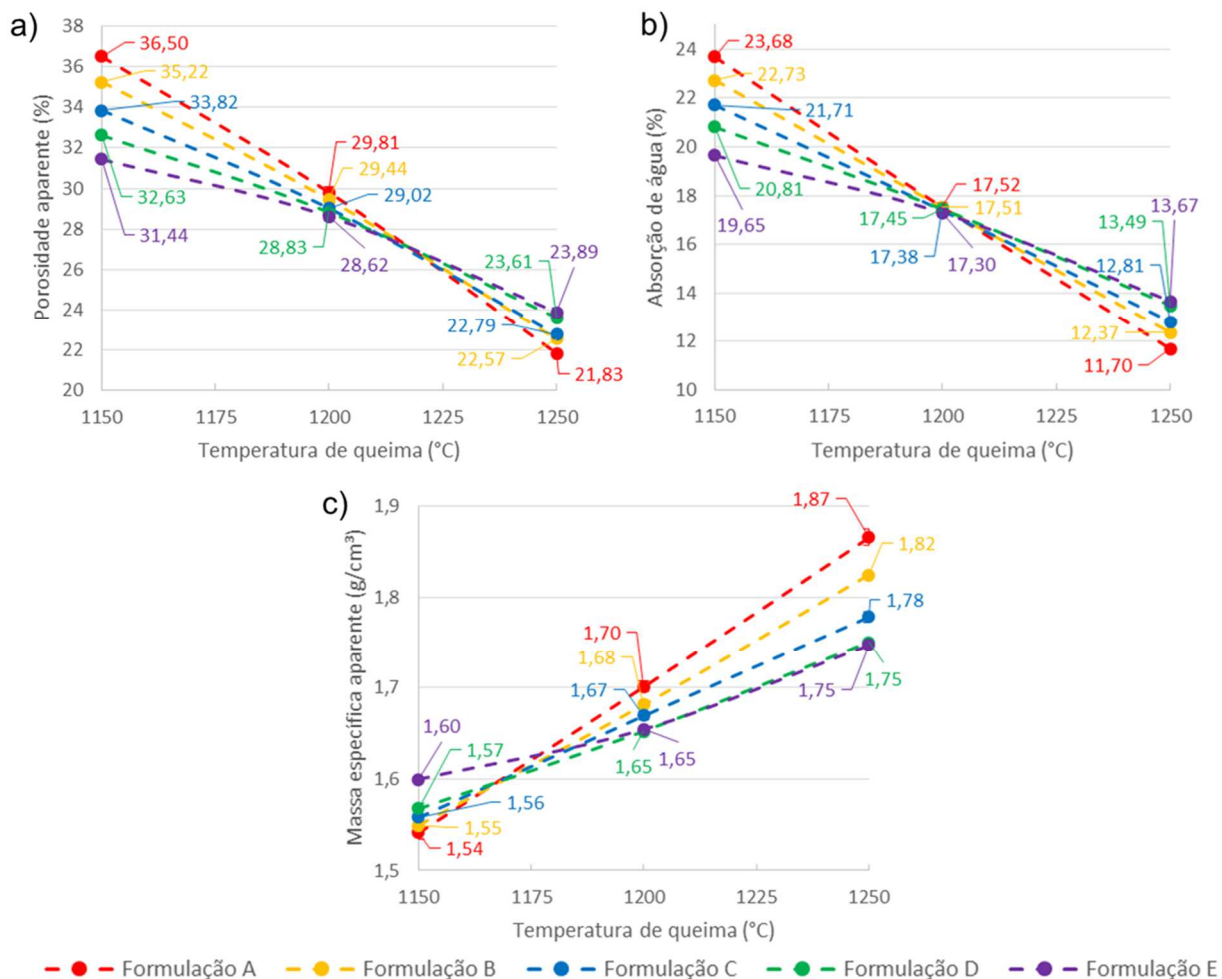
Apesar de certa similaridade, no caso do diâmetro, foi observado um comportamento basicamente linear da retração em função da temperatura de queima, enquanto que para a espessura, essa linearidade não é totalmente evidente, principalmente quando analisamos as formulações A e B. A não linearidade é causada na temperatura de queima de 1200°C, observado em todas as formulações, as retrações são próximas, quase convergindo para um único ponto.

A densidade (Figura 37c) apresentou um comportamento crescente com o aumento da temperatura. Em 1150°C, a densidade ficou em torno de 1,52 g/cm³ para todas as 5 formulações estudadas, no entanto, com o aumento de temperatura até chegar em 1250°C, a densidade divergiu para vários pontos, sendo as maiores densidades para a formulação A (1,62 g/cm³ a 1200°C e 1,77g/cm³ a 1250°C) e a menor para a formulação E (1,57 g/cm³ a 1200°C e 1,67 g/cm³ a 1250°C). As diferenças entre as densidades entre as formulações foram maiores para 1250°C do que a de 1200°C. A diferença deve estar associada a formação de fase mulita secundária que ocorre em temperaturas acima de 1200°C. Observa-se também que a densidade acompanha a retração, mostrando que os corpos de prova retraem e densificam, comuns nos fenômenos de sinterização.

A perda ao fogo (Figura 37d) mostra-se invariante com o aumento da temperatura de queima no intervalo de 1150°C a 1250°C. As perdas ao fogo foram maiores para a formulação A, aproximadamente 14%, seguida da B, com 13,3%, C, com 12,1%, D com 10,9% e, por fim, a E com o menor percentual, 10,2%. A maior perda ao fogo conforme aumenta a quantidade de FF se deve ao fato de que como é a fração que contém a maior quantidade de argilominerais caulinita e, com a maior perda de massa observada para a FF frente a fração FG.

A Figura 38 contém os resultados da porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente.

Figura 38: Porosidade aparente (a), absorção de água (b) e massa específica aparente (c) das cinco formulações com a adição de 2,5% do resíduo de madeira A retido na #28 e nas temperaturas de queima de 1150°C, 1200°C e 1250°C.



Fonte: Autor.

Na Figura 38a, observa-se que a porosidade aparente diminui com a temperatura de queima para todas as formulações. A 1150°C, as formulações que contém a maior quantidade de fração FF (formulação A), foi a que apresentou o maior porosidade aparente, com 36,5%. Esse percentual decai conforme diminui a quantidade de FF na formulação, caindo para 35,2% (Formulação B), 33,8% (Formulação C), 32,6% (Formulação D) e, 31,4% (Formulação E). Aumentando a temperatura de queima de 1150°C para 1200°C, para todas as formulações, há uma tendência a convergir para um único ponto entre 1200°C e 1250°C. Tal inversão é confirmada quando analisa-se a porosidade aparente a 1250°C, quando um comportamento oposto ao observado na temperatura de 1150°C. Observa-se que a

formulação A, que contém a maior quantidade da FF, apresentou a menor porosidade aparente, com 21,8%, enquanto que a formulação E, foi a maior, com 23,9%.

Comportamento análogo é observado quando analisa-se os resultados da absorção de água na Figura 38b. Constata-se que apesar do mesmo comportamento, os valores de absorção de água são menores comparados aos da porosidade aparente, sendo em 1150°C, situadas entre 23,7% (Formulação A) e 19,7% (Formulação E) e, a 1250°C entre 13,7% (Formulação E) e 11,7% (Formulação A).

A massa específica aparente (Figura 38c) aumenta para todas as formulações com o aumento da temperatura de queima entre 1150°C até 1250°C. Analisando juntamente com a porosidade aparente ou absorção de água, verifica-se que a maior porosidade ou absorção, apresentam uma menor massa específica aparente. A densidade a 1150°C foi maior para a Formulação E, com 1,60 g/cm³ (porosidade e absorção de água de 31,44% e 19,65%, respectivamente) e menor para a formulação A, com 1,54 g/cm³ (porosidade e absorção de água de 36,50% e 23,68% respectivamente). Entre 1150°C e 1200°C a uma convergência da densidade, de modo que em 1200°C, a densidade comporta-se de maneira oposta ao observado para as formulações a 1150°C, quando a Formulação A passa a ter a maior densidade (1,70 g/cm³) e a D e E a menor (1,65 g/cm³). Comportamento idêntico foi verificado para a porosidade aparente e absorção de água, conforme citado anteriormente, mas em temperaturas mais altas, já que ocorreu entre 1200°C e 1250°C. A 1250°C, assim como observado a 1200°C, a densidade foi maior para a formulação A (1,87 g/cm³) e menor para a D e E (1,75 g/cm³), mas com valores maiores e mais distantes entre as formulações.

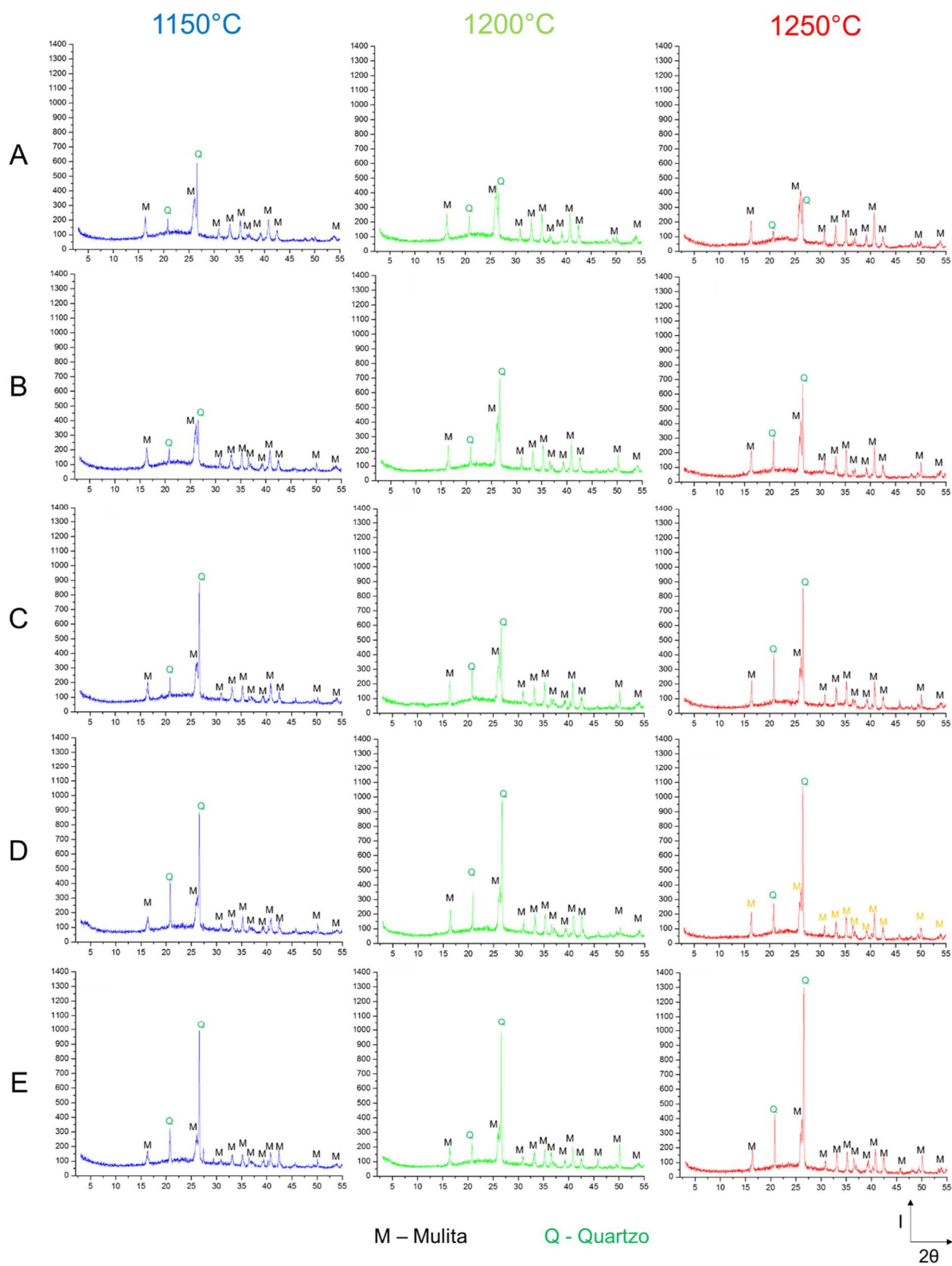
Os comportamentos observados para a porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente podem ser explicadas pelo fato de que a FF, por conter mais caulinita, nas temperaturas analisadas, tende a formar cada vez mais mulita com o aumento da temperatura de queima, tendo sua reação de formação facilitada pela presença de fase vítrea oriunda da mica muscovita também presente na fração, o que faz com que haja uma maior facilidade na densificação e redução na porosidade/absorção de água. A FG por conter uma grande quantidade de quartzo, componente este atuante como refratário na faixa de temperatura estudada e, um menor quantidade caulinita, tende a ter uma menor densificação e uma maior porosidade/absorção em temperaturas mais elevadas. A convergência a quase

1200°C e a inversão nas ordens das formulações entre 1150°C e 1250°C estão intimamente relacionadas a essa relação entre FF e FG.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ENSAIO MECÂNICO DE COMPRESSÃO DAS MEMBRANAS

A Figura 39 ilustra os resultados da difração de raios X das cinco formulações para as três temperaturas de queima: 1150°C, 1200°C e 1250°C.

Figura 39: Difração de raios X das cinco formulações para as temperaturas de queima de 1150°C, 1200°C e 1250°C.



Fonte: Autor.

Em todos os difratogramas foram identificados apenas as fases mineralógicas mulita e quartzo, sendo a mulita contendo a maior quantidade de picos identificados. Observa-se que para a temperatura de 1150°C, a formulação A é a que apresenta os picos mais intensos de mulita e menos em quartzo, enquanto que a formulação E apresenta-se como o inverso, com picos mais intensos de quartzo e menos intensos de mulita, quando comparados entre as formulações. As formulações B, C e D mostram-se como intermediários entre as formulações A e E. Apesar de intermediários, as formulações B e C apresentam um parâmetro parecido com a formulação A, enquanto que a D, muito próximo a E, na temperatura de 1150°C, variando mais quando nas temperaturas de 1200°C e ainda mais na de 1250°C.

Com o aumento da temperatura de 1150°C para 1200°C e, subsequentemente, de 1200°C para 1250°C, verifica-se um aumento da intensidade dos picos de mulita assim como a diminuição dos picos de quartzo no caso da formulação A, principalmente quando analisa-se os dois picos próximos de mulita e quartzo nos ângulos de 26,59° e 26,15°, respectivamente. As demais formulações, apesar do aumento da temperatura, apresentou um aumento na intensidade dos picos de quartzo, principalmente para a formulação E.

O aumento dos picos de mulita se deve a intensificação da formação de mulita, que segundo Cheng et al. (2012), tende a aumentar até temperaturas por volta de 1400°C, enquanto que o quartzo, ocorre pela decomposição do quartzo tornando-se sílica amorfa, que não somente ajuda na formação de mulita, mas é um precursor na formação da fase polimórfica da sílica, a cristobalita, que não foi identificada nas difrações, apesar de ocorrer normalmente a temperaturas acima de 1200°C.

O aumento dos picos de quartzo nas formulações B, C, D e E devem-se basicamente ao fato de que o aumento da quantidade de FG nas formulações, essa por sua vez contém muito quartzo, com a decomposição da metacaulinita, a sílica amorfa gerada acaba formando mais quartzo (falta de Al_2O_3 frente ao SiO_2 excedente gerado), talvez devido a saturação máxima de mulita formada nas formulações, visto que, em todos os difratogramas, vê-se que as intensidades dos picos de mulita não sofrem demasiadas mudanças com temperatura ou formulação utilizada.

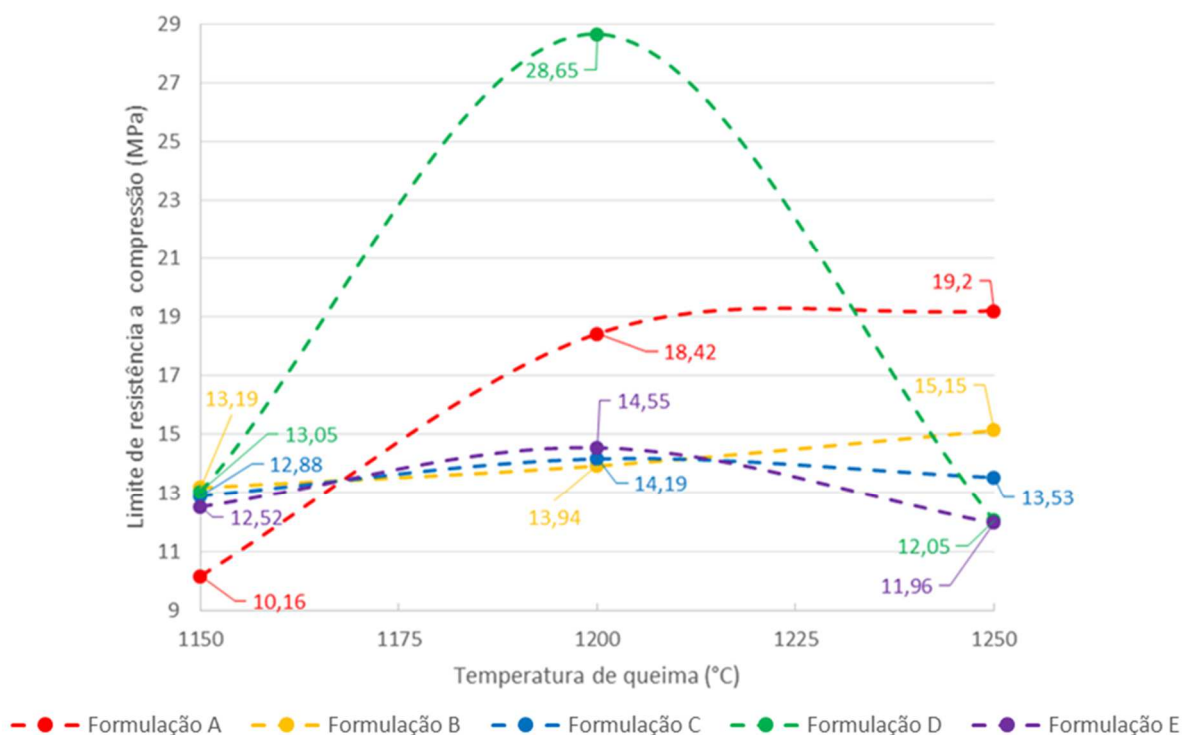
Em termos de formulação, verifica-se que a FF continham uma maior quantidade de caulinita frente a FG, enquanto que a FG contém uma maior quantidade em quartzo frente a FF. As formulações com maiores proporções de FF frente a FG,

seriam as que tenderiam a formar mais mulita (Formulação A mais que a B), com consequente formação de picos de mulita mais intensos, enquanto que as que continham mais da FG, seriam as que tenderiam a apresentar picos de quartzo mais intensos e picos menos intensos de mulita (Formulação E mais que a D). A formulação C, apesar de apresentar a relação de 1:1 de FF/FG, ela apresentou aspectos mais próximos da formulação B do que da D.

Os resultados mostram-se coerentes quando comparados com os dos trabalhos de outros pesquisadores, como: Alves et al. (2016), Caetano et al. (2018), Moraes et al. (2007). Em seus trabalhos, eles utilizaram resíduos de caulim em suas formulações, que continham essencialmente caulinita, mica muscovita e quartzo. Em todos os trabalhos, o resíduo do caulim formou quartzo e mulita nas temperaturas entre 1150°C e 1250°C.

A partir da difração de raios X e das demais propriedades tecnológicas das membranas obtidas, é possível analisar os resultados do ensaio de compressão das mesmas, conforme ilustrado na Figura 40.

Figura 40: Resultado do ensaio de compressão.



Fonte: Autor.

Pode-se observar que as formulações A e B apresentaram um comportamento ascendente da resistência a compressão de 1150°C até 1250°C. Já as formulações C, D e E, apresentaram um comportamento de uma parábola com concavidade voltada para cima, ou seja, um pico no gráfico referente a uma máxima resistência a compressão na temperatura de 1200°C.

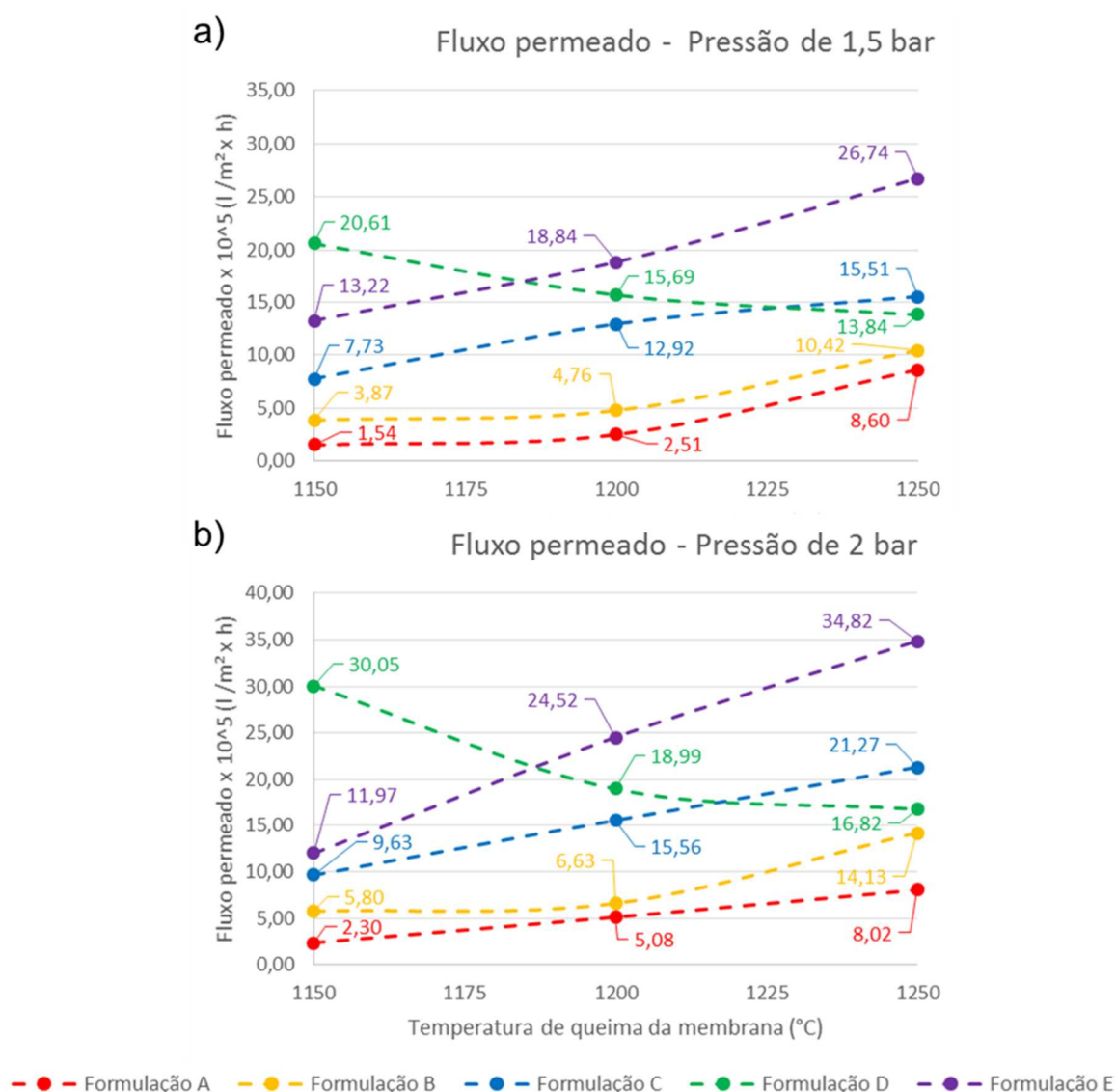
As formulações A e B por apresentarem uma maior quantidade da FF em sua composição, e por conter mais caulinita e conseqüentemente formar mais mulita após a queima do que as demais formulações, espera-se uma maior intensidade dos picos de mulita com o aumento da temperatura. Nota-se que a formulação A apresenta menor resistência a compressão a 1150°C, 10,16 MPa, do que a B e as demais formulações, onde essas apresentaram valores bem próximos a 13 MPa. No entanto, a 1200°C, a formulação A supera a B, 18,42 MPa contra 13,94 MPa, e ainda mais a 1250°C, 19,2 MPa contra 15,15 MPa. A formulação A apresenta a maior porosidade aparente a 1150°C, no entanto, menor a 1200°C e ainda menos em 1250°C, o que justifica a característica da curva no gráfico.

Com exceção da formulação C, as formulações D e E, apresentam em sua composição mais FG frente a FF, ou seja, contém mais quartzo. O comportamento de parábola pode ser explicado simplesmente pelo fato de que de 1150°C a 1200°C, o quartzo transforma-se em sílica amorfa. No entanto, acima a 1250°C, o excesso formado acaba prejudicando a estabilidade estrutural da membrana, diminuindo assim a resistência a compressão, chegando a uma resistência próxima a da formulação E e, menor que a de 1150°C. A formulação D é a que apresenta maior resistência a compressão a 1200°C, 28,65 MPa, além de ser a maior dentre todas as formulações. O pico formado deve-se a uma provável melhor proporção entre a FF/FG ou mulita/quartzo, pois o comportamento drástico da curva não ocorre para a formulação C nem a E.

4.5 FLUXO PERMEADO DAS MEMBRANAS E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os resultados dos ensaios de fluxo permeado para as pressões de 1,5 bar e 2 bar, estão ilustrados na Figura 41.

Figura 41: Fluxos permeados para as pressões de 1,5 bar (a) e 2 bar (b).



Fonte: Autor.

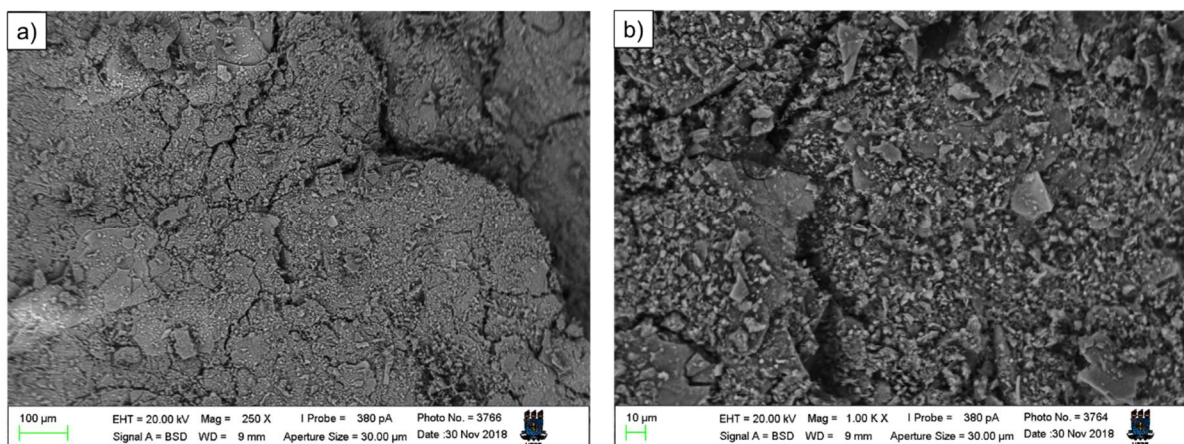
Analisando os dois resultados do ensaio de fluxo permeabilidade, observa-se que o fluxo permeado é maior para a pressão de 2 bar (Figura 41b) do que a de 1,5 bar (Figura 41a) para todas as formulações, visto que, a utilização de uma pressão

mais elevada, causa uma maior vazão através da membrana, ou seja, um maior fluxo permeado. Nota-se que independentemente da pressão utilizada, o comportamento das curvas não são alteradas.

O comportamento ascendente do fluxo permeado das membranas das formulações A, B, C e E, com o aumento da temperatura de queima, deve-se a fratura das membranas durante o ensaio, apesar de não possível de ser notada a olho nu, pois o comportamento ascendente não é esperado já que a porosidade aparente de todas as formulações diminui com o aumento da temperatura de queima, conforme visualizado na Figura 38a. Para essas quatro formulações, pode-se afirmar que houve fratura nas temperaturas de 1200°C e 1250°C, pois os seus fluxos são maiores que as de 1150°C, pois o contrário era que deveria ser obtido. A afirmação de fratura não pode ser feita para as de 1150°C, pois não foram realizadas queimas em temperaturas menores que a mencionada, ficando a cargo apenas quando analisadas pelas técnicas de microscopia.

As micrografias das membranas da formulação A estão ilustradas na Figura 42. Nota-se que apesar de imperceptível a olho nu, com o auxílio das micrografias obtidas pelo MEV, com aumento de apenas 250x (Figura 42a) já é possível visualizar um aspecto de partículas soltas, ou seja, as partículas não estavam bem agregadas com a temperatura de queima de 1150°C, o que pode ter sido o fator agravante para a sua fratura. Com o aumento de 1000x (Figura 42b) é possível observar mais detalhadamente o estado de não agregação das partículas, assim como uma longa trinca que se estende de ponta a ponta da imagem. Aumentos maiores que 1000x não foram possíveis de serem utilizados devido a fácil desfragmentação.

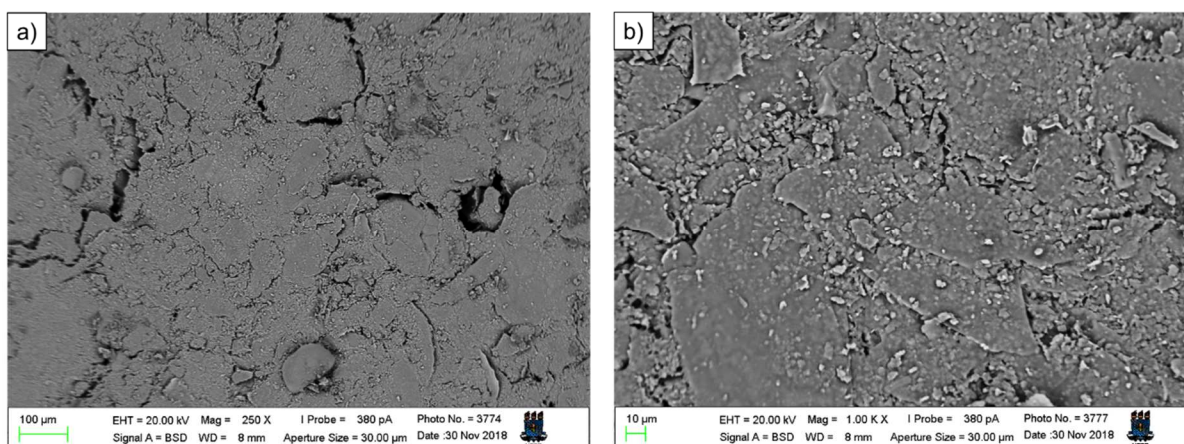
Figura 42: Micrografias da membrana da formulação A obtidas a temperatura de queima de 1150°C nos aumentos de 250x (a) e 1000x (b).



Fonte: Autor.

A 1250°C (Figura 43a e 43b), apesar de nenhum aspecto visível que comprove a fratura e pelo aspecto bem sinterizado da membrana quando comparado com as obtidas a 1150°C, não é possível afirmar que a fratura ocorreu pela sua formulação. A fratura das membranas da formulação A podem ser justificadas pelas espessuras um pouco mais finas comparadas as demais formulações, já que foram as que apresentaram as maiores retrações da espessura (Figura 37b), por conter mais da FF. Por ser menos espessa, tende a fraturar mais fácil que as demais.

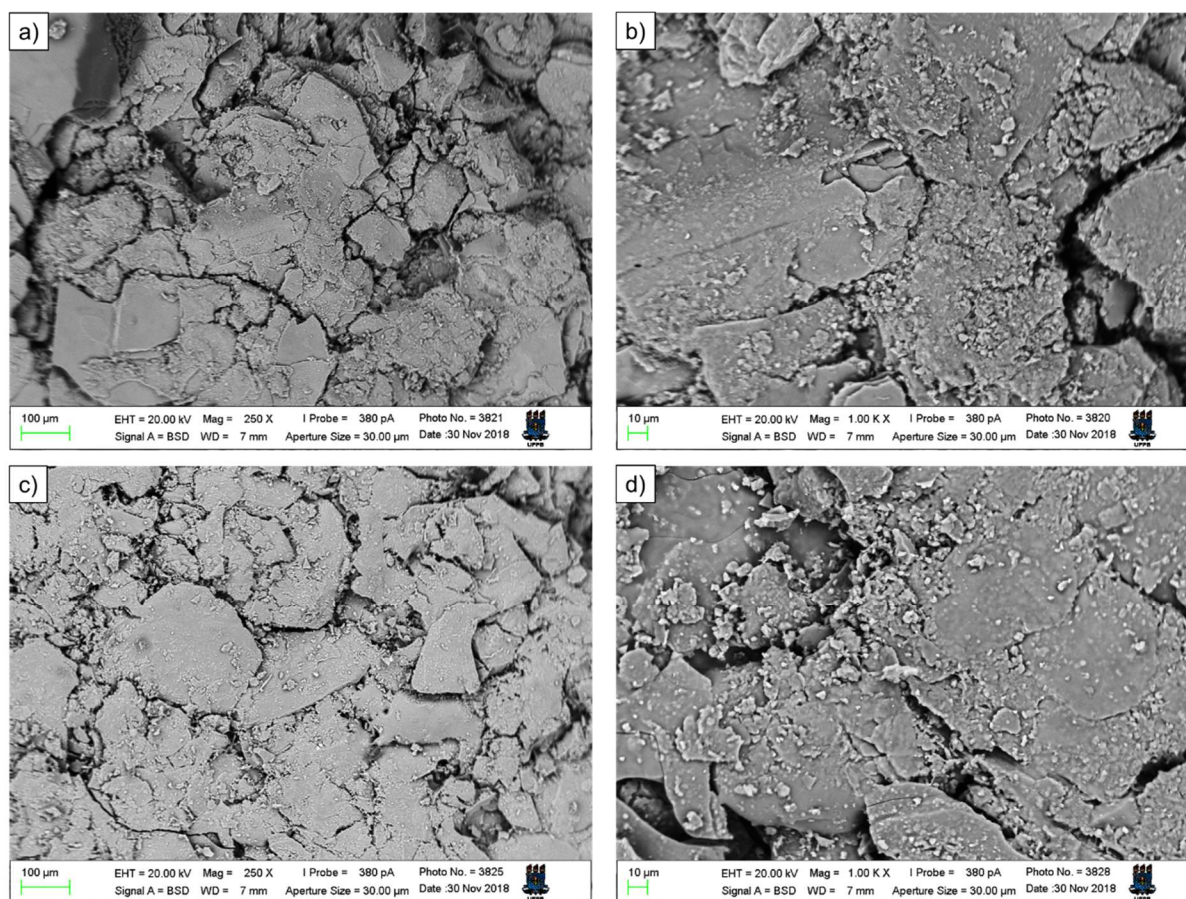
Figura 43: Micrografias da membrana da formulação A obtidas a temperatura de queima de 1250°C nos aumentos de 250x (a) e 1000x (b).



Fonte: Autor.

Quando comparada com a formulação E (Figura 44), a formulação A, vê-se que seus fluxos permeados apresentam o mesmo comportamento de curva ascendente e com valores menores para todas as três temperaturas de queima estudadas. Analisando as micrografias da formulação E a 1150°C (Figura 44 a e b) comprova-se de que a membrana apresenta um aspecto menos poroso que a formulação A, coerente já que a 1150°C foi a que apresentou a menor porosidade aparente. A 1250°C (Figura 44c e d), é possível visualizar um aspecto mais sinterizado que a 1150°C, no entanto, menos que a da formulação A.

Figura 44: Micrografias das membranas da formulação E para as temperaturas de queima de 1150°C nos aumentos de 250x (a) e 1000x (b) e, 1250°C nos aumentos de 250x (c) e 1000x (d).

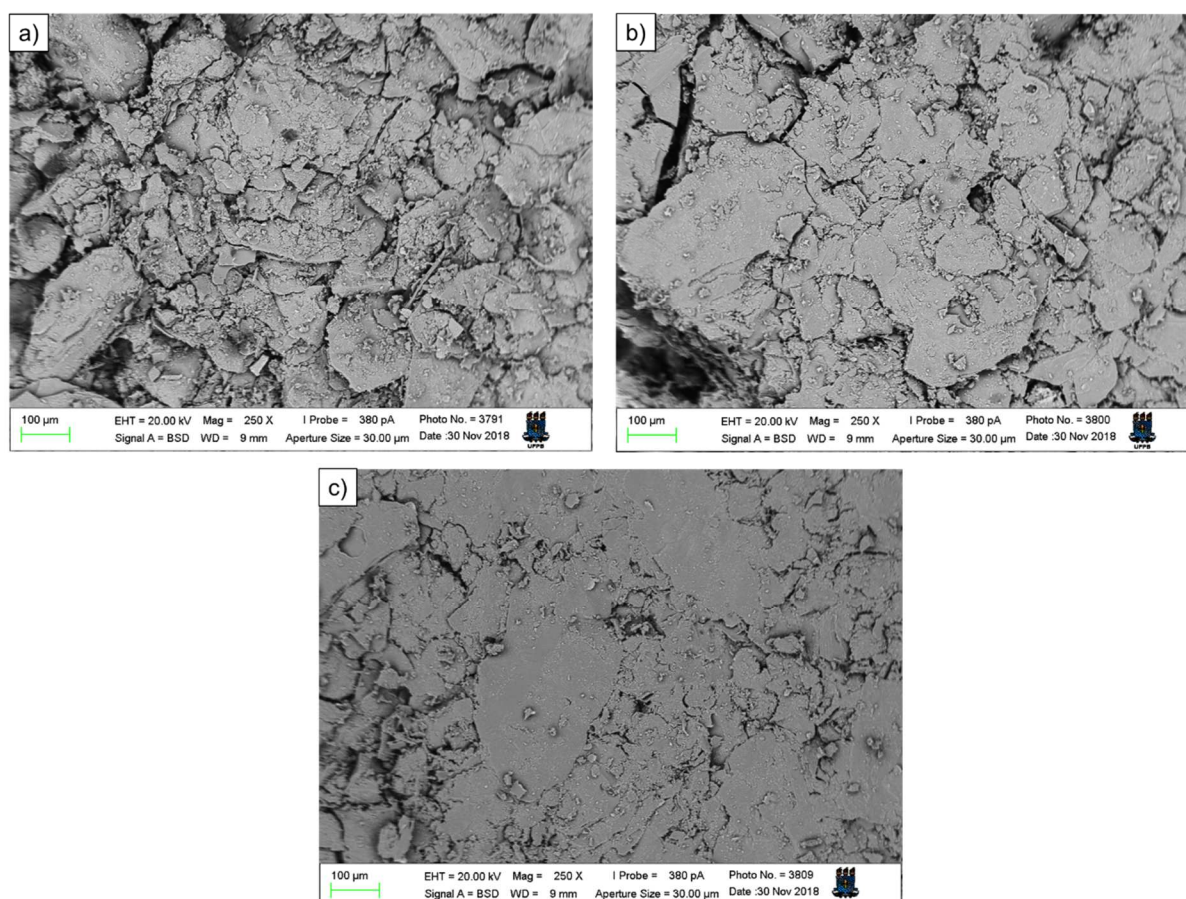


Fonte: Autor.

Como já foi citado, a sequência ou ordem do fluxo permeado entre as formulações é coerente para a temperatura de 1200°C e 1250°C e, incoerente para 1150°C. Basicamente, é esperado que a maior e menor porosidade aparente

apresentem o maior e o menor fluxo permeado respectivamente. A incoerência para a de 1150°C ocorre provavelmente devido a fratura visualizada para em todas as formulações, incluindo nas membranas da formulação D (Figura 45). Tal situação é explicada pela baixa temperatura de queima e rápidas condições de queima utilizadas para formulações constituído por resíduo que promovem uma estrutura não tão agregada das partículas, sendo mais fácil a fratura quando se aumenta a quantidade da FG na formulação.

Figura 45: Micrografias das membranas da formulação D para as temperaturas de queima de 1150°C (a), 1200°C (b) e 1250°C (c) em aumentos de 250x.

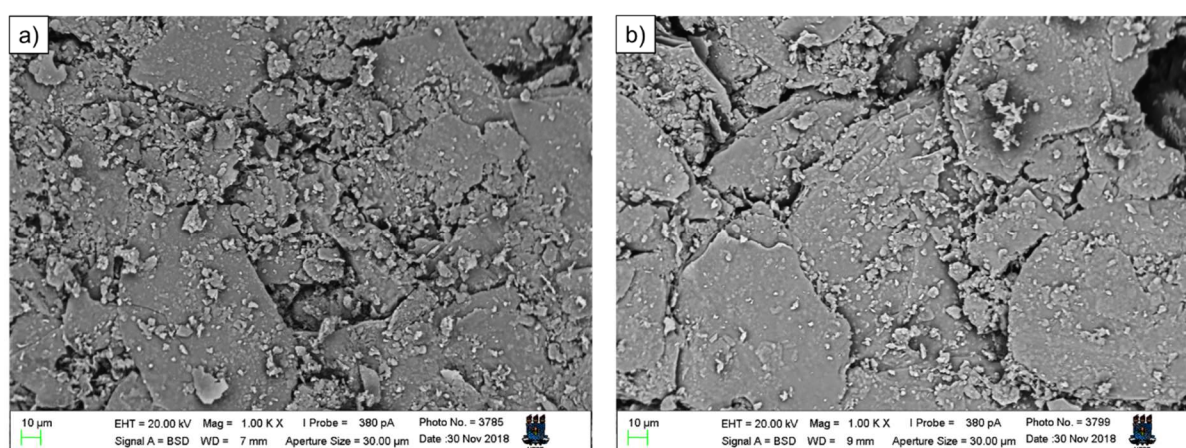


Fonte: Autor.

Acredita-se que as membranas da formulação D foram as únicas com resultados coerentes de fluxo permeado e que acreditamos que não tenha sofrido fratura nas temperaturas de queima de 1200°C e 1250°C. Nota-se que o fluxo era de 20,61 l/m²h (1,5 bar) e 30,05 l/m²h (2 bar) a 1150°C e decaiu até 13,84 l/m²h (1,5 bar) e 16,82 l/m²h (2 bar) em 1250°C, pela diminuição da porosidade aparente,

evidenciando que não houve fratura. As micrografias das membranas da formulação D mostram que a sinterização é cada vez mais evidente quando aumentada as temperaturas de 1150°C e 1250°C. A fratura não ocorrida por essa formulação pode estar relacionada a uma boa relação entre FF e FG que ela apresenta, 3FG:1FF, assim como a mais alta resistência a compressão obtida dentre todas as formulações a 1200°C, 28,65 MPa. Com o auxílio da microscopia, é possível explicar porque houve tal diferença na resistência a compressão, principalmente quando comparamos as micrografias das formulações C e D a 1200°C (Figura 46), onde apesar de apresentarem o mesmo fluxo, seus aspectos nas micrografias são de certa forma diferente. Nota-se de que a formulação D (Figura 46b) apresenta mais integra do que a formulação C (Figura 46a).

Figura 46: Micrografias da membranas das formulações C (a) e D (b) a 1200°C com aumentos de 1000x.



Fonte: Autor.

As membranas obtidas a partir da formulação D foram as únicas consideráveis aceitáveis. Seus fluxos permeado de 20,61 l/m²h, 15,69 l/m²h e 13,84 l/m²h a pressão de 1,5 bar e 30,05 l/m²h, 18,99 l/m²h e 16,82 l/m²h a 2 bar para as temperaturas de queima de 1150°C, 1200°C e 1250°C respectivamente. Observa-se que o fluxo permeado é muito elevado já na pressão de 1,5 bar, podendo ser justificado pelo tamanho e forma dos poros que a membrana apresenta. Os poros da membrana D, assim como nas demais formulações, apresentam com formatos bastante irregulares (assimétricos), além de serem bastante largos, parecendo fissuras, que por sua vez permite a passagem de grande volume de líquido. Como a membrana de

formulação D apresenta-se como a única adequada para um processo de separação e pelo fato dos poros serem maiores que 10 μm , pode-se afirmar que a membrana adequa-se apenas a aplicações como filtração, no máximo como microfiltração.

Uma solução possível para obter poros mais circulares e menores seja o uso de uma fração do resíduo de madeira em malha mais fina, pelo menos dá retida na #115 e, o uso de parâmetros de queima mais lentos, com baixas taxas de aquecimento e maiores tempos de permanência na temperatura máxima. A temperatura de queima não mostrou-se como um parâmetro crítico pois ocorre a sinterização.

Por fim, o alto fluxo e as características mecânicas da formulação D (3FG:1FF +10% argila + 2,5% Resíduo de madeira A #28) a 1250°C e, principalmente, 1200°C, fazem com que seja um bom candidato a uso como um suporte cerâmico poroso, deixando a carga da separação, alguma camada densa a ser adicionada ao suporte.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos a partir do objetivo de estudar e desenvolver membranas cerâmicas porosas utilizando a argila e as frações fina e grossa hidroclonada do resíduo de caulim fino e com a adição do resíduo da serragem da madeira como agente formador de poro, pode-se concluir que:

- A hidroclonagem foi eficiente na separação do resíduo de caulim em uma fração fina (FF) e grossa (FG), mais especificamente na separação entre caulinita e quartzo. A fração grossa apresentou maior quantidade de quartzo, enquanto a fração fina, a maior quantidade de caulinita além de ser a que apresentou resultados de caracterização semelhante a argila utilizada no trabalho;
- Nos testes comparativos entre os resíduos de madeira A e B, o resíduo de madeira A apresentou menor umidade, além de uma maior quantidade de partículas finas abaixo da malha #20. A faixa do resíduo retido na #28 mostrou-se como o mais interessante pela perda de fogo gradual com o aumento da temperatura e pela forma e tamanho das partículas;
- A adição de 2,5% do resíduo de madeira retido na #28, tanto do resíduo A como o resíduo B, foram o percentual máxima analisado cujo os corpos de prova mantiveram-se íntegros. Ambos conferiram aumento na porosidade aparente, no entanto, o resíduo de madeira A apresentou melhores resultados das propriedades tecnológicas, com menores retrações, densidade e, maiores perda ao fogo, porosidade aparente e absorção de água;
- A temperatura de 1150°C, devido aos parâmetros de queima utilizados, mostrou-se inadequado, visto que os corpos de prova não ficaram íntegros;
- Das cinco formulações estudadas, as membranas obtidas de formulação D (proporção de 3FG:1FF) nos parâmetros de queima definidos, foram as únicas que não sofreram fratura durante os ensaios de fluxo permeado, além de terem

sido as que obtiveram a maior resistência mecânica, 28,65 MPa a 1200°C, maior dentre as três temperaturas de queima estudadas;

- As membranas de formulação D, verificadas pelas micrografias, apresentaram características morfológicas com vários poros irregulares acima de 10 μm , não podendo ser classificadas como membrana de microfiltração, mostrando-se, limitadas apenas a aplicações como filtração.

REFERÊNCIAS

ADEKUNLE, A.; EKANDEM, E. S.; IBE, K. E.; ANANSO, G. N.; MONDIGHA, E. B. **Analysis of Thermal and Electrical Properties of Laterite, Clay and Sand Samples and Their Effects on Inhabited Buildings in Ota, Ogun State, Nigeria.** INFINITY, Journal of Sustainable Development Studies, v. 6, n. 2, p. 391-412, 2014.

AKBARNEZHAD, S.; MOUSAVI, S. M.; SARHADDI, R. **Sol-gel synthesis of alumina-titania ceramic membrane: Preparation and characterization.** Indian Journal of Science and Technology, v. 3, n. 10, p. 1048-1051, 2010.

AKINTONDE, M. A.; ABIODUN, S. O.; AKINDE, T. E. **Clay, Clay Bodies and Strength: The Example of South-Western Nigeria.** Academic Research international, v. 5(3), may/2014.

ALBEIRO, J. L. A. **A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde.** Cerâmica Industrial, n. 5, v. 5, Setembro/Outubro, 2000.

ALMEIDA, K. M.; VIDAL, F. W. H.; CASTRO, N. F. **Estudo de caracterização e beneficiamento de resíduo de caulim.** IV Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste, João Pessoa/PB, 2016.

ALVES, H. P. A.; SILVA, J. B.; CAMPOS, L. F.A.; TORRES, S. M.; DUTRA, R. P. S.; MACEDO, D. A. **Preparation of mullite based ceramics from caly-kaolin waste mixtures.** Ceramic International. Elsevier, 2016.

AMIN, S. K.; ABDALLAH, H. A. M.; ROUSHDY, M. H.; SHERBINY. S. A. E. **An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes.** International Journal of Applied Engineering Research, v. 11, n. 12, p. 7708-7721, 2016.

ANDRADE, R. M.; CAMPOS, L. F.; DUTRA, R. P. S.; JAQUES, N. G.; MACEDO, D. A. **Estudo da cinza de bagaço de cana de açúcar na obtenção de membranas cerâmicas de baixo custo visando o uso em filtração de água.** 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 04 a 07 de junho, 2017.

ANGGONO, J. **Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis.** Jurnal Teknik Mesin, v. 7, n. 1, p. 1-10, april/2005.

ANJOS, C. M.; NEVES, G. A. **Utilização do resíduo do caulim para a produção de blocos solo-cal.** REMAP – Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6.2, p. 91-96, 2011.

ARAUJO, C. A. O.; SCHEID, C. M.; KLEIN, T. S.; LOUREIRO, J. B. R.; MEDRONHO, R. A. **Eficiência de separação de hidrociclones para a separação de mistura óleo-água com alto teor de óleo: comparação entre resultados simulados e experimentais.** XXXVII ENEMP, Universidade Federal de São Carlos, 2015.

AREND, G. D.; ADORNO, W. T.; REZZADORI, K.; CHAVES, V. C.; REGINATTO, F. H.; PETRUS, J. C. C. **Avaliação dos processos de separação por membranas para a concentração de antocianinas do suco de morango.** Revista CSBEA, v. 2, n. 1, 2016.

ARYAL, S.; RULIS, P.; OUYANG, L.; CHING, W. Y. **Structure and properties of the low-density phase γ -Al₂O₃ from first principles.** Physical Review, 84, 2011.

ARYAL, S.; RULIS, P.; CHING, W. Y. **Mechanical Properties and Electronic Structure of Mullite Phases Using First-Principles Modeling.** Journal of American Ceramic Society, 95[7], p. 2075-2088, 2012.

AZERÊDO, A. F. N.; CARNEIRO, A. M. P.; STRUBLE, L. J. **Estudo do resíduo de caulim em argamassas a base de cal quanto às suas propriedades frescas, endurecidas e microestruturais.** Tese de Doutorado em Engenharia Civil, 2012.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas.** 1ª ed., Instituto de Tecnologia Cerámica, 1997.

BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de alumina para aplicação como suporte de membrana zeolítica.** 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba, 2012.

BIRON, D. S. **Ceramic membranes Applied in Separation Process, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering.** Springer, p. 7-29, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-58604-5_2

BOCH, P.; NIÉPCE, J. C. **Ceramic Materials: Process, Properties and Applications.** Great Britain: ISTE, 2007.

BOUZIDI, N.; SIHAM, A.; CONCHA-LOZANO, N.; GAUDON, P.; JANIN, G.; MAHTOUT, L.; MERABET, D. **Effect of Chemico-Mineralogical Composition on Color of Natural and Calcined Kaolins**. Wiley Periodicals, v. 39, n. 5, October/2014.

BRAGA, A. N. S.; NETO-DUARTE, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. **Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura**. Revista eletrônica de materiais e processos – REMAP, v. 9, n. 2, p. 60-73, 2014.

BRASILEIRO, M. I.; RODRIGUES, A. W. B.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L. **The Kaolin Residue and Its Use for Production of Mullite Bodies**. InTECH. Sustainable Development – Energy, Engineering and Technologies – Manufacturing and Environment, 2012.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G.; FAVARETTO, D. P. C.; HEMKEMEIER, M. **Ultrafiltração de efluente modelo e efluente industrial de laticínios**. Revista CIATEC – UPF, v. 7, n. 1, p. 1-12, 2015.

BRUGGEN, B. V. D.; LEJON, L.; VANDECASTEELE, C. **Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes**. 2003.

CAETANO, A. L. A. **Aproveitamento, purificação e formulações de resíduos industriais para obtenção de produtos cerâmicos**. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2018.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9ª ed., LTC, 2016.

CASTRO, R. J. S.; SOARES, R. A. L.; NASCIMENTO, R. M.; BISON, E. C. **Estudo do Efeito do feldspato e Resíduo do Caulim na Produção de Revestimento Cerâmico**. Cerâmica Industrial, 20 (1), p. 30-36, 2015.

CATALINA, M.; CELMA, J. C. P.; MANICH, A.; MARSAL, A. **Molecular weight separation of collagen-base biomaterials by ultrafiltration**. Researchgate. 2015.

CERQUEIRA, P. H. A.; VIEIRA, G. C.; BARBERENA, I. M.; MELO, L. C.; FREITAS, L. C. **Análise dos Resíduos Madeireiros Gerados Pelas Serrarias do Município de Eunápolis – BA**. Revista Floresta e Ambiente, n. 19, v. 4, p. 506-510, 2012.

CHAVES, A. C.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SILVA, F. A.; LIMA, R. C. O.; FRANÇA, K. B. **Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo.** Cerâmica, n.59, p. 192-197, 2013.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. **The thermal behavior of kaolinite intercalation complex – a review.** QUT Digital Repository, Thermochemical Acta, 545, p. 1- 13, 2012.

CHENG, H.; ZHANG, Z.; LIU, Q. **A new method for determining platy particle aspect ratio: A kaolinite case study.** Elsevier. Applied Clay Science, v. 97-98, p. 125-131, 2014.

DENG, L.; YUAN, P.; LIU, D.; BERGAYA, F. A.; ZHOU, J. **Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors.** Elsevier, Applied Clay Science, 143, p. 184-191, 2017.

DUTRA, R. I. J. P.; NASCIMENTO, S. M.; NUMAZAWA, S. **Resíduos de indústria madeireira: caracterização, consequências sobre o meio ambiente e opções de uso.** Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal, n. 5, 2005.

DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. A. **Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico.** Revista Cerâmica 48 (308), 2002.

FAEDO, R.; BRIÃO, V. B.; CASTOLDI, S.; GIRARDELLI, L.; MILANI, A. **Obtenção de leite com baixo teor de lactose por processos de separação por membranas associados à hidrólise enzimática.** Revista CIATEC – UPF, v. 3, n. 1, p. 44-54, 2013.

FARRUKH, M. A. **Nanofiltration.** IntechOpen. 2018.

FERNANDES, M. C. S.; MORELLI, M. R. **Desenvolvimento de arcabouços de óxido de titânio e Biosilicato® para regeneração óssea.** Revista Cerâmica, v. 63, n. 366, 2017.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. **Ecomateriais: desenvolvimento e aplicações de materiais porosos funcionais para proteção ambiental.** Química Nova, v. 30, n. 2, São Paulo Mar./Apr. 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200039>

FONSECA, A. T. **Tecnologia do processamento cerâmico**. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.

GALDINO, A. G. S.; SILVA, M. H. P.; SASAKI, J. M.; NOGUEIRA, R. E. F. Q. **Utilização do método de Rietveld para determinação da quantidade de fases para cerâmicas porosas de alumina a 1450°C e 1550°C**. Revista Ifes Ciência, n. 1, v. 1, 2015.

GALVÃO, D. F.; GOMES, E. R. S. **Os processos de separação por membranas e sua utilização no tratamento de efluentes industriais da indústria de laticínios**. Revista Institucional Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora, v. 70, n. 6, p. 349-360, 2015.

GARCIA, V. A. **Projeto de hidrociclones usando otimização robusta e evolução diferencial**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

GASPARINE, E.; TARANTINO, S. C.; GHIGNA, P.; RICCARDI, M. P.; GONZÁLEZ, C.; SILIGARDI, C.; ZEMA, M. **Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions**. Elsevier. Applied Clay Science, 80-81, p. 417-425, 2013.

GIMENEZ, I. F.; FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. **Desenvolvimento de ecomateriais: Materiais porosos para aplicação em Green Chemistry (Química Verde)**. ResearchGate. 2004.

GLOVER, A. S.; ROGERS, W. Z.; BARTON, J. E. **Granitic pegmatites: Storehouses of Industrial Minerals**. Elements, v. 8, p. 269-273, august/2012.

GONG, L.; WANG, Y.; CHENG, X.; ZHANG, R.; ZHANG, H. **Porous mullite ceramics with low thermal conductivity prepared by foaming and starch consolidation**. Journal of Porous Materials, 21, p. 15-21, 2014.

GREGOROVÁ, E.; ZIVCOVÁ, Z.; PABST, W. **Porous Ceramics Made Using Potato Starch as a Pore-forming Agent**. Fruit, Vegetable and Cereal Science and Biotechnology. Global Science Books, v. 3, p. 115-127, 2009.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAQ, A.; IQBAL, Y.; KHAN, M. R. **Historical development in the classification of kaolin subgroup.** Journal of Pakistan Material Society, (2)1, p. 44-49, 2008.

HARABI, A.; ZENIKHERI, F.; BOUDAIRA, B.; BOUZERARA, F.; GUECHI, A.; FOUGHALI, L. **A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO_3 .** Elsevier. Journal of European Ceramic Society, 34, p. 1329-1340, 2014.

HENRIQUES, J. D. O. **Avaliação da separação de microalgas *Acutodesmus obliquus* a partir de membranas cerâmicas incorporadas com agentes porogênicos.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, 2017.

IVANIC, M.; VDOVIC, N.; BARRETO, S. B.; BERMANEC, V.; SONDI, I. **Mineralogy, surfasse properties and electrokinetic behavior of kaolin clays derived from naturally occurring pegmatite and granite deposits.** Geologia Croatica, n. 68, v. 2, p. 139-145, 2015.

JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. **Hydrothermal synthesized zeolites based on kaolinite: A review.** ELSEVIER, Applied Clay Science, 97-98, p. 215-221, June/2014.

JUNIOR, M. A. L.; ALVES, M. C. S.; VALARELLI, I. D.; SANCHEZ, L. E. A.; PEREZ, F. R. C. **O contexto brasileiro e as oportunidades de aproveitamento de resíduos de madeira.** Revista Saúde e Meio Ambiente – RESMA, v. 5, n. 3. p. 24-40, agosto/dezembro, 2017.

KOGEL, J. E. **Mining and Processing Kaolin.** Elements. V. 10, p. 189-193, June/2014.

LEE, W. E.; IQBAL, Y. **Influence of mixing on mullite formation in porcelain.** Journal of European Ceramic Society, 21, p. 2583-2586, 2001.

LI, H.; QU, M.; SUN, Z.; HE, J.; ZHOU, A. **Facile Fabrication of a Hierarchical Superhydrophobic Coating with Aluminate Coupling Agent Modified Kaolin.** Hindawi Publishing Corporation. Journal of Nanomaterials. v. 2013, p. 5, 2013.

LI, X.; LIU, Q.; CHENG, H.; ZHANG, S.; FROST, R. L. **Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process.** Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, 444, p. 74-80, 2015.

LONGHI, M. A.; RODRIQUÉZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. **Valorization of a kaolin mining waste for the production of geopolymers.** Elsevier, Journal of Cleaning Production 115, p. 265-272. 2016.

LORENTE-AYZA, M. M.; MESTRE, S.; MENÉNDEZ, M.; SÁNCHEZ, E. **Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes.** Journal of the European Ceramic Society, v. 35, n. 13, p. 3681-3691, 2015.

LU, Q.; DONG, X.; ZHU, Z.; DONG, Y. **Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite.** Elsevier, Journal of Hazardous Materials, 273, p. 136-145, 2014.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B. **Rochas e Minerais Industriais.** CETEM, cap. 12, p. 255-294, 2ed, 2008.

MALKI, M.; SCHREUER, J.; SCHNEIDER, H. **Electrical conductivity of synthetic mullite single crystals.** GeoScienceWorld, American Mineralogist, 2014.

MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, M. F.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para produção de corpos mulíticos.** Cerâmica, 53, p. 388-395, 2007.

MENEZES, R. R.; BRASILEIRO, M. I.; GONÇALVES, W. P.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C. **Statistical design for recycling kaolin processing waste in the manufacturing of mullite-based ceramics.** Materials Research, v. 12, n. 2, São Carlos, April/June, 2009.

MONTOYA, N.; SERRANO, F. J.; REVENTÓS, M. M.; AMIGO, J. M.; ALARCÓN, J. **Effect of TiO₂ on the mullite formation mechanical properties of alumina porcelain.** Elsevier, Journal of European Ceramic Society, 30, p. 839-846, 2010.

MORAES, M. L. V. N.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico.** Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Polygorskite-Sepiolite, and Common Clays.** Elsevier, Developments in Clay Science, 2, 1ed, 2007.

NBR10004 – Resíduos sólidos - Classificação

NBR 6502 – Rochas e Solos

NETO, M. C. B.; NUNES, A. S.; CAETANO, A. L. A.; MARQUES, V. C.; MACEDO, D. A.; FERREIRA, H. S.; DUTRA, R. P. S. **Caracterização do resíduo provindo do beneficiamento do caulim submetido ao processo de hidrociclonagem.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 22º CBECiMat, 2016.

NEVES, L. C.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S.; GERONAZZO, K. **Aplicação de microfiltração e ultrafiltração como pós-tratamento de efluentes de lodo ativado em uma indústria de papel e celulose.** Irati, PR, 2014. Dissertação de mestrado em Ciências Florestais, Universidade Estadual do Centro-Oeste.

NGUYEN, H. T.; NGUYEN, M. T. **Effects of Water Molecules on Rearrangements of Formamide on the Kaolinite Basal (001) Surface.** The Journal of Physical Chemistry A, 118, p. 7017-7023, 2014.

OBAJE, S. O.; OMABA, J. I.; DAMBATT, U. A. **Clays and their Industrial Applications: Synoptic Review.** Internacional Journal of Science and Technology, v. 3, n. 5, may/2013.

OLAREMU, A. G. **Physico-Chemical Characterization of Akoko Mined Kaolin Clay.** Science Research Publishing. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 3, p. 353-361, 2015.

OLIVEIRA, E. E. M.; SICILIANO, U.; BRANDÃO, L.; CARVALHO, P. V. R. **Determination of porosity into supports for ceramic membranes of titanium dioxide by gamma spectroscopy.** International Nuclear Atlantic Conference – INAC, Belo Horizonte - MG, 2017.

PADAKI, M.; MURALI, R. S.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; HILAL, N.; ISMAIL, A. F. **Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review.** Elsevier, Desalination, 357, p. 197-207, 2015.

PAES, J.; DOTTA, R.; MARTÍNEZ, J. **Concentração de compostos bioativos do suco e do resíduo de mirtilo usando separação por membranas**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis - SC, 2014.

PAIXÃO, C. P. S.; FERREIRA, E.; STACHIW, R. **Produção e destinação dos resíduos gerados em serrarias no município de Rolim de Moura – RO**. Revista Brasileira de Ciências da Amazônia, v. 3, n. 1, p. 47-56, 2014.

PANGARKAR, B. L.; DESHMUKH, S. K.; SAPKAL, V. S.; SAPKAL, R. S. **Review of membrane distillation process for water purification**. Desalination and Water Treatment, Taylor & Francis, v. 57, p. 2959-2981, 2016.

PEKDEMIR, A. D.; SARIKAYA, Y.; ONAL, M. **Thermal transformation kinetics of kaolinitic clay**. Springer. Journal of Thermal Analysis Calorimetric, 123, p. 767-772, 2016.

PÉREZ, J. M.; RÍNCON, J. M.; ROMERO, M. **Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware**. Ceramic International, 38, p. 317-332, 2012.

PTACEK, P.; FRAJKOROVÁ, F.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T. **Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite**. Elsevier, Powder Technology, 264, p. 439-445, 2014a.

PTACEK, P.; OPRAVIL, T.; SOUKAL, F.; BRANDSTETTER, J.; HAVLICA, J.; MÁŠILKO, J. **HT-XRD non-isothermal kinetics study of delamination of kaolinite from termite mound**. Elsevier, Applied Clay Science, 95, p. 146-149, 2014b.

RAMALHO, M. A. F.; ALMEIDA, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L. **Caracterização de resíduos de Caulim e Granito para uso em massas cerâmicas – Parte I**. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2005.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2º ed, NEW YORK: WILEY, 1995.

REZENDE, M. L. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; NASCIMENTO, J. W. B.; LEAL, A. F. **Utilização de resíduo de caulim em blocos de vedação**. Revista Escola de Minas, v. 61, n. 3, 2008.

RIBEIRO, A. P.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CÁCERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. **Aplicações da tecnologia de membrana no processamento de óleos vegetais**. B.CEPPA, Curitiba, v. 23, p. 1-22, 2005.

ROCHA, P. D.; FRANÇA, M. I. C. **Avaliação de um sistema híbrido: Carvão ativado, membrana cerâmica e resina trocadora de íons para fins de abrandamento de águas**. Campina Grande, PB, 2015. Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial. Universidade Estadual da Paraíba.

SALVADOR, F. F.; SILVA, N. K. G.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. **Estudo experimental do tipo de separação de partículas em um hidrociclone concentrador**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Florianópolis, SC, 2014.

SALVADOR, F. F.; KYRIAKIDIS, Y. N.; GONÇALVES, S. M.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. **Estudo do efeito da permeabilidade na performance do hidrociclone cilíndrico filtrante**. Congresso Brasileiro de sistemas particulados – ENEMP, 2015.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas – volume 1**. Editora Edgard Blucher, 1989.

SANTOS, A. A.; MARUYAMA, C. M.; GENOVA, L. A. **Relação entre variáveis de processo e as curvas de compactação e microestruturas obtidas**. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, PE, 2011.

SARKAR, N.; LEE, K. S.; PARK, J. G.; MAZUMDER, S.; ANEZIRIS, C. G.; KIM, I. J. **Mechanical and thermal properties of highly porous Al₂TiO₅-Mullite ceramics**. Elsevier, Ceramic International, 2015.

SCHROEDER, P. A.; ERICKSON, G. **Kaolin: From Ancient Porcelains to Nanocomposites**. Elements, vol. 10, p. 177-182, 2014.

SILVA, M. P. B.; BARROZO, N. K. G. **Análise do diâmetro do orifício de underflow em um hidrociclone filtrante ótimo (HFOT 1)**. X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, v. 1, n. 1, 2014.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. **Membranas anisotrópicas de alumina sintetizada pelo método Pechini para aplicações em processos de separação.** Campina Grande, PB, 2015. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande.

SILVA, M. H.; OLIVEIRA, E. E. M. **Caracterização de suportes cerâmicos de óxido de titânio para tratamento de efluentes da área nuclear.** International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2017. P. 22-27, Belo Horizonte/MG, Brasil, October, 2017.

SILVA, C. P.; VIEIRA, R. S.; SILVA, I. C.; DORNELAS, A. S. P.; BARAÚNA, E. E. P. **Quantificação de Resíduos Produzidos nas Indústrias Madeireiras de Gurupi, TO.** Revista Floresta e Ambiente, n. 24, 2017.

SOUTO, K. M.; SILVA, A.; CARVALHO, L.; LIRA, H. L. **Classificação de Membranas Cerâmicas e Poliméricas quanto à faixa de porosidade utilizando um sistema de separação óleo/água em escala de laboratório.** Revista Matéria, v. 10, p.437-446, 2005.

SOUKAL, F.; PTACEK, P.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J.; BRANDSTETR, J. **Crystallization of spinel phase from metakaolinite: The nanisothermal thermodilatometric CRH study.** Elsevier. Powder Technology, v. 243, p. 40-45, 2013.

STAUDT, C.; MIXA, A. **Membrane-Based Separation of Phenol/Water Mixtures Using Ionically and Covalently Cross-Linked Ethylene-Methacrylic Acid Copolymers.** International Journal of Chemical Engineering, 2008. DOI: 10.1155/2008/319392.

STRATHMANN, H. **Membranas and Membrane Separation Process.** ULLMANN'S. Wiley-VCH, v. 22, p. 420-421, 2012.

STUBNA, I; SÍN, P; TRNÍK, A.; VEINTHAL, R. **Mechanical properties of kaolin during heating.** Key Engineering Materials, v. 527, p. 14-19, 2013.

STUDART, A. R. et al. **Processing routes to macroporous ceramics: a review.** Journal of the American Ceramic Society, v.89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

TEKLAY, A.; YIN, C.; ROSENDAHL, L.; BOJER, M. **Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study.** Elsevier. Cement and Concrete Research, 61-62, p. 11-19, 2014.

TUOTO, M. **Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira e preposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado.** Projeto PNUD. Curitiba/PR, Novembro, 2009.

UNUABONAH, E. I.; OWOLABI, B. I. O.; ADEBOWALE, K. O.; OFOMAJA, A. E. **Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay.** Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 292, p. 202-211, 2007.

WANG, H.; ZHOU, H. **Understand the Basics of Membrane Filtration.** American Institute of Chemical Engineers (AIChE). GE Global Research, 2013.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. **Kaolin and halloysite deposits of Brazil.** GeoScienceWorld, Clay Minerals, 2006.

ZHANG, Z. H.; ZHU, H. J.; ZHOU, C. H.; WANG, H. **Geopolymer from kaolin in China: An overview.** Elsevier. Applied Clay Science, 2015.

ZHOU, J.; ZHANG, X.; WANG, Y.; LARBOT, A.; HU, Z. **Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite.** Journal Porous Materials. Springer, 17, p. 1-9, 2010.

ZHU, L.; DONG, Y.; HAMPSHIRE, S.; CERNEAUX, S.; WINNUBST, L. **Waste-to-resource preparation of a porous ceramic membrane support featuring elongated mullite whiskers with enhanced porosity and permeance.** Elsevier, Journal of European Ceramic Society, 35, p. 711-721, 2015.

APÊNDICE A - Cadinhos contendo os resíduos da serragem da madeira posicionados na mufla.



APÊNDICE B - Ensaio de Arquimedes - Imersão dos corpos de prova em água por 24 h (a), determinação do peso imerso, remoção do excesso de água e, determinação do peso saturado (b).

