



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE FILTRO CERÂMICO A PARTIR DA DIATOMITA E
CASCA DE ARROZ CARBONIZADA VISANDO TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL**

Renata Priscilla de Araújo Souza

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

Co- Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar

Dissertação n° 84/ PPGCEM

**NATAL
2011**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE FILTRO CERÂMICO A PARTIR DA DIATOMITA E
CASCA DE ARROZ CARBONIZADA VISANDO TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL**

Renata Priscilla de Araújo Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciência Exata e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**NATAL
2011**

Seção de Informação e Referência

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Souza, Renata Priscilla de Araújo

Obtenção de filtro cerâmico a partir da diatomita e casca de arroz carbonizada visando tratamento de efluente têxtil / Renata Priscilla de Araújo Souza. – Natal, RN, 2011.

132 f. : il.

Orientador: Carlos Alberto Paskocimas.

Co-orientador: Wilson Acchar.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

1. Filtro cerâmico – Dissertação. 2. Lasca de arroz – Dissertação. 3. Diatomita – Dissertação. 4. Efluente – Dissertação. I. Paskocimas, Carlos Alberto. II. Acchar, Wilson. III Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620

DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que o aluno **RENATA PRISCILLA DE ARAUJO SOUZA** foi aprovado(a) na DEFESA de DISSERTAÇÃO em PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS/PPGCEM/CCET - NATAL - MESTRADO ACADEMICO do Curso de MESTRADO, no dia 17/10/2011, no(a) SALA DE AULAS DO PPGCEM, UFRN, cuja banca examinadora fora constituída pelos professores:

Doutor (a) CARLOS ALBERTO PASKOCIMAS
(Presidente)

Doutor (a) WILSON ACCHAR
(Interno)

Doutor (a) RASIAH LADCHUMANANANDASIVAM
(Externo ao Programa)

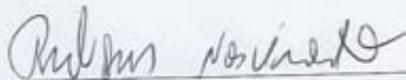
Doutor (a) EDI HARIMA
(Externo à Instituição)

A sua DISSERTAÇÃO intitulou-se:

Obtenção de filtro cerâmico a partir da diatomita e casca de arroz carbonizada visando tratamento de efluente têxtil.

Esta declaração não exclui o aluno de efetuar as mudanças sugeridas pela banca nem vale como outorga de grau de MESTRADO, de acordo com o definido na Resolução 072/2004-CONSEPE.

Natal, 17 de Outubro de 2011.



COORDENADOR(A) PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
Rubens Martins

STAPE 1350240

SIGAA | Copyright © 2006-2011 SUPERINTENDÊNCIA DE INFORMÁTICA - UFRN - (84) 3215-3148 -
sistemas1b.info.ufrn.br

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha mãe Ariana Araújo, a minha vó materna Hosana Araújo, ao meu tio Caio César Medeiros e sua esposa Ariane Medeiros, aos meus irmãos Diego Alex de Araújo e Yuri Araújo, A minha priminha recém chegada Maria Fernanda Medeiros, aos amigos e amigas de coração e ao meu noivo Saulo L. Trindade.

AGRADECIMENTO

Com muito carinho ao meu orientador e revisor bibliográfico Professor e Doutor Carlos Alberto Paskocimas por sua orientação e crença na minha capacidade acadêmica.

Ao Professor e Doutor Wilson Acchar por sua co-orientação e incentivo a pesquisa.

Ao Professor e Doutor Eijji Harima do IFRN por sempre ter estado ao meu lado durante minhas atividades acadêmicas, por sua enorme colaboração, pelo apoio técnico, pelo incentivo a pesquisa realizada, carinho e amizade.

A Prof^ª. Dr^ª. Fabiana Villela por ter sido minha orientadora de estágio a docência, por sua colaboração a pesquisa realizada, atenção dispensada e amizade.

Ao Prof. Msc. Silvagner Adolpho do departamento de Engenharia Têxtil por sua ajuda, amizade e apoio a pesquisa.

Aos professores avaliadores pelas contribuições, aos companheiros de curso e aos colegas de laboratório de cerâmica pelo carinho e amizade

Aos professores e funcionários da pós-graduação em ciência e engenharia dos materiais pela oportunidade, carinho, dedicação e respeito.

Ao CNPq pelo suporte financeiro

A minha família e amigos por compreenderem minha ausência em alguns momentos e por representarem o meu alicerce.

Ao senhor bom Deus que sempre esteve presente nos momentos mais difíceis da vida.

“Sem estas pessoas tão queridas e importantes, eu não daria esse passo tão importante em minha vida.”

Renata Araújo.

RESUMO

SOUZA, R. P. A. **Obtenção de filtro cerâmico a partir da diatomita e casca de arroz carbonizada visando tratamento de efluente têxtil.** 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2011.

Os efluentes liberados pela indústria têxtil possuem altas concentrações de álcalis, carboidratos, proteínas, além de corantes contendo metais pesados. Assim, foi produzido um filtro visando principalmente à remoção da cor. Para sua obtenção foi usado a casca de arroz carbonizada e a diatomita, que possuem basicamente sílica amorfa hidratada na estrutura. A sílica apresenta-se sob três formas cristalinas: Quartzo, tridimita e cristobalita. De acordo com as considerações citadas, este estudo foi dividido em duas etapas, a primeira etapa corresponde à obtenção do filtro e a segunda parte a realização dos ensaios no efluente/filtro, tendo em vista verificar a eficiência da remoção da cor. Primeiramente, a matéria-prima foi submetida a uma análise química e de DRX, em seguida a diatomita foi misturada, via úmido, em um moinho planetário com 20 %, 40 %, 60 % e 80 % de cinza de casca de arroz. Foi adicionada a mistura 5 % de carboximetilcelulose (CMC) como ligante a temperatura ambiente. Os corpos de prova foram compactados uniaxialmente em matriz metálica de 0,3 x 0,1 cm² de área a uma pressão de 167 MPa através de prensa hidráulica e posteriormente sinterizados em temperaturas de 1.000°C, 1.200°C e 1.400°C por 1 h e submetidos a ensaios de granulometria a laser, retração linear, absorção de água, porosidade aparente, resistência à flexão, DTA, DTG e DRX. Para analisar a estrutura de poros das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e foi realizados ensaios em um porosímetro de mercúrio para verificar o tamanho médio dos poros e densidade real das amostras. Na segunda etapa, foi feito a coleta das amostras do efluente de uma empresa, cujo nome será preservado, alocada em Igapó – RN. O efluente sofreu um pré-tratamento antes da filtração sendo assim submetido a um tratamento de flotação. O efluente foi então caracterizado antes e depois da filtração, com parâmetros de cor, turbidez, sólidos suspensos, pH, demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO). Assim, através da análise de DRX, foi observado formação de cristobalita α em todas as amostras. O melhor tamanho médio de poro encontrado foi de 1,75 μm com porosidade aparente foi 61,04 %, obtendo assim uma remoção de cor média de 97,9 % e remoção de sólido suspensos de 99,8 %.

Palavras - chave: Filtro Cerâmico, Casca de Arroz, Diatomito e Efluente.

ABSTRACT

SOUZA, R. P. A. **Obtaining ceramic filter from the diatomite and rice hulls aiming primarily to the textile effluent treatment.** 2011. 108 f. Master Dissertation – Post-Graduation in Science and Engineering of Materials Program, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2011.

The effluents released by the textile industry have high concentrations of alkali, carbohydrates, proteins, in addition to colors containing heavy metals. Therefore, a filter was prepared aiming primarily to the removal of color. In order to prepare this filter, rice hulls and diatomite were used, which have in their structure, basically amorphous hydrated silica. The silica exists in three crystalline forms: quartz, tridymite and cristobalite. In accordance with the above considerations, this study was divided into two stages; the first corresponds to the preparation of the filter and the second to carry out the tests in the effluent/filter in order to verify the efficiency of the color removal. First, the raw material was subjected to a chemical analysis and XRD, and then the diatomite was mixed, via humid, with a planetarium windmill with 20 %, 40 %, 60 % and 80 % of rice husk ash. To the mixture, 5 % carboxymethylcellulose (CMC) was added as a binder at room temperature. The samples were uniaxially compacted into metallic matrix of 0.3 x 0.1 cm² of area at a pressure of 167 MPa by means of hydraulic press and then sintered at temperatures of 1,000 °C, 1,200 °C and 1,400 °C for 1 h and submitted to granulometry test using laser, linear retraction, water absorption, apparent porosity and resistance to bending, DTA, TMA and XRD. To examine the pore structure of the samples scanning electron microscope (SEM) was used. Also tests were carried out in a mercury porosimeter to verify the average size of the pores and real density of the samples. In the second stage, samples of the effluent were collected from a local industry, whose name will be preserved, located in Igapó, in the State of Rio Grande do Norte - RN. The effluent was first pretreated before filtration and then subjected to a treatment of flotation. The effluent was then characterized before and after filtration, with parameters of color, turbidity, suspended solids, pH, chemical and biochemical oxygen demand (COD and BOD). Thus, through the XRD analysis the formation of cristobalite α in all samples was observed. The best average size of pore was found to be 1.75 μm with 61.04 % apparent porosity, thus obtaining an average 97.9 % color removal and 99.8 % removal of suspended solid.

Key words: Ceramic filter, Rice husk, Diatomite and Effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema de transformação das estruturas cristalinas da sílica de baixa para alta temperatura	24
Figura 2 -	Estrutura cristalina do quartzo de baixa energia (Alfa) e do de alta energia (Beta).	24
Figura 3 -	Tipos de transformações de fase, I – Reconstitutiva, II – Displaciva	25
Figura 4 -	Relações de estabilidade do sistema SiO_2	27
Figura 5 -	Expansão volumétrica das estruturas α e β -quartzo	29
Figura 6 -	Diagrama de equilíbrio da sílica.	30
Figura 7	Difração de Raio-X contendo as etapas de transformação da sílica amorfa para tridimita.	31
Figura 8 -	Representação da cristobalita de baixa temperatura e alta temperatura.	31
Figura 9 -	Expansão térmica das estruturas polimorfos do sistema SiO_2 .	32
Figura 10 -	Diagrama de equilíbrio para o sistema CaO-SiO_2 .	34
Figura 11 -	Características típicas da cinza de casca de arroz: a) morfologia; b) epiderme interna.	36
Figura 12 -	Detalhe morfológico da diatomita quando calcinada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$	40
Figura 13 -	Ftalocianina de cobre (Cor azul).	47
Figura 14 -	Fluxograma da classificação dos sólidos presentes em um efluente industrial.	50
Figura 15 -	Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.	52

Figura 16 -	Exemplo onde o ar dissolvido é imediatamente libertado em um tanque sob a forma de bolhas finas, que aderem às partículas de lama, arrastando-as para a superfície e formando uma camada densa que pode ser removida.	57
Figura 17 -	Diagrama esquemático comparando as forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.	59
Figura 18 -	Representação esquemática de retenção de sólidos por filtração.	62
Figura 19 -	Desenho esquemático mostrando a compactação por prensagem.	64
Figura 20 -	Tem-se crescimento de pescoço entre os contatos das partículas na etapa de sinterização.	66
Figura 21 -	Representa a evolução esquemática do crescimento de grão, pescoços e redução de poros do processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear.	67
Figura 22 -	Fluxograma geral dos processos de sinterização.	68
Figura 23 -	Mecanismos de transporte verificados na sinterização via fase sólida.	69
Figura 24 -	Mudanças na forma do poro. (a) sem retração, (b) com retração.	70
Figura 25 -	Micrografia do desenvolvimento da microestrutura da alumina.	72
Figura 26 -	Desenho esquemático dos estágios de sinterização via fase líquida.	73
Figura 27	Imagens 27a, 27b, 27c e 27d correspondem consecutivamente as etapas de obtenção da casca de arroz carboniza de modo caseiro e manual.	75

Figura 28	Imagem do tanque de equalização do efluente no dia da coleta	76
Figura 29	Porta filtro Millipore Sistema Asséptico Sterifil e bomba de vácuo Tecnal TE-058.	80
Figura 30	Distribuição granulométrica das partículas da formulação com 20 % Diatomito (F2).	92
Figura 31	Distribuição granulométrica das partículas da formulação com 40 % Diatomito (F4).	93
Figura 32	Distribuição granulométrica das partículas da formulação com 60 % Diatomito (F6).	93
Figura 33	Distribuição granulométrica das partículas da formulação com 80 % Diatomito (F8).	94
Figura 34	Resultados dos ensaios de massa específica aparente do material sinterizado em diferentes temperaturas.	95
Figura 35	Resultados dos ensaios de absorção de água do material sinterizado em diferentes temperaturas.	96
Figura 36	Resultados dos ensaios de porosidade aparente do material sinterizado em diferentes temperaturas.	96
Figura 37	Resultados dos ensaios de retração linear do material sinterizado em diferentes temperaturas.	96
Figura 38	Resultados dos ensaios de flexão de três pontos do material sinterizado em diferentes temperaturas.	97
Figura 39	Análise térmica da amostra com 20% Diatomito (F2).	101
Figura 40	Análise térmica da amostra com 40% Diatomito (F4).	102
Figura 41	Análise térmica da amostra com 60% Diatomito (F6).	104
Figura 42	Análise térmica da amostra com 80% Diatomito (F8).	104
Figura 43	Resultados da difração de Raios-X das matérias primas.	105

Figura 44	Difração de Raios-X da formulação com 20 % Diatomito sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C .	107
Figura 45	Difração de Raios-X da formulação com 40 % Diatomito sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C .	108
Figura 46	Difração de Raios-X da formulação com 60 % Diatomito sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C .	110
Figura 47	Difração de Raios-X da formulação com 60 % Diatomito sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C .	111
Figura 48	Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras com maior percentual de cinza com aumento de 1000x das amostras sinterizadas.	113
Figura 49	Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras com maior percentual de diatomita com aumento de 1000x das amostras sinterizadas.	114
Figura 50	O béquer (a) contém o efluente bruto, o (b) o efluente que sofreu o pré-tratamento de flotação e (c) o efluente tratado pela membrana obtida.	115
Figura 51	Resultados da espectrofotometria do efluente equalizado.	116
Figura 52	Resultados da espectrofotometria do efluente flotado.	116
Figura 53	Resultados da espectrofotometria do efluente filtrado.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais formas da sílica e suas modificações	23
Tabela 2 -	Relações de estabilidade da sílica	26
Tabela 3 -	Distribuição geométrica de oito polimorfos da sílica	32
Tabela 4 -	Reservas brasileiras de diatomita	44
Tabela 5 -	Características dos despejos do processamento do algodão	43
Tabela 6 -	Composição química da casca de arroz carbonizada e da diatomita	76
Tabela 7 -	Características do efluente bruto da empresa	77
Tabela 8 -	Formulações a base de diatomita e cinza da casca de arroz	78
Tabela 9 -	Teste de clarificação por flotação	86
Tabela 10 -	Resultados obtidos para densidade real	98
Tabela 11 -	Resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio.	98
Tabela 12 -	Eficiência da flotação e da filtração	118

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
AA	Absorção de água aparente.
ABS	Absorbância
APHA	<i>American public health association</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.
CCA	Casca de arroz carbonizada.
DRX	Difratometria de Raios X.
DTA	Análise térmica diferencial
DQO	Demanda química de oxigênio.
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio.
ETE	Estação de tratamento de efluentes.
F2	Formulação contendo 20 % de Diatomita.
F4	Formulação contendo 40 % de Diatomita.
F6	Formulação contendo 60 % de Diatomita.
F8	Formulação contendo 80 % de Diatomita.
FAD	Flotação por ar dissolvido.
FAI	Flotação por ar induzido.
MEA	Massa específica aparente
Ms	Massa seca.
Mu	Massa úmida.
Mi	Massa imersa.
NCWQ	<i>National commission on water quality.</i>
PA	Porosidade aparente.
RLQ	Retração linear de queima.
RN	Rio Grande do Norte.
SS	Sólidos suspensos.
SST	Sólidos suspensos totais.
SSF	Sólidos suspensos fixos.
SSV	Sólidos suspensos voláteis.
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1. MATERIAIS CERÂMICOS.....	18
2.1.1. Cerâmicas porosas.....	19
2.1.1.1. Porosidade e estrutura de poro.....	21
2.2. SÍLICA.....	22
2.3. CASCA DE ARROZ.....	35
2.4. DIATOMITA.....	38
2.5. A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	45
2.5.1. Efluente têxtil.....	47
2.5.2. Corantes têxteis.....	52
2.5.2.1. Remoção de corantes têxteis.....	55
2.5.2.1.1. Flotação e filtração.....	57
2.5.2.1.1.1. Flotação.....	57
2.5.2.1.1.2. Filtração.....	60
2.6. COMPACTAÇÃO.....	63
2.7. SINTERIZAÇÃO.....	65
2.7.1. Sinterização via fase sólida.....	69
2.7.2. Sinterização via fase líquida.....	73
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
3.1. MATERIAIS.....	75
3.2. MÉTODOS.....	78
3.2.1. Primeira etapa: Obtenção do filtro.....	78

3.2.1.1. Absorção de água aparente.....	81
3.2.1.2. Porosidade aparente.....	81
3.2.1.3. Massa específica aparente.....	82
3.2.1.4. Retração linear de queima.....	82
3.2.1.5. Análise química.....	82
3.2.1.6. A Difração de Raios-X (DRX).....	83
3.2.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	84
3.2.1.8. Porosimetria por mercúrio.....	84
3.2.1.9. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	85
3.2.1.10. Granulometria a laser.....	85
3.2.2. Segunda etapa: Remoção da cor.....	86
3.2.2.1. Cor.....	87
3.2.2.2. Turbidez.....	87
3.2.2.3. Sólidos suspensos.....	88
3.2.2.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	89
3.2.2.5. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	89
3.2.2.6. Fósforo.....	89
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
4.1. FILTRO CERÂMICO.....	90
4.1.1. Análise química.....	90
4.1.2. Análise granulométrica laser.....	92
4.1.3. Ensaios físicos-mecânicos.....	95
4.1.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	98
4.1.5. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	100
4.1.5.1. Formulações com mais casca de arroz carbonizada.....	100
4.1.5.2. Formulações com mais ditomota.....	103

4.1.6.2. Formulações com mais ditomota.....	109
4.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	112
4.1.7.1. Formulações com mais casca de arroz carbonizada.....	113
4.1.7.2. Formulações com mais diatomita.....	114
4.2. EFLUENTE TÊXTIL.....	115
4.2.1. Ensaio de filtrabilidade.....	115
4.2.2. Análise qualitativa e quantitativa da cor.....	116
4.2.3. Capacidade de filtração da membrana.....	118
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	119
	120
REFERÊNCIAS.....	121

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

No Rio Grande do Norte, a indústria têxtil se concentra na região metropolitana de Natal possuindo varias empresas de grande, médio e pequeno porte. Essa indústria utiliza entre 200-270 m³ de água para produzir uma tonelada de produto têxtil. Este processo gera grande quantidade de efluente com carga importante de poluente, ou vez que cerca de 90% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento têxtil são eliminados após cumprirem seus objetivos. (VIANA, 2008).

As águas residuárias geradas pelas indústrias têxteis possuem elevadas concentrações de corantes, que contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies, e ainda apresentam acentuado potencial recalcitrante, além de serem cancerígenos e mutagênicos. Os efluentes destas indústrias, se não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, são capazes de atingir reservatórios e estações de água, sendo esta a preocupação ecológica mais emergente (VANDEVIVER *et al.*, 1998).

A casca de arroz é um dos maiores rejeitos agrícolas. Estima-se atualmente que a produção mundial anual de arroz é de 100 milhões de toneladas e assim é gerado a cada ano um volume considerável de grãos e da casca. No processamento industrial do arroz, as cascas correspondem a aproximadamente 20% do peso dos resíduos e são um material fibroso composto principalmente de 50% de celulose, 30% de lignina e 20 % de resíduos inorgânicos.

Contém em peso, aproximadamente, 95 a 98% em massa de sílica. Dentre as plantas que possuem sílica na estrutura, a casca do arroz é o que contém maior teor de sílica na forma amorfa hidratada que gira entorno de 80 a 95 % de composição. Onde essas partículas de sílica possuem tamanho médio inferiores a 25 µm.

A casca não possui valor comercial e têm baixa densidade e peso específico, além de lenta biodegradação, permanecendo em sua forma original por longos períodos de tempo. É geralmente usada como fonte alternativa de energia calorífica porque apresentam um alto poder energético, já que contêm quase 80% de seu peso em carbono. Após a sua queima sobra a cinza de difícil degradação e com pouquíssimo nutriente para o solo, de modo que não serve como fertilizante. Essas cascas, quando não são queimadas visando ao aproveitamento energético, são deixadas no meio ambiente, criando problemas de estética, que se agravam quando levadas pelo vento para outras áreas.

Essa cinza contém, além da matéria prima orgânica remanescente, pó fino de sílica, com partículas na forma acicular, que causa dano ao sistema respiratório. Também quando em contato com a pele causa irritação. (HARIMA, 1997)

Outra fonte de sílica segundo Abreu (1973), é a diatomita, Kieselguhr, celite ou terra diatomácea, é um material pulverulento, muito leve, de estrutura alveolar, formado de minúsculas frústulas silicosas de algas diatomáceas. Em termos químico-mineralógicos, o diatomito não é mais do que sílica amorfa, hidratada ou opalina. ANTONIDES (1998) e DOLLEY (2003), citam que após a secagem em forno, a análise do minério de terra diatomácea, utilizada em diversas aplicações comerciais, mostraram conter de 80 a 90 % de sílica (SiO_2), podendo em alguns casos conter até 95%; a quantia de alumina (Al_2O_3) está entre 2 a 4 % atribuída a argila misturada ao minério de diatomita e hematita (Fe_2O_3) entre 2 a 4 %, podendo conter entre 3.5 e 8 % de água estrutural.

O presente trabalho tem como objetivo dar destino a casca de arroz que é um dos maiores rejeitos agrícolas atuais, visando assim aplicar sua cinza na fabricação de um filtro, junto ao diatomito, que será utilizado nas composições a fim de diminuir a grande perda de massa da cinza após a sua sinterização.

Assim foi dada uma aplicação ao filtro na área de tratamento de efluentes têxteis visando a remoção da cor desses efluentes que são ricos em corantes com metais pesados que é de difícil remoção. O efluente têxtil é nada mais que um dos grandes resíduos líquidos industriais atuais e que causam sérios danos ambientais quando não tratados adequadamente. Com finalidade de alcançar as metas da pesquisa esse estudo foi dividido em duas etapas, a primeira foi à obtenção do filtro com um tamanho médio de poro inferior ou igual a $1,2 \mu\text{m}$ e a segunda parte foi à realização dos ensaios no efluente/filtro, tendo como objetivo verificar a eficiência da remoção da cor.

A apresentação da dissertação segue a seqüência tradicional, apresentando no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica do assunto a ser explorado. Esta revisão aborda sucintamente os principais aspectos dos materiais cerâmicos porosos, da sílica, da casca de arroz, do diatomito e do efluente têxtil. Uma breve apresentação dos tratamentos possíveis para esse tipo de efluente também é explorado nesse capítulo, destacando aqueles usados durante o estudo. No Capítulo 3 é apresentada uma descrição dos materiais, procedimento experimental, metodologia e técnicas de caracterização utilizada na pesquisa. No Capítulo 4 a apresentação e discussão dos resultados obtidos neste trabalho. Finalmente, as conclusões, sugestões e referências são dispostas em ordem alfabética no fim do trabalho.

Capítulo 2

Revisão da literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. MATERIAIS CERÂMICOS

A cerâmica é uma das classes mais antigas de materiais tecnologicamente úteis. Enquanto os metais dominaram as aplicações na engenharia, as cerâmicas foram largamente utilizadas para prover isolamento térmico e elétrico, e vêm emergindo como importante material estrutural (BRITO, 2005). Podemos defini-las como a arte de fabricar e usar artigos sólidos normalmente submetidos a alta temperatura durante sua produção ou uso, os quais são constituídos, principalmente, por compostos de metais e não-metais. As características mais comuns destes materiais são: resistência mecânica a altas temperaturas; eletricamente isolantes ou semicondutores com várias propriedades magnéticas e dielétricas e baixa tenacidade (KINGERY, 1976).

As propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas pelas propriedades de cada fase presente e como cada uma dessas fases, incluindo a porosidade e em muitos casos as interfaces estão arrançadas (microestrutura). Estes podem mudar de transparente para translúcido com uma diferença de 0,1% na porosidade (KINGERY, 1976).

Existem basicamente duas classificações entre os materiais: cerâmicas tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais têm sido produzidas por séculos. Podem ser definidas como aquelas que compreendem a indústria dos silicatos - argilas, cimentos e vidros de silicatos. As cerâmicas avançadas são cerâmicas de alta tecnologia que têm únicas e excelentes propriedades tais como: elevadas resistências a altas temperaturas, propriedades mecânicas superiores, propriedades elétricas especiais e maiores resistências a ataque químico. Elas foram desenvolvidas para atender as necessidades de aplicações que as cerâmicas tradicionais não podiam oferecer, e por causa da real necessidade de novos materiais que transformem projetos disponíveis em produtos úteis (BRITO, 2005).

2.1.1 Cerâmicas porosas

Meios cerâmicos porosos é uma classe de materiais caracterizados por uma rede tridimensional de poros dispostos de forma regular e interconectados entre si através de canais (SHEPPARD, 1993).

Em termos de microestrutura, os cerâmicos muito porosos podem ser classificados como fibrosos ou celulares. Os primeiros são constituídos por um emaranhado de fibras de vidro ou cerâmicas e o segundo por um arranjo relativamente regular de células ocas, abertas (como uma esponja) ou fechadas (como uma espuma de sabão), formando uma rede tridimensional. Estes últimos possuem a vantagem de isotropia das propriedades. Contudo, as aplicações estruturais destes materiais estão bastante limitadas, devido apresentarem baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura, atribuídos a sua porosidade (ROCHA, 2000).

Uma das maneiras de criar poros num corpo cerâmico (talvez a mais imediata) consiste na perfuração do corpo ainda verde, de forma a se obter canais paralelos. Esta técnica é claramente inadequada para a maior parte das aplicações de engenharia, onde geralmente se pretende uma estrutura de poros sinuosos, interconectados ou não. Outra técnica é a adição de um pó orgânico à mistura de pós cerâmicos antes da conformação, sendo a estrutura porosa produzida após queima do orgânico. É uma técnica utilizada na indústria tradicional para produzir, por exemplo, materiais isolantes.

Já mais elaborada é a preparação de suspensões de cerâmicos sob a forma de espuma estabilizada, com sérias dificuldades de manipulação (conformação, secagem, etc.) Outra técnica de produção de cerâmicos porosos celulares, baseia-se na adição de um agente gerador de espuma. A técnica que oferece melhores perspectivas para a obtenção de produtos cerâmicos porosos celulares de alta qualidade é a técnica da réplica, que consiste no revestimento de uma matriz orgânica (e.g. esponjas, feltros) com uma suspensão cerâmica seguida de queima da matriz e sinterização da sua réplica (ROCHA, 2000).

Muitos outros métodos são usados para fabricar cerâmicas porosas, incluindo lixiviação química (tamanho de poro entre 10 e 100 nm), processamento sol-gel (tamanho e poro menor que 50nm), sinterização no estado sólido (tamanho de poro entre 100 e 1000 nm). O tamanho dos poros, neste último caso, pode ser controlado pelo ajuste tanto do tamanho de partícula do material de partida quanto da temperatura e tempo de sinterização (SHEPPARD, 1993).

Os corpos cerâmicos porosos são utilizados em diversas áreas da indústria. Os filtros e as membranas que são largamente utilizados nos mais variados processos e estão classificados de acordo com a característica de cada tipo de estrutura de poros

2.1.1.1. Porosidade e estrutura de poro

A porosidade de um material depende das varias partículas minerais que este possa ser constituído, dos agregados calcinados, e aglomerados contendo poros intersticiais, microfissuras e poros.

Estes podem variar de tamanho e estrutura podendo ou não estar acessível pela superfície. Detalhes mais específicos da superfície e da estrutura interna dos poros podem ser observados examinando microscopicamente as superfícies externas e fraturas ou superfícies polidas da estrutura interna. A faixa aproximada de tamanhos de poros é facilmente obtida por análise de imagem. No entanto, a descrição quantitativa, volumétrica da distribuição de tamanho dos poros e estrutura, a partir de imagens bidimensionais é um problema muito complexo.

A partir do conhecimento da estrutura do material cerâmico poroso, torna-se possível, determinar a sua futura aplicabilidade, como por exemplo, um agente filtrante e/ou saber se o material examinado será eficiente em sua função pretendida. No caso do uso como a gente filtrante se faz importante conhecer o fluido a ser tratado para se ter a informação do tamanho médio de poro necessário para máxima eficiência do mesmo.

2.2. SÍLICA

A sílica é um material muito importante para a indústria cerâmica, pois é o insumo principal usado nos vidros, esmaltes e abrasivos. Seu uso extensivo é devido à dureza, seu ponto de fusão, ao baixo custo e na habilidade de formar vidros (NORTON, 1957).

A formação da sílica é o resultado da combinação de silício e oxigênio, originando a segunda molécula mais abundante na terra (SiO_2). Existem muitas maneiras das moléculas de dióxido de silício serem organizadas para formar um mineral. Nos silicatos, os íons dos oxigênios de todos os quatro cantos do tetraedro SiO_4^{4-} são compartilhados com os tetraedros adjacentes, satisfazendo todas as valências dos oxigênios e deixando a unidade sem carga residual. Assim, temos várias formas de minerais de sílica com a mesma fórmula: SiO_2 . Pode-se destacar então duas características nesse sistema: (1) o número dos arranjos a serem formados é tão grande quanto as variações dos ângulos tetraédricos (Si-O-Si) e das possíveis rotações do tetraedro; (2) a estrutura tem que ser necessariamente aberta, com grandes espaços intersticiais e as estabilidades das várias formas não são determinadas pelo empacotamento de seus átomos (MCCOLM, 1983).

Descobriu-se, em 1900, que a sílica existe em três principais formas cristalinas: quartzo, tridimita e cristobalita, sendo assim um material polimorfo. Chamamos de polimorfo o sistema que apresenta duas ou mais formas cristalinas, apesar de possuírem composições químicas idênticas e propriedades físicas e químicas diferentes. Cada uma dessas formas tem suas próprias modificações estáveis a altas e baixas temperaturas, correspondendo a diferentes maneiras de se combinar os grupos tetraédricos (EITEL, 1954).

A Tabela 1 contém um resumo dessas modificações. É importante ressaltar que a γ -tridimita também é chamada de β'' ou β_2 por muitos autores (GREEN, 1953).

Tabela 1 – Principais formas da sílica e suas modificações

Principais formas da sílica	Modificações existentes		
	Quartzo	α	β
Tridimita	α	β	γ
Cristobalita	α	β	

Fonte: GREEN, 1953.

Além das modificações citadas acima, existem outras raras formas de SiO_2 encontradas a altas pressões conhecidas como coesita, keatita e stishovita (GREEN, 1953).

As fases α , de baixa temperatura, são normalmente mais espaçadas que as fases β , fases de alta temperatura (Figura 2). A transição de uma estrutura mais densa (β) para uma estrutura mais ampla (α) deve acontecer então superando a barreira de energia. A facilidade com que elas irão ocorrer pode variar dependendo principalmente das condições de pressão e temperatura empregadas (EITEL, 1954).

As modificações de alta temperatura apresentam simetrias maiores que as formas de baixa temperatura, como mostrado no esquema abaixo (MCCOLM, 1983):

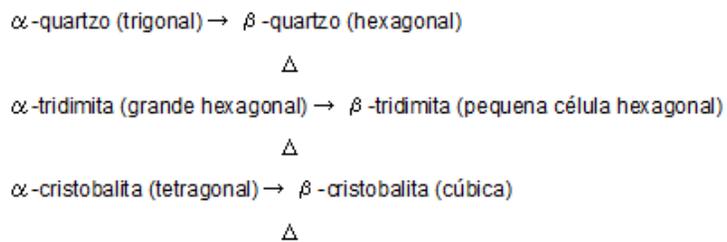


Figura 1 – Esquema de transformação das estruturas cristalinas da sílica de baixa para alta temperatura.

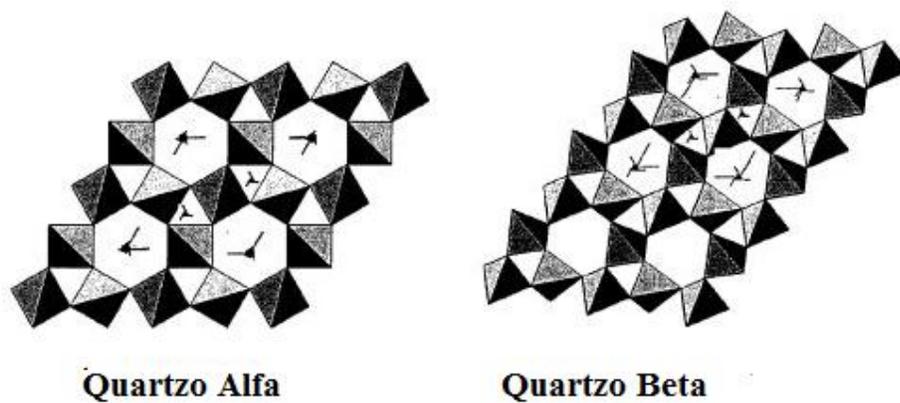


Figura 2– Estrutura cristalina do quartzo de baixa energia (Alfa) e do de alta energia (Beta).

Existem basicamente dois tipos de transformações de fase: transformações displacivas (ou martensíticas) e reconstitutivas. Nas transformações reconstitutivas, a estrutura é desintegrada em unidades menores que devem ser reconstruídas em estruturas α . Ela se dá pela quebra das ligações Si-O-Si seguida pelo rearranjo do tetraedro SiO_4 . Essas transformações são lentas e requerem uma grande quantidade de energia para mudar a rede cristalina, geralmente não são reversíveis ou muito pouco reversíveis a uma atmosfera de pressão. São transformações difusionais (EITEL, 1954).

Outro tipo clássico de transformação de fase é a displaciva ou martensítica, que é mais fácil de ocorrer. Ligações de primeira coordenação não são quebradas, ocorrendo apenas pequenas alterações na direção e no comprimento o que resulta em transformações praticamente instantâneas. Esse tipo de transformação pode ser caracterizada pela baixa barreira de energia entre as fases (EITEL, 1954). A Figura 3 apresenta a diferença na barreira de energia para os dois casos mostrados acima.

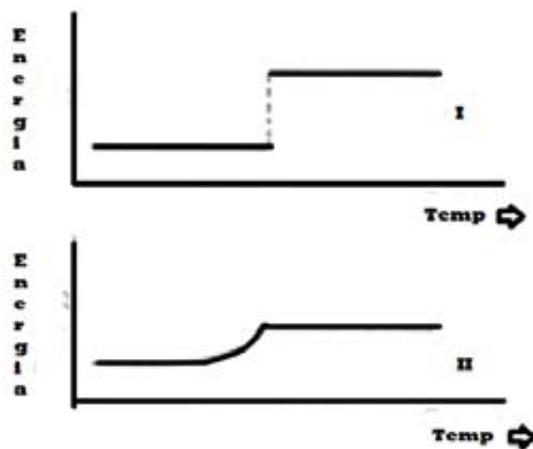


Figura 3 - Tipos de transformações de fase, I – Reconstitutiva, II – Displaciva (EITEL, 1954).

A base do conhecimento físico-químico do sistema da sílica foi feita por Fenner, que estudou as condições de estabilidade das diferentes formas de sílica. Esse estudo foi reexaminado por Nieuwenburg que confirmou as faixas de temperaturas onde o quartzo, a tridimita e a cristobalita são estáveis (EITEL, 1954). Apenas há alguns anos atrás, Fenner obteve resultados definitivos sobre as relações de estabilidade dos minerais a base de sílica. A seqüência das transformações de fase obtidas por Fenner está elucidada na Tabela 2 abaixo (GREEN, 1953):

Tabela 2 - Relações de estabilidade da sílica

Temperatura (°C)	Mudanças cristalinas
117	α -tridimita \leftrightarrow β -tridimita
163	β -tridimita \leftrightarrow γ -tridimita
275	α -cristobalita \leftrightarrow β -cristobalita
572	β -quartzo \rightarrow α -quartzo
573	α -quartzo \rightarrow β -quartzo
870	quartzo β \leftrightarrow tridimita α
1470	tridimita β \leftrightarrow cristobalita α
1713	β -cristobalita \rightarrow <i>sílica amorfa</i>

Fonte: (BRITO, 2005.)

O diagrama esquemático na Figura 4 contém as transformações de fase ocorridas no sistema da sílica. O eixo da temperatura é real, mas o eixo da pressão é apenas esquemático, pois as pressões assumidas nesse experimento foram aproximadamente de uma atmosfera.

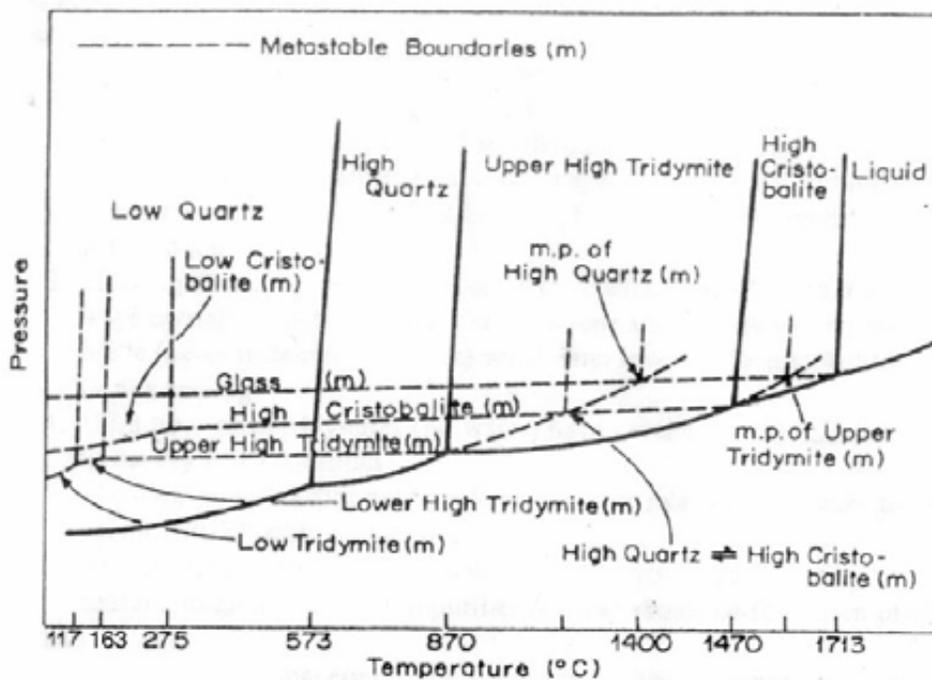


Figura 4 - Relações de estabilidade do sistema SiO_2 (GREEN, 1953).

Muitos dos eventos apresentados no diagrama de estabilidade são bem conhecidos e estabilizados, tais como: a rápida e reversível transformação de fase do $\alpha \leftrightarrow \beta$ -quartzo a 573 °C, o ponto de fusão da β -cristobalita a 1713 °C e a obtenção da sílica amorfa a temperatura ambiente quando partimos de um líquido de sílica subresfriado (HUMMEL, 1984).

As linhas tracejadas indicam os eventos metaestáveis. O diagrama sugere que o β -quartzo superaquecido pode se transformar em β -cristobalita subresfriada por volta de 1200 °C, e a fusão dessa sílica subresfriada acontece por volta de 1450 °C. Outro evento metaestável que pode ocorrer envolve a fusão da tridimita de alta temperatura na região de estabilidade de temperatura da β -cristobalita (entre 1470 e 1713 °C). Durante a preparação comercial da *sílica amorfa*, partindo de materiais quartzosos naturais, pode-se perceber que sua fusão ocorre abaixo de 1713 °C (HUMMEL, 1984).

As transformações estáveis, metaestáveis ou fusões serão principalmente influenciadas pela taxa de aquecimento e resfriamento, tão quanto pelo os efeitos de tamanho de partícula, condições de superfície e pela presença de pequenas quantidades de impurezas (HUMMEL, 1984).

O diagrama apresentado na Figura 4 não nos dá a informação da taxa em que as transformações acontecem. Segundo Brito (2005), quando há a quebra de ligações, como, por exemplo, nas transformações do quartzo para tridimita e cristobalita, o processo é lento (transformações reconstitutivas), mas quando ocorrem apenas pequenas alterações na direção e no comprimento das ligações, a velocidade das transformações é muito rápida (transformações displacivas). São exemplos as transformações das formas de baixa para alta temperatura do quartzo, tridimita e cristobalita.

A transformação $\alpha \leftrightarrow \beta$ quartzo é um tipo de reação polimorfa reversível do sistema da sílica. Ela acontece com forte descontinuidade a 575 °C. (PHELPS *et al*) observaram que durante o aquecimento, a temperatura de transformação para o quartzo é precisamente medida em 573,3 °C, mas no resfriamento ocorre em 572,4 °C. Na indústria cerâmica a expansão volumétrica é um fator muito importante, pois pode gerar defeitos definitivos no produto final, tais como trincas e peças quebradas.

A Figura 5 elucida o comportamento das duas formas de quartzo durante a expansão térmica. Nota-se a forma α expandindo com o aumento da temperatura até a transformação de fase, quando passamos a ter a presença da fase β . Na forma α , com o aumento da temperatura o ângulo Si-O-Si aumenta de 143°C para 150°C , melhorando o *overlap* das ligações π entre Si-O. Com isso, a expansão volumétrica observada deve ser devido a mudança do ângulo Si-O-Si. Na forma β , a expansão nula é atribuída às vibrações atômicas altamente preferidas para o espaço aberto em estruturas tal que um aumento em distância Si-O é compensado para por uma diminuição em ângulo Si-O-Si (MCCOLM, 1983).

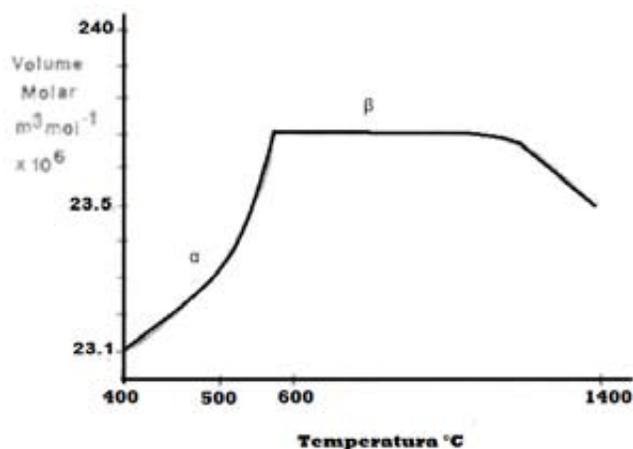


Figura 5 – Expansão volumétrica das estruturas α e β -quartzo (MCCOLM, 1984).

A Figura 6 ilustra a forma de sílica estável a altas temperaturas chamada de cristobalita. Ela cristaliza seu sistema (cúbico) com uma estrutura um pouco diferente da do quartzo (Figura 8). A baixa temperatura ela é metaestável, onde sua estrutura é ligeiramente menos aberta e se torna tetragonal.

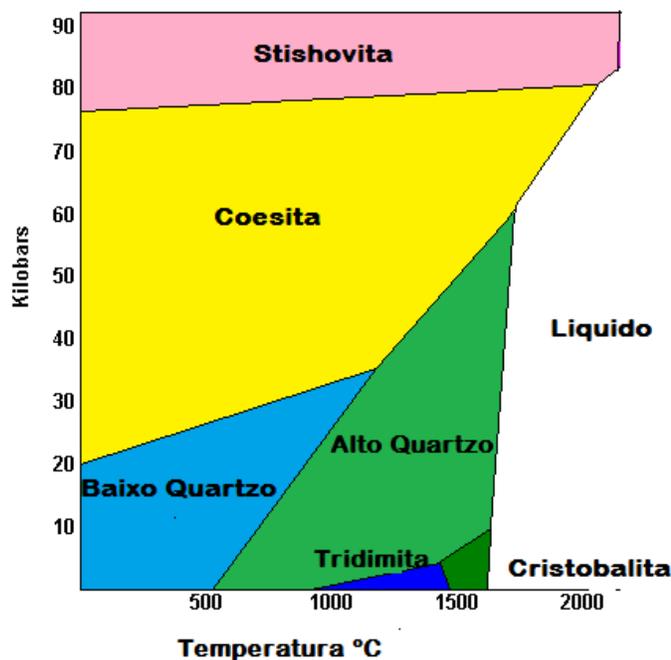


Figura 6 - Diagrama de equilíbrio da sílica.

Os diagramas de fase mais publicados envolvendo SiO₂ atribuem arbitrariamente 1470 °C como a temperatura para a inversão tridimita-cristobalita, embora seja do conhecimento comum também a esses diagramas que a cristobalita cristaliza-se a partir de um material amorfo dentro do intervalo de estabilidade de 870 °C. Situação que pode ser analisada na Figura 7 e Tabela 3 que contém as etapas de transformação da sílica amorfa para tridimita. Tem, em fato, que a temperatura de estabilidade da tridimita depende da presença de impurezas (FLORKE, 1955, 1961).

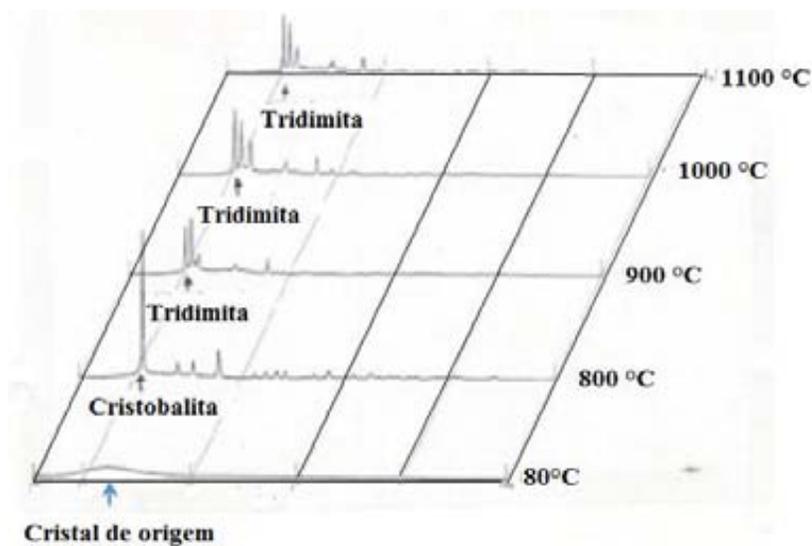


Figura 7 – Difração de Raio-X contendo as etapas de transformação da sílica amorfa para tridimita.

Há um grande interesse em estudar a fase cristobalita (Figura 8) de alta temperatura, pois esse reside no fato dessa fase apresentar baixo coeficiente de expansão térmica, baixa densidade, alto ponto de fusão, baixa condutividade térmica.

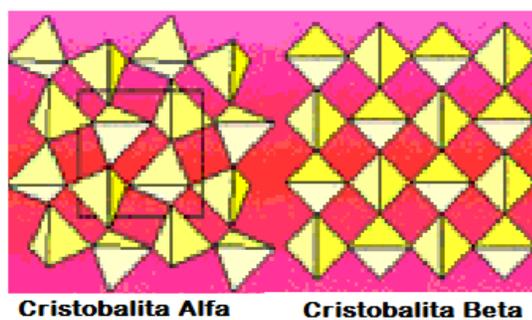


Figura 8 – Representação da cristobalita de baixa temperatura e alta temperatura.

Tabela 3 - Distribuição geométrica de oito polimorfos da sílica

Polimorfo	Densidade	Estrutura cristalina	Estabilidade
β -cristobalita	2.27	Cúbico	1713 °C
α -cristobalita	2.33	Tetragonal	1470 °C
β -tridimita	2.27	Hexagonal	870 °C
α -tridimita	2.35	Monoclínica ou Ortorrômbica	< 117°C
Quartzo (Beta)	2.53	Hexagonal	570 °C
Quartzo (Alfa)	2.65	Rhombohedral	Ambiente
Coesita	2.93	Monoclínica	20 kb
Stishovita	4.30	Tetragonal	80 kb

No aquecimento ou resfriamento, através da temperatura de transformação de fase, existe uma mudança volumétrica de aproximadamente 5%. A Figura 9 ilustra os grandes efeitos de expansão térmica ocorridos na transformação de fase (MCCOLM, 1983).

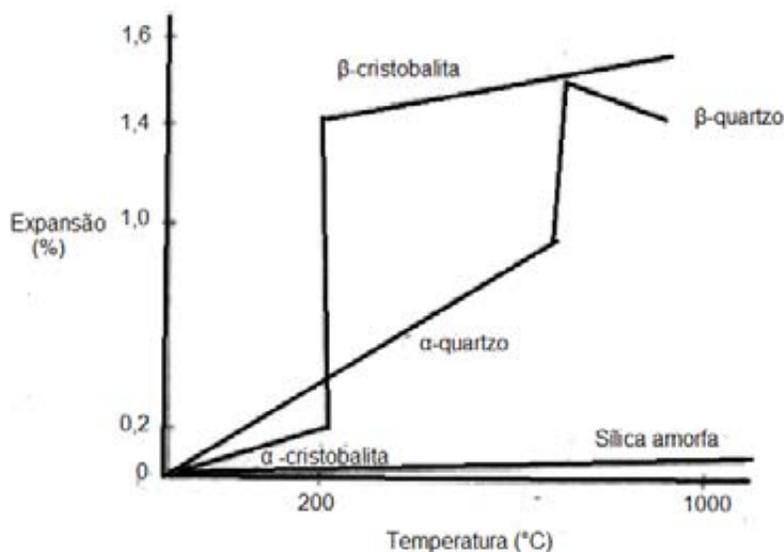


Figura 9 - Expansão térmica das estruturas polimorfas do sistema SiO₂ (MCCOLM, 1983).

A cristobalita produzida de uma sílica amorfa sempre apresenta uma transformação de fase consideravelmente mais lenta que aquela obtida através da inversão do quartzo (EITEL, 1954).

Especialmente para as modificações polimorfas da sílica, Buerger (EITEL, 1954.) estudou o papel dos modificadores de rede. A introdução de qualquer elemento compensador de valência na fase de um cristal de estrutura aberta, por exemplo, a tridimita e a cristobalita, impede a inversão para o quartzo. O quartzo, sendo a modificação de estrutura mais densa, não pode acomodar o elemento adicional, estabilizando assim as estruturas abertas (tridimita e cristobalita).

Se o elemento compensador de valência for adicionado em uma quantidade suficiente para preencher os primeiros espaços disponíveis da cristobalita, então a inversão para a tridimita é também desfavorecida.

Atualmente, há estudos em que a forma β -quartzo aceita combinações de íons menores tais como Li^+ , Be^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} . Assim a forma β -quartzo com várias composições pode ser obtida a temperatura ambiente.

Adição de certos tipos de óxidos como CaO , Na_2O estabilizam a fase da cristobalita, evitando assim transformações de fase durante o aquecimento e o resfriamento (EITEL, 1954). O diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 10 elucida as possíveis fases cristalinas do Sistema CaO-SiO_2 .

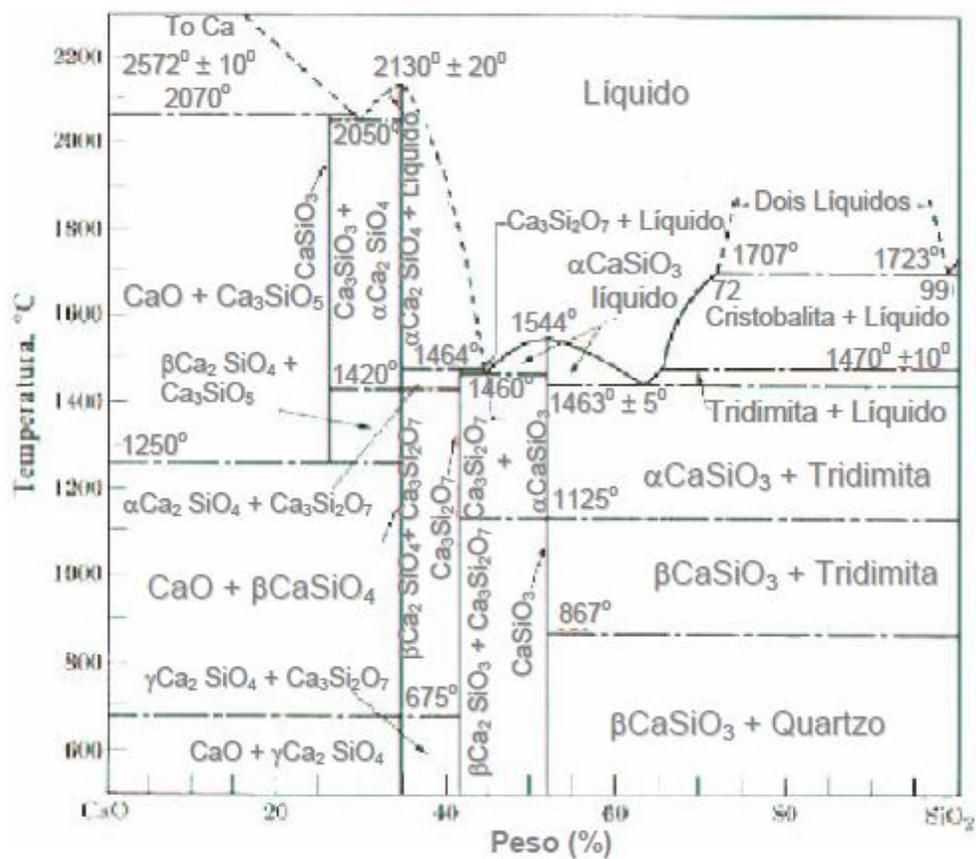


Figura 10 - Diagrama de equilíbrio para o sistema CaO-SiO₂ (GREEN, 1953).

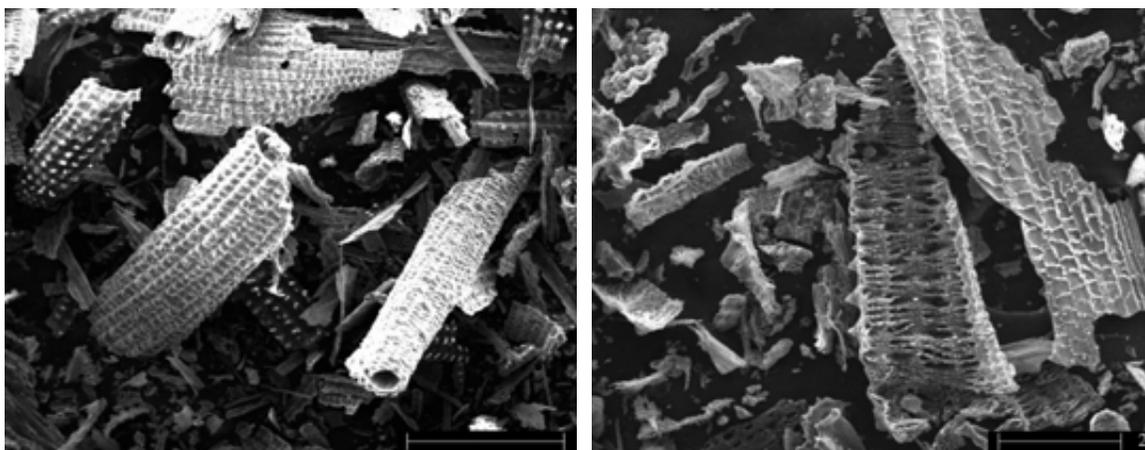
2.3. CASCA DE ARROZ

O grande volume de produção de arroz gera uma enorme quantidade de rejeito na forma de cascas, que são produzidas durante o beneficiamento desse produto. As cascas correspondem a aproximadamente 20%, em peso, das sementes secas (HOUSTON, 1972.) o que faz com que a quantidade de resíduo produzido por ano atinja milhões de toneladas. A casca do arroz é de difícil degradação e ocupa um grande volume quando da sua disposição em aterros, o que origina um grave problema ecológico nas grandes regiões produtoras (DELLA, 2001).

A maior parte da casca de arroz produzida no Brasil é, em geral, queimada pelos beneficiadores. A energia térmica necessária ao beneficiamento e armazenagem do arroz, o alto custo do transporte devido à baixa densidade de empacotamento das cascas (elevado volume para disposição) e a falta de outros usos significativos para este resíduo torna a queima a prática mais comum (SOUZA, 2002), por propiciar uma fonte alternativa de energia e favorecer uma grande redução no volume do resíduo.

A casca de arroz e, por conseguinte, o resíduo de sua queima apresenta elevada quantidade de componentes inorgânicos, representando aproximadamente 20% da casca seca, dos quais, cerca de 95% são sílica e o restante consiste em componentes como: K_2O , CaO , MgO , MnO , Al_2O_3 , P_2O_5 , sendo considerados impurezas em várias aplicações em que se utiliza a casca e o resíduo de sua queima (HOUSTON, 1972). Assim, esse resíduo é constituído basicamente por sílica e componentes minoritários, que atingem quantidade superior a 4%. Dentre os componentes minoritários observa-se elevada quantidade de óxidos fundentes, particularmente K_2O , que tendem a abaixar o ponto de fusão e propiciar a formação de fases vítreas no produto final, o que é extremamente indesejável para a produção de cerâmicas de alto desempenho, que serão utilizadas em altas temperaturas. O K_2O contido na cinza também acelera a cristalização da sílica amorfa em cristobalita (NAKATA *et al*, 1989).

A Figura 11 representa duas micrografias eletrônicas da cinza da casca de arroz, A Figura 11a, mostra partículas com formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho provocado pelo processo de queima. Nesta micrografia, é visível também o detalhe da ondulação da epiderme externa, região que concentra o maior percentual de sílica. A Figura 11b mostra, com maior detalhamento, a epiderme interna de uma das partículas de casca de arroz presente na cinza. Nota-se que a mesma apresenta uma estrutura celular e porosa conhecida como esqueleto de sílica, resultante da remoção da lignina e celulose durante a queima. A sílica presente na cinza está concentrada principalmente dentro da epiderme externa em direção ao meio da estrutura da casca, porém, uma pequena, mas significativa quantidade de sílica reside dentro da epiderme interna, adjacente ao grão de arroz (DELLA, 2005).



(a)

(b)

Figura 11 - Características típicas da cinza de casca de arroz: a) morfologia; b) epiderme interna (DELLA, 2005.)

As cinzas vêm se mostrando uma ótima matéria-prima de sílica, gerando um material fino e com alta reatividade. Nesse sentido, a sílica obtida da casca do arroz tem sido empregada com grande sucesso como matéria-prima cerâmica alternativa para a produção de vários materiais (DELLA, 2001).

JAMES & RAO (1986) determinam que a menor temperatura de calcinação para obter um o resíduo branco, livre de matéria orgânica é de 400 °C por 12 horas. O crescimento do grão começa acontecer entre 800-900 °C. Pela análise térmica diferencial (NAKATA, 1989) observou um pico exotérmico entre 981-991 °C correspondente a cristalização da sílica amorfa do resíduo da casca em cristobalita. O difatograma de Raio-X da amostra de casca de arroz calcinada a 900 °C revelou presença de cristobalita- α com pequeno traço de trimidita (JAMES & RAO, 1986; NAKATA *et al*, 1989). A área específica da casca de arroz calcinada a 400 °C por 12 horas foi de 150 m²/g, 5 m²/g a 800 °C e 0,4 – 0,8 m²/g acima de 900 °C (JAMES & RAO, 1986; NAKATA *et al*, 1989).

Segundo esses autores o baixo valor da área específica (< 1 m²/g) obtida pela calcinação direta da casca de arroz é devido a presença de impurezas como K⁺, pois esses íons podem se alojar nas cavidades da estrutura da sílica. NALATA *et al* (1989) já tinham observado a presença do íon K⁺ na casca de arroz que faz acelerar a fusão das partículas e a cristalização da sílica amorfa para a cristobalita.

No entanto, a utilização dessa sílica em algumas aplicações cerâmicas requer, por vezes, processos de purificação para a retirada dos componentes minoritários presentes no material que irão contribuir para a formação de fases vítreas no produto cerâmico final. Esses processos envolvem, em geral, tratamentos ácidos antes da queima e/ou tratamentos ácidos pós-queima (SOUZA, 2002). Com a evolução dos processos de purificação foi possível a utilização da sílica da casca de arroz em várias aplicações cerâmicas, desde as mais tradicionais como tijolos, cimento, agregados em argamassas e concretos e vidros (DELLA, 2001), às de alto desempenho como SIALON, carbetos e nitreto de silício, cordierita, mulita, etc.

A utilização da sílica na produção de materiais cerâmicos com elevado desempenho e grande aplicabilidade, como a cordierita e a mulita, incentiva em muito a reciclagem do resíduo da queima da casca, por permitir absorver grandes quantidades desse material e lhe agregar um maior valor.

2.4. DIATOMITA

De acordo com SOUZA (1973), a diatomita ou kieselguhr é um material de origem sedimentar, que ocorre nos terrenos de sedimentação, principalmente em zonas de formação de lacustre ou oceânica, dispostos em camadas delgadas ou espessas de argilas, constituído principalmente de uma acumulação de esqueletos ou frústulas, ou seja, não mais são do que fósseis de diátomos.

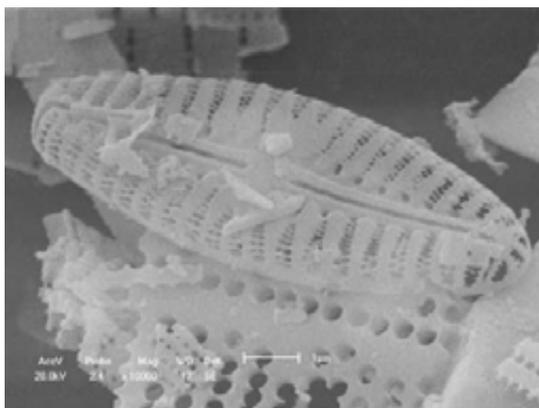
Segundo ANTONIDES (1998) e DOLLEY (2003), a terra diatomácea é um material muito fino, de estrutura porosa, baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão, elevada área superficial, baixa densidade e essencialmente inerte a maioria dos líquidos e gases químicos. Sua microestrutura é formada principalmente de sílica amorfa ou opalina e impurezas como o quartzo, caulinita e montmorilonita. Assim a sílica de diátomos é complexa, segundo POLLOCK (1987), por que outros compostos inorgânicos como alumina, ferro, metais alcalinos e alcalinos terrosos estão associados com a terra diatomácea

ANTONIDES (1998) e DOLLEY (2003), citam também que após a secagem em forno, a análise do minério de terra diatomácea, utilizada em diversas aplicações comerciais, mostraram conter de 80 a 90% de sílica (SiO_2), podendo em alguns casos conter até 95%; a quantia de alumina (Al_2O_3) esta entre 2 a 4% atribuída a argila misturada ao minério de diatomita e hematita (Fe_2O_3) entre 2 a 4%.

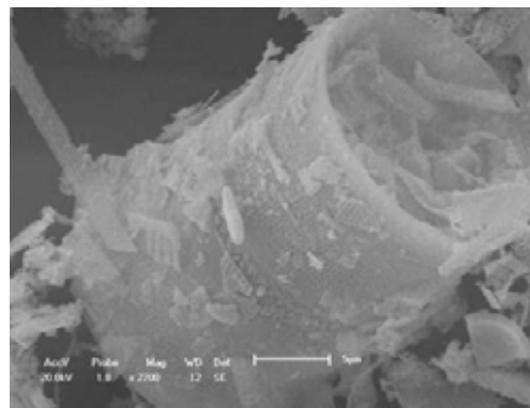
BLIZANAKOV e GOCHEVA (1978) e ROBERTSON (1980) estudaram esse material através de uma espectroscopia por infravermelho e por análise térmica diferencial e revelou que o óxido de silício amorfo é o principal componente da diatomita e foi verificado que a água adsorvida na superfície da diatomita é liberada a uma temperatura de 110-180 °C e quantidades insignificantes de água são lançadas a 800°C. Complementando, ANTONIDES (1998) descreve que o minério de diatomita contém de 10 a 65 % de água, sendo que de 2 a 10 % da água está na estrutura opalina do material. Após o beneficiamento do minério de diatomita, a terra diatomácea pode absorver de 1,5 a 3,0 vezes seu peso em água.

CASTRO *et al.* (1979) estudou a estrutura de poros por porosimetria, porém não investigou a mudança na estrutura de poros após tratamento com ácido e calcinação. POLLOCK (1987) cita que a porosidade é máxima (80 a 85%) quando os diatomos são completos e não têm impurezas obstruindo as cavidades.

Segundo SILVA (2009), as micrografias tiradas de diatomitas calcinadas a 1000 °C revelaram a presença de esqueletos de diatomáceas de algumas espécies. A diatomácea (a), da Figura 12, possui formato navicular contendo orifícios circulares, que indica a propriedade filtrante destes materiais. Já a imagem (b), mostra o esqueleto de diatomita com formato tubular e com cavidades retangulares. Esse tipo de diatomita é encontrado em maior quantidade. Ambas as amostras são ricas em poros.



(a) Formato navicular



(b) Formato tubular

Figura 12 – Detalhe morfológico da diatomita quando calcinada a 1000 °C (SILVA, 2009).

Segundo ABREU (1973), as partículas minúsculas e porosas de sílica amorfa hidratada da terra diatomácea, conferem ao material propriedade particular descrita a seguir:

- *Peso específico aparente* – é da ordem de 200 a 500 gramas por decímetro cúbico;
- *Peso específico real* – é da ordem de 190 a 220 gramas por decímetro cúbico;
- *Porosidade* – é da ordem de 80 a 90% para o material acamado sem compressão;
- *Permeabilidade* – é alta em função do entrelaçamento das partículas individuais das diatomáceas e ao fato de cada uma por si mesma dispor de poros e canais finíssimos que permitem a vasão dos fluidos.
- *Abrasividade* – Apresenta dureza moderada entre 5,5 e 6,6;
- *Condutibilidade térmica* – Apresenta condutibilidade térmica muito baixa, entre 0,49 a 0,77 kcal/hora/cm²/cm/°C, devido a grande porosidade.

Segundo LEMONS (1996), estas propriedades permitem as terras diatomáceas, diversas aplicações industriais, como meio de filtração para várias bebidas, substâncias químicas orgânicas e inorgânicas e derramamento de óleo.

Segundo SOUZA (1973), a indústria de diatomita do Brasil, tem se desenvolvido principalmente em função de sua utilização como agente de filtração, isolante térmico e agente de carga industrial, para POLLOCK (1987), do total do minério de diatomita processado, 50% é usado na filtração.

Existem vários métodos para modificar as características da superfície da diatomita para várias finalidades. Como a purificação da diatomita em HCl e da calcinação da mesma (GOREN *et al.*, 2002.; KHRAISHEH *et al.*, 2005) e estes foram aplicados para tornar a diatomita mais inerte para a utilização da diatomita como suporte de filtro. Nestes processos, o desaparecimento dos grupos OH na superfície da diatomita tem um efeito negativo (KHRAISHEH *et al.*, 2004).

A diatomita modificada por tratamento com NaOH e a deposição de óxido de manganês melhorar a capacidade de adsorção da diatomita para a remoção de metais pesados como Cu^{+2} , Pb^{+2} e Cd^{+2} a partir de águas residuais. A diatomita modificada tem a área de superfície de $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e da adsorção capacidade de $99,00 \text{ mg Pb}^{+2} / \text{g}$, $55,56 \text{ mg Cu}^{+2} / \text{g}$, e $27,86 \text{ mg Cd}^{+2} / \text{g}$, respectivamente, e que explicou que o óxido de manganês e seus bloqueio dos poros de diatomita desempenha um importante papel na adsorção dos metais pesados. Uma diatomita modificada com cal e sulfato de alumínio é utilizado para remover o fósforo de águas residuais (WU *et al.*, 2005).

EDIZ *et al.* (2010) analisaram as características de calcinação e filtração de diatomita. Para este propósito, o minério de diatomita foi calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a fim de melhorar as características para uso na filtração.

As características físicas, químicas, térmicas e micro-estruturais das matérias-primas e das diatomitas calcinadas foram então determinados a fim de compará-las com as dos filtros comerciais a sua base que são atualmente utilizados, a fim de determinar a eficiência de filtração das amostras de diatomita, ensaios de filtração foram então realizados em diversas amostras de cerveja. Foi assim concluído que a diatomita calcinada poderia ser empregada com sucesso para a filtração de cerveja após o adequado arranjo da distribuição de tamanho de partículas, de modo que a taxa de maior fluxo possível e claridade do filtrado são obtidos.

De acordo com ABREU (1973), as jazidas conhecidas no Brasil são de formações pleistocênicas ou recentes contendo carapaças de água doce. A terra diatomácea tem sido encontrada nas baixadas, nos terrenos pantanosos e no fundo de lagoas, formando camadas pouco ou muito contaminadas por argilas.

Segundo ANTONIDES (1998) e DOLLEY (2003), o vasto depósito mundial de exploração comercial é reportado principalmente a lagoas de água doce (lacustre) de idade mioceno para pleistoceno, formados entre 24 milhões e 10 mil anos atrás.

A reserva mundial segundo estimativa apresentada por ANTONIDES (1998) e DOLLEY (2003), é da ordem de 800 milhões de toneladas, cerca de 400 vezes a estimativa de produção mundial, que é de dois milhões de toneladas por ano, enquanto FOUNIE (2004), cita que as reservas mundiais são da ordem de 920 milhões de toneladas, cerca de 450 vezes a estimativa de produção mundial, que é de 1,93 milhões de toneladas por ano.

Os Estados Unidos são considerados os maiores detentores de recursos de diatomita do mundo, suas reservas somavam em 2003 cerca de 500 milhões de toneladas, sendo que, cerca de 250 milhões de toneladas da reserva mundial estimada, estão em Lompoc no estado da Califórnia, cita (ANTONIDES, 1998; DOLLEY, 2003; FOUNIE, 2004).

O Brasil, em se tratando de reservas oficiais, estima-se que as mesmas sejam da ordem de 3,3 milhões de toneladas, (COSTA, 2004). Tabela 4 apresenta a distribuição pelo Brasil das reservas de diatomita em toneladas e em percentual:

Tabela 4- Reservas brasileiras de diatomita

Estados	Reserva/Toneladas	Reserva/Percentual
Bahia	1506	45,5
Rio Grande do Norte	1138	34,4
Ceará	598	18,2
Rio de Janeiro	38	1,1
São Paulo	19	0,6
Santa Catarina	7	0,2

Fonte: (Costa, 2004).

2.5. A INDÚSTRIA TÊXTIL

Essa indústria cresceu muito nos últimos anos e representa bastante importância para a economia do Brasil, com geração de riquezas e empregos. Porém, ela se destaca também pelo elevado consumo de água e pela geração de efluentes extremamente prejudiciais ao meio ambiente (FREIRE, 2010).

O processo têxtil de produção de tecidos é dividido em fiação, tecelagem e acabamento. Na etapa de fiação, a matéria prima é processada nos abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras. Nesta etapa não há geração de efluentes líquidos, pois todas as operações ocorrem a seco, então geram pó, composto por partículas de algodão. A etapa de tecelagem pode ser dividida em preparação a tecelagem e a tecelagem propriamente dita, os fios são inicialmente preparados mecanicamente ou quimicamente para serem submetidos a grandes tensões, onde esses fios tingidos ou crus são transformados em tecidos nos teares. Esta etapa trata-se de um processo seco, portanto não ocorre a geração de efluentes líquidos, muito embora a etapa posterior de desengomagem seja uma importante fonte geradora de efluentes líquidos poluidores.

A principal origem dos efluentes gerados é proveniente dos processos de lavagem e alvejamento das fibras, do tingimento, e do acabamento (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Dado o grau de variedade de fibras, corantes, auxiliares e produtos de acabamento em uso, esses processos geram efluentes de grande complexidade e diversidade química, que variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos e novas técnicas, e também de acordo com a demanda do consumo por outros tipos de tecidos e cores (HASSEMER *et al.*, 2002).

As águas residuárias geradas nas indústrias têxteis possuem elevadas concentrações de corantes, que contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies, e ainda apresentam acentuado potencial recalcitrante, além de serem cancerígenos e mutagênicos. Os efluentes destas indústrias, se não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, são capazes de atingir reservatórios e estações de água, sendo esta a preocupação ecológica mais emergente (VANDEVIVER *et al.*, 1998).

2.5.1. Efluente têxtil

O beneficiamento do substrato têxtil é a etapa que produz excessiva quantidade de resíduos (GÖNÜLLÜ, 2004). Nessa etapa, existem muitos processos que fazem uso de agentes químicos, que além disso necessitam de grande quantidade de água para realiza-los. Os processos são de Engomagem, desengomagem, cozimento, mercerização, caustificação, alvejamento, tingimento, estamparia e acabamento (Tabela 5).

Os efluentes dessas indústrias, além do forte caráter ácido ou básico, possuem altas concentrações de álcalis, carboidratos, proteínas, além de corantes contendo metais pesados (FAZZIOLI, 1980). Em grandes concentrações, os metais pesados (Al, Mn, Cu, Cr e etc...) que geralmente são encontrados no interior da estrutura molecular do corante (Figura 13) possuem ação tóxica sobre os microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, reduzindo a capacidade auto-depurativa dos corpos aquáticos (CID *et al*, 1995). Quando este efluente é descartado pode causar impacto no corpo receptor oriundo da sua carga poluente, além de contaminações (KUNZ, 1999), pois os efluentes têxteis possuem elevados valores para níveis de coloração, demanda química e bioquímica de oxigênio, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (SCHONBEREGGER, 1999).

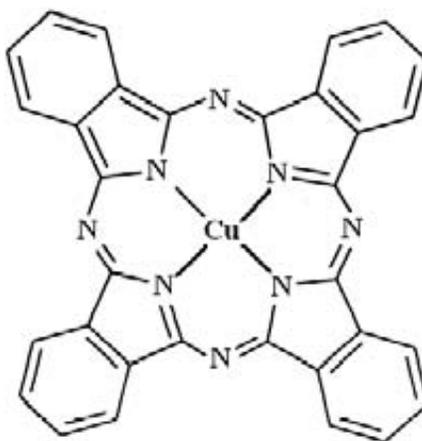


Figura 13 - Ftalocianina de cobre (Cor azul).

O problema da cor está associado aos corantes, principalmente aos corantes solúveis em água. Sua concentração é menor do que muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível até a baixa concentração (SARASA *et. al.*,1998). A remoção dos corantes do efluente é difícil, pois eles são estáveis à luz e ao calor, e são biologicamente não degradados (LIN e LIU, 1994).

A composição média dos efluentes da indústria têxtil pode ser dada por: sólidos totais na faixa de 1000 a 1600 mg/L; sólidos em suspensão, de 30 a 50mg/L; DBO de 200 a 600 mg/L; alcalinidade total de 300 a 900 mg/L (BRAILE & CAVALCANTI, 1979). A composição do efluente é dependente do processo e do tipo de fibra processada (Tabela 5).

As características físico-químicas do efluente são definidas por parâmetros sanitários que quantificam os sólidos, a matéria orgânica e alguns de seus componentes orgânicos ou inorgânicos. Os compostos com pontos de ebulição superiores ao da água serão sempre caracterizados como componentes dos sólidos.

Tabela 5 - Características dos despejos do processamento do algodão.

Processo	Composição	DBO (mg/L)	pH	Consumo de água (L/kg)
Engomagem	Amidos naturais, PVA e carboximetilcelulose (CMC)	620-2500	7-9	0,5-7,8
Desengomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200-5200	6-8	2,5-20,8
Cozimento	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxas, detergente e NaOH	100-2900	10-13	2,5-42,6
Mercerização	NaOH	50-800	5,5-14	16,7-309,0
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, H ₂ O ₂	100-1700	8,5-12	2,5-124,5
Tingimento e Estamparia	Corantes e pigmentos	60-600	6-12	41,8-250,6
Acabamento	Amidos, antióleo, solidez, antibacteriana, resinas, surfactantes, etc.	20-500	6-8	12,5

Fonte: PERES E ABRAHÃO, 1998.

Os sólidos são compostos por substâncias dissolvidas e em suspensão, de composição orgânica e ou inorgânica. Analiticamente são considerados como sólidos dissolvidos àquelas substâncias ou partículas com diâmetros inferiores a 1,2 µm e como sólidos em suspensão as que possuírem diâmetros superiores (CETESB, 1992).

De acordo com GIORDANO (2004), Os sólidos em suspensão são subdivididos em sólidos coloidais e sedimentáveis/ flutuantes. Os sólidos coloidais são aqueles mantidos em suspensão devido ao pequeno diâmetro e pela ação da camada de solvatação que impede o crescimento dessas partículas. É importante ressaltar que partículas com diâmetro entre 0,001 e 1,2 μm são coloidais, mas pela metodologia analítica padronizada são quantificadas como sólidos dissolvidos. Sólidos sedimentáveis e flutuantes são aqueles que se separam da fase líquida por diferença de densidade. A Figura 14 ilustra que além do aspecto relativo à solubilidade, os sólidos são analisados conforme a sua composição, sendo classificados como fixos (Inorgânico) ou voláteis (Orgânico).

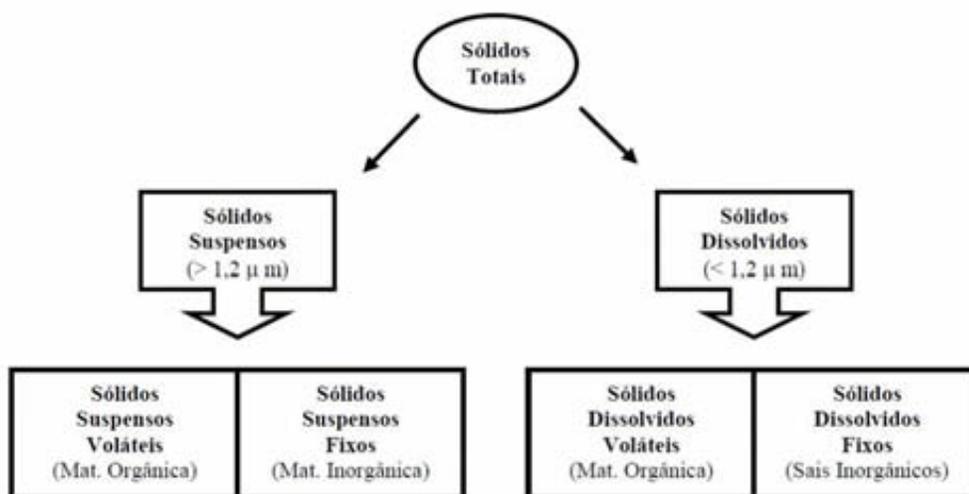


Figura 14- Fluxograma da classificação dos sólidos presentes em um efluente industrial (GIORDANI, 2004).

A matéria orgânica está contida na fração de sólidos voláteis, mas normalmente é medida de forma indireta pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO).

A DBO mede a quantidade de oxigênio necessária para que os microorganismos biodegradem a matéria orgânica. A DQO é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica. A matéria orgânica ao ser biodegradada nos corpos receptores causa um decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio hídrico, deteriorando a qualidade ou inviabilizando a vida aquática. A concentração de oxigênio dissolvido é importante para indicar a qualidade da vida aquática e é utilizado no controle de processos aeróbios.

A concentração de oxigênio dissolvido na água resulta de um balanço entre a quantidade consumida, a quantidade produzida, a quantidade injetada e a massa resultante do meio. A quantidade consumida é em função da DBO que caracteriza o despejo, podendo ocorrer em todos os pontos do escoamento, inclusive no leito. Pode ocorrer consumo de oxigênio pela respiração de organismos fotossintetizantes.

O nitrogênio e o fósforo são elementos presentes nos esgotos sanitários e nos efluentes industriais e são essenciais às diversas formas de vida, causando problemas devido à proliferação de plantas aquáticas nos corpos receptores. Nos esgotos sanitários são provenientes dos próprios excrementos humanos, mas atualmente têm fontes importantes nos produtos de limpeza domésticos e ou industriais tais como detergentes e amaciantes de roupas (VON SPERLING, 1996, p. 31). Nos efluentes industriais podem ser originados em proteínas, aminoácidos, ácidos fosfóricos e seus derivados.

2.5.2. Corantes têxteis

Deve-se caracterizar a diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem parcialmente solúveis no meio nas quais eles são aplicados. Por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.) provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis (ZOLLINGER, 1991). A Figura 15 é um exemplo de como ocorre a interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã, esquematizando uma interação entre um substrato têxtil e um corante.

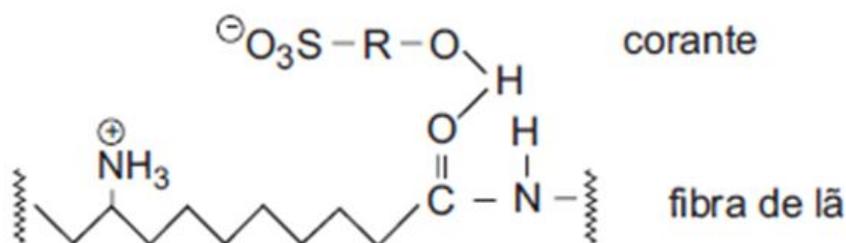


Figura 15 - Interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes. Corantes são compostos de moléculas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Existem centenas de corantes conhecidos na literatura, que são classificados por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra.

Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina (TROTMAN, 1975).

Corantes ácidos: são também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas (TROTMAN, 1975).

Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria é azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes (TROTMAN, 1975). São aplicados em fibras celulósicas, viscose, regeneradas e polinósica.

Mordentes: no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido; mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamida (TROTMAN, 1975).

Corantes ao enxofre: uma característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolve numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor (TROTMAN, 1975).

Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez: naftol e uma base. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida (TROTMAN, 1975).

Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas como o poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas.

Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas (TROTMAN, 1975).

A molécula do corante possui uma estrutura responsável pela absorção da radiação visível e exposição da cor, sendo a família dos azocorantes a mais utilizada, correspondendo sensivelmente a 70% de todos os corantes têxteis produzidos (VANDEVIVERE et al. 1998). Alguns corantes azóicos podem produzir organoclorados com alta toxicidade e cloraminas que além de tóxicas quando clivadas, podem gerar como subproduto substâncias indutoras de efeitos carcinogênicos e mutagênicos capazes de causar cancros no organismo humano (CHUNG et al, 1992).

2.5.2.1 Remoção de corantes

Segundo BELTRAME (2000), os tratamentos possíveis para os efluentes têxteis existentes podem ser divididos em primário, secundário e terciário e avançados.

Os tratamentos primários como a equalização, gradeamento, neutralização, flotação, sedimentação, coagulação e floculação. A flotação ou a sedimentação removem uma porção dos sólidos suspensos e a matéria orgânica. Em função disto, ainda deixam no efluente uma considerável quantidade de matéria orgânica.

Os tratamentos secundários têm como função principal a remoção dos sólidos suspensos e matéria orgânica biodegradável podendo adicionar ainda uma desinfecção. Normalmente envolve processos biológicos como tratamento por lodo ativado, filtros biológicos, reatores de filmes fixos ou sistemas de lagoa.

Os tratamentos terciários e avançados envolvem combinações de operações unitárias e processos para um fim específico. Normalmente são empregados com a finalidade de água e/ou produtos. Como exemplo deste tipo de tratamento tem-se a permuta de íons, osmose reversa, filtração e etc.

A escolha do processo ou seqüência dos processos depende das características do efluente, qualidade requerida do efluente final, custo, disponibilidade e área e tecnologia adequada. Grande parte dos materiais presentes em um efluente têxtil, e responsáveis por sua contaminação, não são possíveis de serem removidos pela simples separação física, como por exemplo, a filtração. Os tratamentos físico-químicos aplicados com o objetivo de clarificar efluentes são baseados na desestabilização dos colóides por coagulação-floculação, e separação das fases por sedimentação ou flotação (GHANDI, 2005). No entanto, existem alguns compostos, como fenóis, que não podem ser totalmente removidos apenas com o processo de coagulação.

Nestes casos, quando o tratamento é insatisfatório, outros processos são necessários (TOMASZEWSKA *et al.*, 2004). Têm surgido cada vez mais evidências que o uso de processos combinados é capaz de superar os prejuízos de uma operação unitária individual e realça todo o desempenho do tratamento (PAPIC *et al.*, 2004; CHAKRABORTY *et al.*, 2005; SOLMAZ *et al.*, 2007).

2.5.2.1.1. Flotação e filtração.

2.5.2.1.1.1. Flotação

A flotação tem se apresentando como uma tecnologia promissora no pré-tratamento de efluentes líquidos, para separação de óleos e graxas, reduzindo a carga poluente do efluente (SOLETTI *et al.*, 2005).

A FAI (flotação por ar induzido) pode ser caracterizada como um dispositivo de condições hidrodinâmicas turbulentas, tempo de retenção baixo e que emprega quantidades elevadas de ar (BENNET, 1988). A diferença fundamental entre os sistemas FAI e FAD (flotação por ar dissolvido) é o mecanismo pelo qual as bolhas de ar são introduzidas no líquido. No sistema FAI padrão, o impulsor, girando a alta velocidade, induz uma grande quantidade de ar na suspensão (água oleosa), produzindo bolhas de um tamanho maior que as produzidas na FAD (BENNET, 1988).

A Figura 16 ilustra um exemplo onde o ar dissolvido é libertado em um tanque sob a forma de bolhas finas, que aderem às partículas de lama, arrastando-as para a superfície e formando uma camada densa que pode ser removida.



Figura 16 - Ar dissolvido sendo libertado em um tanque sob a forma de bolhas finas.

As vantagens apontadas para o sistema FAI são o menor tamanho do equipamento requerido, já que o tempo de residência é curto, e o fato de haver uma maior eficiência na remoção de contaminante, exceto para partículas mais finas (ROSA, 2002). O tamanho das bolhas geradas por esse processo é relativamente grande (1 a 2 mm), diminuindo a eficiência de remoção de partículas pequenas. Como as partículas de um efluente têxtil são muito pequenas, esse sistema não é viável para melhor remoção de suas impurezas. Assim o sistema FAD seria o mais apropriado.

A técnica FAD é baseada na separação de partículas sólidas e/ou líquidas de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás, normalmente o ar, que aderindo à superfície das partículas, aumenta o seu empuxo, provocando assim a ascensão das mesmas em direção à superfície, onde são devidamente coletadas após atingirem uma determinada concentração (Figura 17).

Em contraposição, a sedimentação, a flotação por ar dissolvido (FAD) e a FAI, constituem, comprovadamente, alternativa eficaz para o tratamento de água com altas concentrações de substâncias húmicas utilizando menor quantidade de insumos (EDZWALD *et al.*, 1992, 1995; Reali & Campos, 1995; HEINANEN *et al.*, 1995; VAN PUFFELEN *et al.*, 1995; DOMBROSKI *et al.*, 1996; SANTOS *et al.*, 1997; entre outros).

Métodos de clarificação primária (NCWQ, 1975), incluindo sedimentação e flotação, não são efetivos para a remoção da cor sem tratamento químico simultâneo a esses dois processos considerados. Processos como filtração com membranas, coagulação eletrocinética e métodos de troca iônica são também empregados para remoção dos corantes dos efluentes, mas os custos desses processos são os principais obstáculos para o uso dessas técnicas (MISHRA & TRIPATHY, 1993).

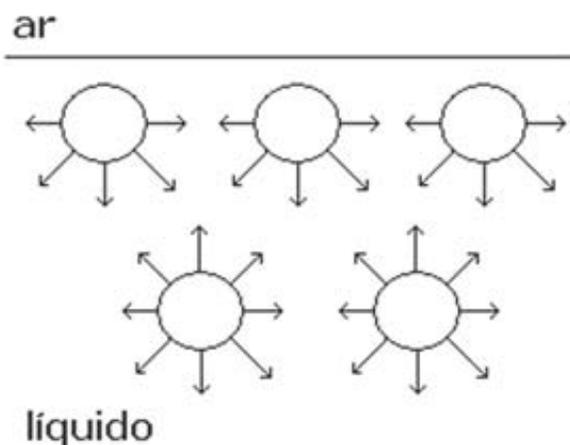


Figura 17 - Diagrama esquemático comparando as forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.

2.5.2.1.2. Filtração

A filtração é um processo-chave na produção de um efluente de alta qualidade, combinando mecanismos físicos e químicos de remoção de sólidos, sendo por isso normalmente usado como uma etapa final imediatamente antes da desinfecção e da disposição final ou reúso.

A filtração originalmente foi desenvolvida como um processo unitário para ser empregado na potabilização de água, revelando-se bastante efetiva na remoção de material em suspensão e outros constituintes que tornam a água impalatável. Nos primórdios de sua utilização como um dos processos unitários de tratamentos de esgotos, eram adotadas as mesmas técnicas e parâmetros usados no tratamento de água, procedimento esse que logo se mostrou inadequado em razão das diferentes características entre água e esgoto, bem como entre os diversos tipos de efluentes. Este fato propiciou o desenvolvimento de uma série de modificações no processo, e o surgimento de um grande número de equipamentos.

Na maioria dos processos de filtração, utilizam-se leitos granulares para remoção de impurezas do esgoto. A remoção de partículas em suspensão é um processo desenvolvido em duas etapas: O transporte das partículas até a interface sólido-líquido do grão do material que constitui o leito, ou a uma outra partícula previamente retida, seguido da captura e adsorção da partícula nessa superfície. Assim, a filtração consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais e de microorganismos presentes na água que escoam através de um meio granular. Em geral, a filtração é o processo final de remoção de impurezas realizado em uma ETE e, portanto, principal responsável pela produção de água com qualidade condizente com o padrão de portabilidade.

As impurezas são retidas ao longo do meio filtrante, em contra posição a de ação superficial, em que a retenção é significativa apenas no topo do meio filtrante. Independentemente da condição de filtração, após certo tempo de funcionamento há a necessidade da lavagem do filtro, geralmente realizada por meio da introdução de água no sentido ascensional, com velocidade relativamente alta, para promover a fluidificação parcial do meio granular, com liberação das impurezas (DI BERNARDO, et al, 2002).

Em geral, a retenção de impurezas é considerada o resultado de dois mecanismos distintos, porém complementares: transporte e aderência. Em primeiro lugar, as partículas devem se aproximar das superfícies dos grãos e, posteriormente, permanecer aderidas a estes, de modo a resistir às forças de cisalhamento resultantes das características hidrodinâmica do escoamento ao longo do meio filtrante (DI BERNARDO, 1993). A eficiência da filtração depende, fundamentalmente, do tamanho e da resistência dos flocos formados nos processos que a precedem. Flocos de lodos ativados formados depois de pelo menos 10 horas de areação são facilmente removidos, enquanto flocos provenientes de filtros biológicos e de processos químicos de coagulação e floculação, via de regra são mais frágeis, de remoção mais difícil, exigindo muitas vezes o concurso de coadjuvantes de filtração, os quais aumentam a resistência do floco e desempenho do filtro.

Existem diversos critérios de classificação dos filtros. Um deles é quanto a maneira como exerce o ato de filtrar. Existem aquelas cuja ação se verifica apenas na superfície do elemento filtrante, como as micropeneiras, por exemplo, e aqueles cuja ação se dá em todo volume do elemento filtrante. Quanto à classificação dos filtros, existem varias formas de fazê-lo, ou seja:

- De acordo com o sentido do fluxo: ascendente, descendente, duplo sentido, fluxo radial e fluxo horizontal;
- De acordo com o material que constitui seu leito;
- De acordo com a taxa de filtração: Lentos, rápidos, e de altas taxas;
- Filtros de pressão ou gravidade: Normalmente os filtros de pressão são metálicos e os de gravidade podem ser de alvenaria e também metálicos.

Os filtros cerâmicos podem ser utilizados em filtrações convencionais, microfiltrações e ultrafiltrações dependendo do tamanho de seus poros e de seus canais. Essa faixa de tamanho de poro é definida por dois principais fatores: o tamanho de partícula do material e da temperatura de queima (MARTINS, 1987). A Figura 18 ilustra a esquema de como ocorre a retenção das partículas sólidas via filtração.

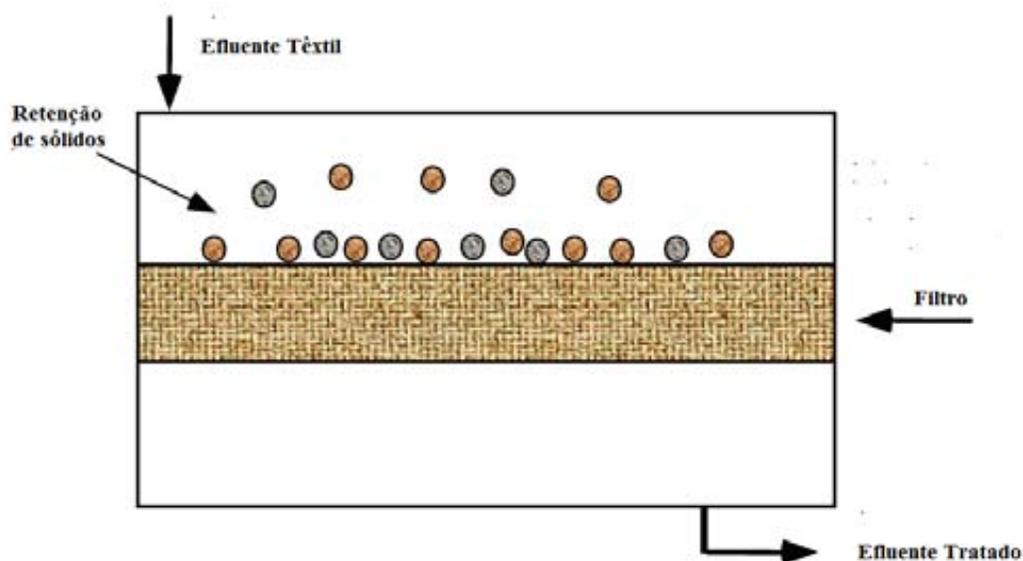


Figura 18 - Representação esquemática de retenção de sólidos por filtração.

2.6. COMPACTAÇÃO

A compactação consiste basicamente em submeter o corpo cerâmico prensado a verde a um tratamento térmico. Um alto empacotamento do material, ou seja, um número de coordenação maior entre as partículas faz com que haja redução nos tamanhos dos poros e porosidade, proporcionando uma melhor densificação no corpo-de-prova a verde (GERMAN, 1996).

A compactação pode ser realizada por prensagem uniaxial de simples ou dupla ação ou também por prensagem isostática a frio ou a quente. A Figura 19 ilustra estes processos de compactação. A relação entre a altura e o diâmetro das amostras prensadas é muito significativa no processo de compactação. De uma maneira geral, quanto maior o valor desta relação, maiores gradientes de pressão serão gerados.

Assim sendo, defeitos no corpo compactado serão formados causando efeitos negativos nas propriedades mecânicas do material sinterizado. A prensagem uniaxial com dupla ação pode amenizar o gradiente de pressão em relação à simples.

Porém, a prensagem isostática é a mais eficiente dentre elas. Os gradientes de pressão praticamente são eliminados devido à carga ser aplicada em todas as direções na prensagem isostática. Para melhorar a eficiência na compactação é necessário o uso de lubrificantes para diminuir o atrito entre as partículas e/ou paredes da matriz de compactação (KINGERY, 1957). A Figura 19 ilustra com mais detalhes os quatro tipos citados de compactação.

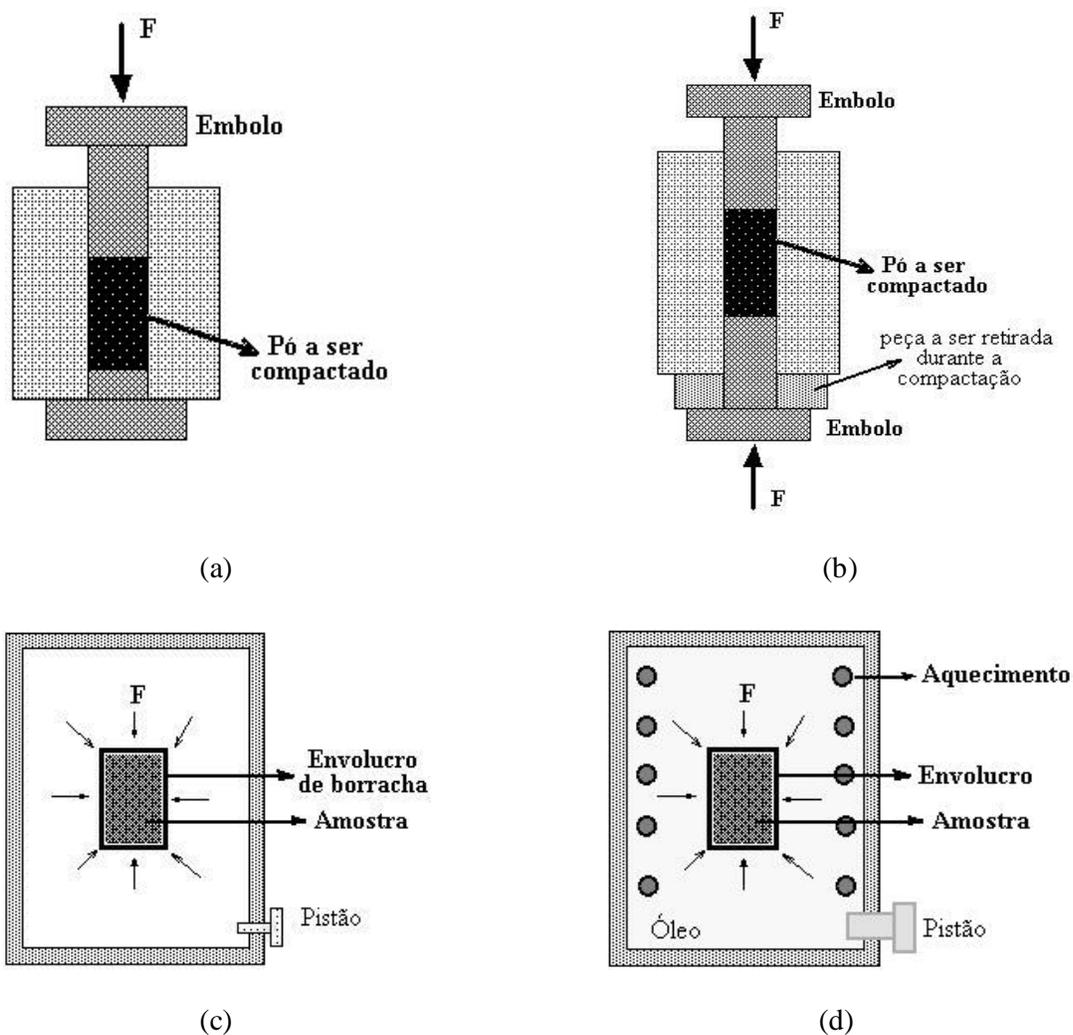


Figura 19 - Desenho esquemático mostrando a compactação por prensagem: (a) uniaxial de ação simples; (b) Ação dupla; (c) isostática a frio; (d) isostática a quente (MOTTA, 2004).

2.7. SINTERIZAÇÃO

Durante o processamento usual das cerâmicas, os pós cristalinos ou não cristalinos são conformados e depois sinterizados a uma temperatura suficientemente elevada para desenvolverem propriedades úteis, temperatura essa que depende do material a ser usado.

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico para ligar as partículas em uma estrutura sólida, coerente, via eventos de transporte de matéria que ocorrem em escala atômica. Elevando-se a temperatura, pode ocorrer uma densificação do material pela maior adesão entre as partículas, com conseqüente aumento da resistência e uma diminuição da energia do sistema (NOWOK, 1997).

Sinterização é então o processo de consolidação de compactos porosos com conseqüente crescimento de grão e diminuição da porosidade, resultando em aumento de densidade, resistência mecânica e retração, conforme exemplificado. É também o resultado da movimentação atômica estimulada pela alta temperatura e tempo, que age para eliminar a elevada energia superficial do pó não sinterizado.

Em um ciclo de sinterização, os parâmetros mais importantes são: temperatura, tempo, características das partículas, (morfologia, tamanho médio, distribuição de tamanho, empacotamento), pressão aplicada, formação de fase líquida, taxa de aquecimento, densidade inicial, composição do material e atmosfera de sinterização.

A força motriz que comanda o processo de densificação é a redução da área superficial e diminuição da energia livre superficial através da eliminação das interfaces sólido-vapor que são substituídas por interfaces sólido-sólido (DRESSELER, 1997). Pequenas partículas têm mais energia superficial (pois têm maior área superficial) e sinterizam mais rápido que as maiores.

Segundo DRESSELER (1997), O compacto poroso experimenta durante o processo de sinterização uma mudança na forma dos poros, uma retração volumétrica caracterizada pela eliminação dos mesmos e do crescimento de partículas em contato entre si (NOWOK, 1997). Em uma escala micrométrica, a ligação das partículas ocorre com um crescimento de pescoço entre os contatos das partículas, que mais tarde serão contornos de grãos (Figura 20).

Desta forma, podemos associar os estágios de sinterização às curvas que expressam retração linear em função do tempo/temperatura. O esquema da Figura 21 representa a evolução esquemática do crescimento de grão, pescoços e redução de poros do processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear. A fase pré-inicial de sinterização (1) variando de 0% até aproximadamente 3%, seguida da fase inicial (2) de 3% a 10% passando pela fase intermediária (3) de 10% até 22% aproximadamente e terminando na fase final de sinterização (4), que deve compreender de 22% até 25% da retração linear.

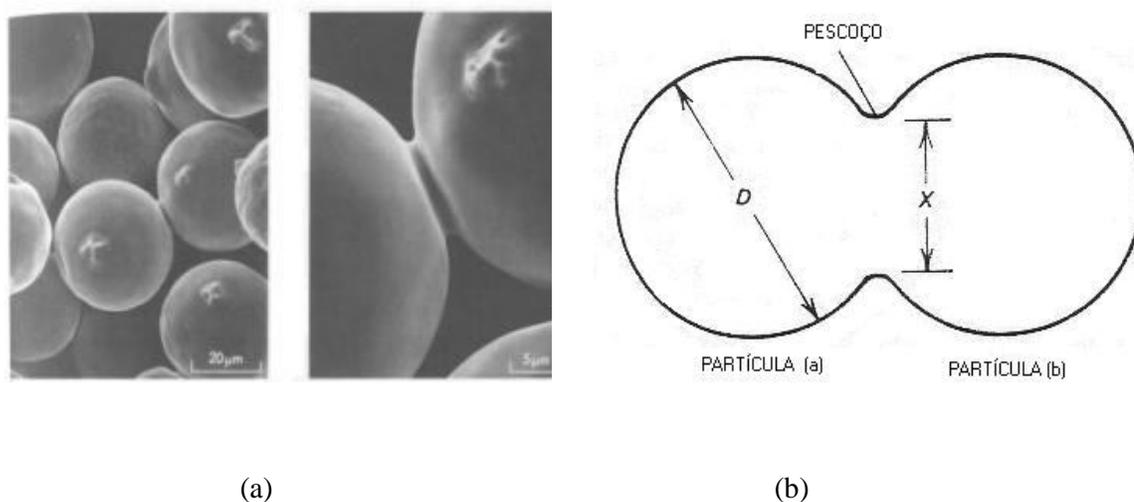


Figura 20 - Tem-se crescimento de pescoço entre os contatos das partículas na etapa de sinterização.

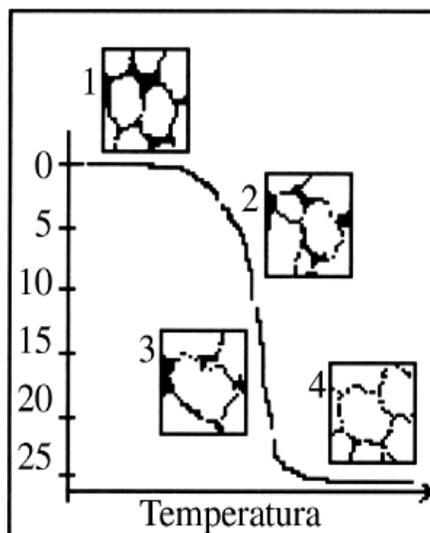


Figura 21 - Representação da variação microestrutural da cerâmica durante o processo de sinterização

Para o estudo de cinética de sinterização, vários modelos têm sido propostos baseando-se na termodinâmica do processo e conceitos atomísticos de transporte de massa. O primeiro modelo para o processo de sinterização de material amorfo em seu estágio inicial foi proposto por FRENKEL, e tem sido aceito na literatura até os dias de hoje. KUCZYNSKI desenvolveu estudos em materiais cristalinos e, tanto seus modelos como o de FRENKEL são utilizados para estudar a sinterização de cerâmicas em fase inicial. A partir de então, muitos autores vêm propondo diferentes modelos cinéticos, com o intuito de investigar a sinterização no estágio inicial para compactos de partículas esféricas ou em pós vítreos esféricos (IZHEVSKYI, 2000; KINGERY, 1957).

O transporte de massa se dá através dos seguintes mecanismos: difusão no estado sólido (através do volume e do contorno de grão), pela formação de fase líquida e através da formação de líquido viscoso (PAN, 1998).

Os processos de sinterização podem se classificados de acordo com o fluxograma geral representado pela Figura 22 (LI, 1991).

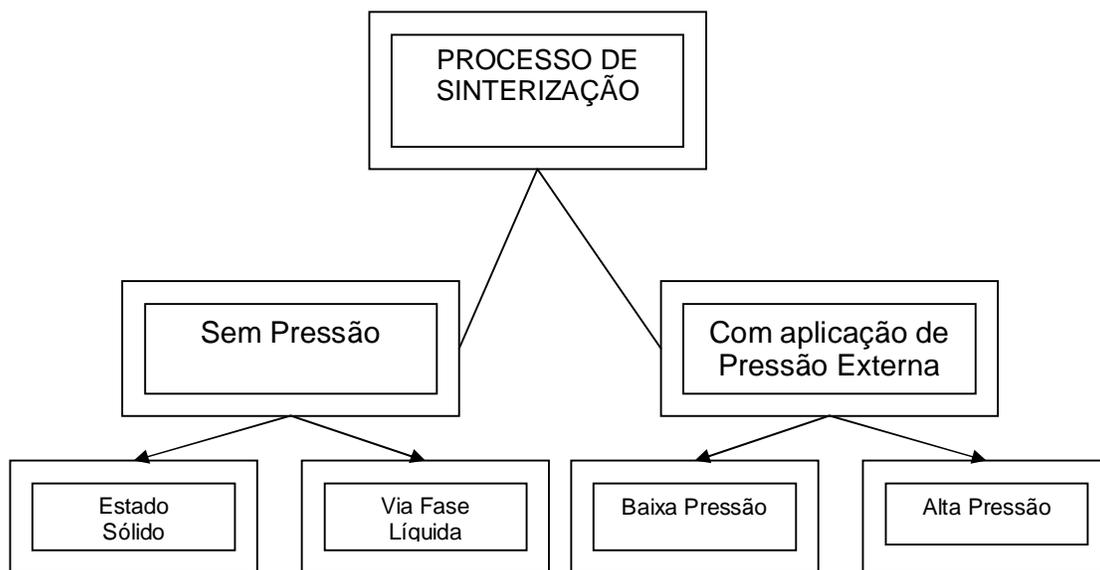


Figura 22 – Fluxograma geral dos processos de sinterização.

2.7.1. Sinterização via fase sólida

Na sinterização via fase sólida os estágios de sinterização apresentam uma transformação do pó compactado em um objeto que apresente uma elevada densidade. As partículas inicialmente sofrem um rearranjo devido a uma adesão que ocorre espontaneamente com a formação de uma ligação entre as partículas. Em diferentes pontos da superfície das partículas devem existir contatos com diferentes graus de sinterização, devido a isto, os estágios ocorrem de forma paralela e não seqüenciais (GERMAN, 1996). Os mecanismos de transporte de matéria (superficiais ou volumétricos) determinam a ação do fluxo de massa durante a sinterização, de acordo com a Figura 23.

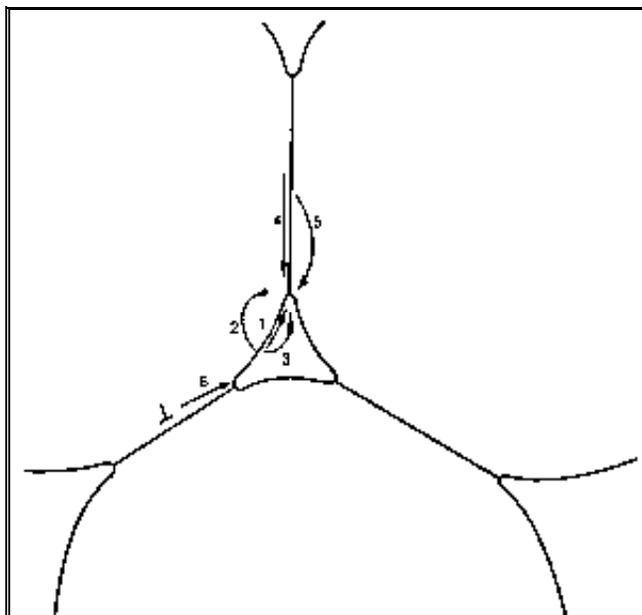


Figura 23 - Mecanismos de transporte verificados na sinterização via fase sólida: (a) superficiais – (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica; (3) evaporação-condensação; (b) volumétricos – (4) difusão pelo contorno de grão ; (5) difusão volumétrica; (6) escoamento plástico (RAHAMAN, 1995).

No estágio inicial é predominante o crescimento do pescoço, pois entre duas partículas em contato existe um gradiente de curvatura que é a força motriz para que se inicie o transporte de massa e ocorra uma diminuição da energia livre do sistema (GERMAN, 1996). O estágio mais importante para a densificação do material é o intermediário, em que os pescoços se tornam grandes e ocorre um desaparecimento da porosidade aberta.

A força motriz neste estágio é a eliminação da energia superficial remanescente, desde que os gradientes de curvatura tenham sido diminuídos no estágio inicial. Neste estágio a eliminação dos poros nos contornos de grãos é fator principal, provocando uma grande retração no material. O último estágio é caracterizado pela presença de poros isolados que resultam numa densificação lenta devido à difusão de volume. Os poros restantes ao final deste estágio se tornam esferoidizados devido às tensões de *Laplace* (GERMAN, 1996).

As mudanças na forma dos poros podem ser observadas na Figura 24. Os poros inicialmente presentes podem mudar a forma, se tornando canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudança no tamanho. No entanto, mais comumente há mudança no tamanho e na forma dos poros presentes durante o processo de aquecimento. Os poros se tornam mais esféricos na forma e menores no tamanho com a continuidade do tratamento térmico (DRESSELER, 1997).

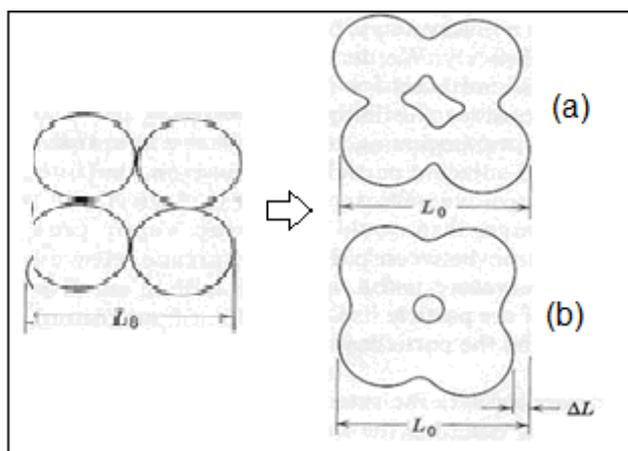


Figura 24 - Mudanças na forma do poro. (a) sem retração, (b) com retração.

Assim, o decréscimo da área superficial abaixando a energia livre superficial através da eliminação das interfaces sólido-vapor leva ao aumento da densificação. Uma nova interface, com menor energia aparece: interface sólido-sólido (DRESSELER, 1997).

Com materiais compostos essencialmente por partículas finas, tais como os óxidos, observa-se usualmente um aumento no tamanho do grão e diminuição no tamanho do poro durante os primeiros estágios do tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 25. Isso particularmente resulta da presença de aglomerados de partículas finas que sinterizam rapidamente, substituindo a interface sólido-vapor por uma sólido-sólido de menor energia, onde os poros ficam localizados nos contornos de grãos.

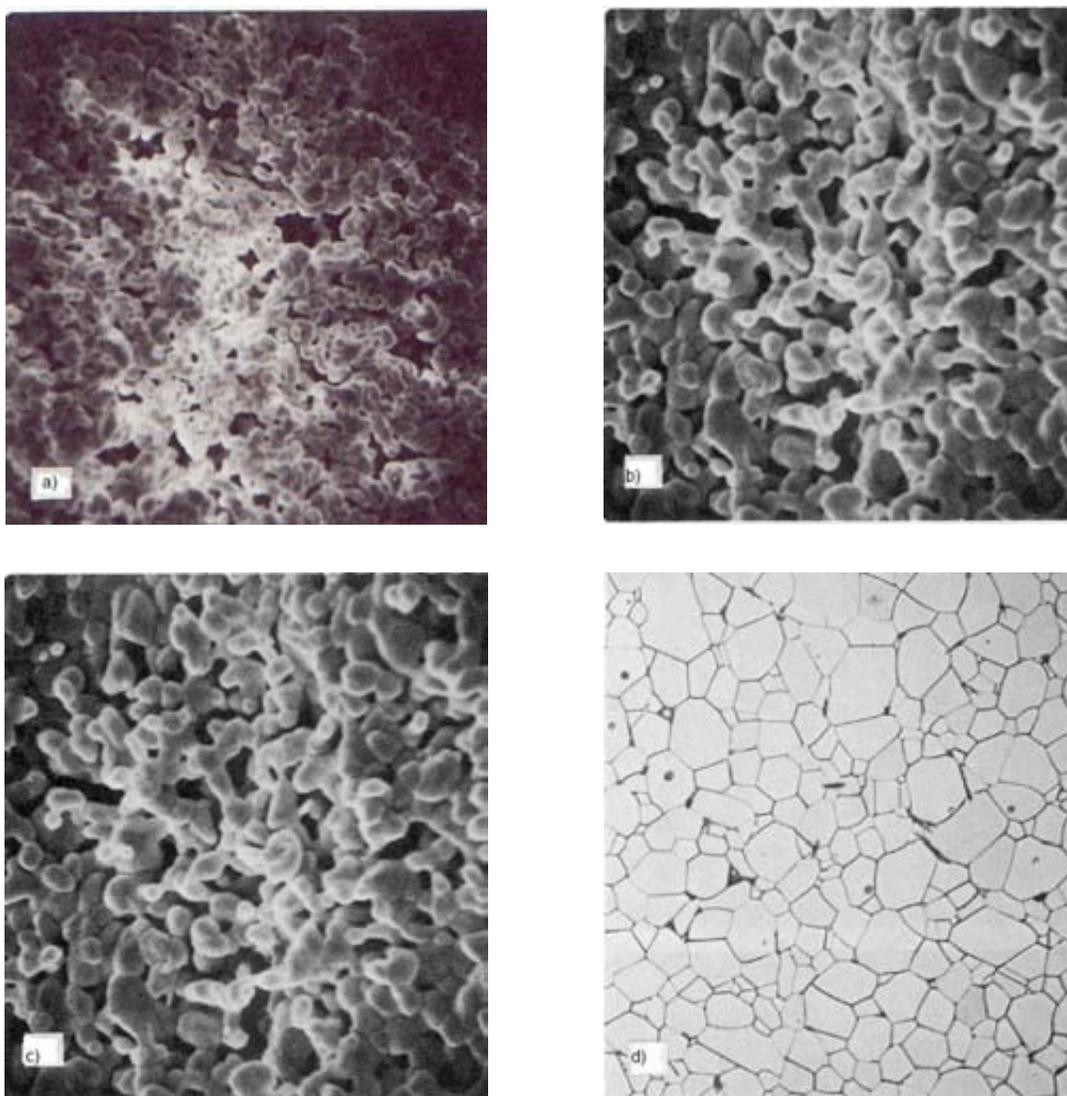


Figura 25 - Micrografia do desenvolvimento da microestrutura da alumina. (a) após 1 min. a 1700 °C (5000X), (b) após 2,5 min. a 1700 °C (5000X), (c) após 6 min. a 1700 °C (5000X), (d) microestrutura final da sinterização (500X).

2.7.2. Sinterização via fase líquida

A sinterização via fase líquida é aplicada para sistemas que apresentam dificuldades em densificar durante a sinterização via fase sólida. Para esse tipo de sinterização, os aditivos devem possuir um ponto de fusão relativamente baixo ou formarem compostos eutéticos em temperaturas de fusão baixas. Estes compostos fundidos podem provocar um aumento na velocidade de densificação (GERMAN, 1996).

O processo de sinterização via fase líquida pode ser basicamente descrito em três estágios: rearranjo, solução-precipitação e coalescimento dos grãos. Estes estágios são mostrados esquematicamente na Figura 26.

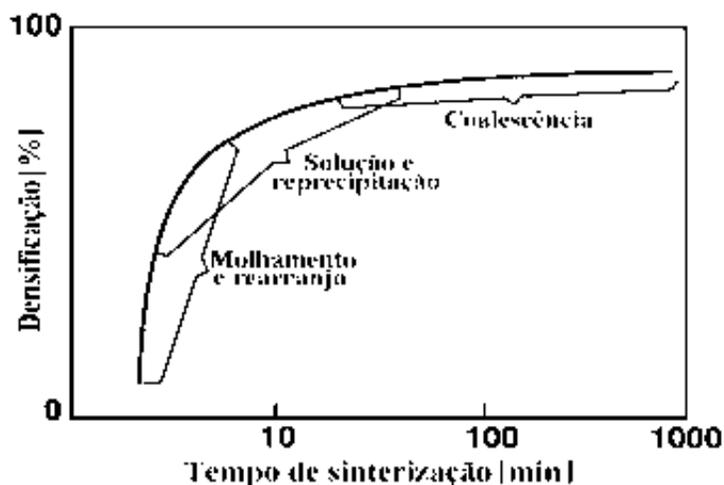


Figura 26 - Desenho esquemático dos estágios de sinterização via fase líquida (GERMAN, 1996).

O rearranjo ou estágio inicial ocorre quando um pó compactado é submetido a um aumento na temperatura com a formação de um líquido. O líquido molha as partículas do sólido, e estas sofrem um rearranjo produzindo um reempacotamento das partículas sólidas. O rearranjo acontece rapidamente nos primeiros minutos de densificação do material, caso o volume de líquido seja suficiente para preencher completamente todos os interstícios (KINGERY, 1957; RAHAMAN, 1995; ZIEGLER, 1987). A solubilidade nesse estágio do sólido no líquido é um fator muito importante.

No estágio seguinte (solução-difusão-precipitação), nos pontos de contato entre as partículas ocorre a dissolução do sólido no líquido conduzindo a uma redução da energia interfacial entre as partículas e proporcionando um maior empacotamento.

Assumindo que o sólido é solúvel no líquido, o estágio de solução-difusão-precipitação (ou simplesmente solução-precipitação) é dominante. O sólido se dissolve nas interfaces sólido/líquido com um potencial químico mais alto, difunde pelo líquido e precipita nas partículas em locais com um potencial químico mais baixo (KINGERY, 1957; RAHAMAN, 1995). Ocorre uma dissolução das partículas menores e precipitação na superfície das partículas maiores

No coalescimento dos grãos não se tem apreciável contribuição quanto a densificação. Nesse estágio, os grãos coalescem devido ao efeito da minimização da energia superficial em algumas regiões específicas do material, este efeito é denominado de “*Ostwald ripening*” (GERMAN, 1996; KINGERY, 1957; RAHAMAN, 1995).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

A palha da casca de arroz (CAA) foi cedida pela a empresa Kero Kero LTDA e foi carboniza como ilustra a Figura 27. Dessa maneira, foi possível um maior controle da combustão da casca, evitando assim a carbonização da maneira desigual. O que seria extremamente difícil conseguir para esse material em forno convencional. Estima-se que a temperatura alcançada foi em torno de 800 °C, pois o DRX da casca apresentado em resultados discussões contém fases cristalinas. A casca de arroz contém em torno 80 a 95 % de sílica amorfa hidratada na sua composição, além disso, é um precursor de poros, pois contém um percentual grande de matéria orgânica.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 27 - Imagens 27a, 27b, 27c e 27d correspondem consecutivamente as etapas de obtenção da cinza da casca de arroz.

A diatomita de queima branca foi cedida pela empresa Diatomita do Brasil Comércio de Minérios LTDA. Essa empresa assim como a Kero Kero está localizada em Natal-RN. A Tabela 6 a seguir contém as composições químicas das duas matérias primas, onde os mesmos foram utilizados conforme as formulações apresentadas na Tabela 8.

Tabela 6 - Composição química da casca de arroz carbonizada e da diatomita

Elementos (%)	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	F ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
CAA*	89,22	4,86	2,39	1,11	0,80	0,62	0,61	0,21	0,14	0,04
Diatomito	88,01	0,09	4,07	-	0,05	0,39	0,16	0,25	-	0,18

* Perda ao fogo de 48,96 %

O efluente de entrada ilustrado na Figura 28 foi cedido por uma empresa têxtil alocada em Igapó- RN, sendo analisado e caracterizado no LARISSA- UFRN e no laboratório de controle de águas do IFRN antes e depois do tratamento. Inicialmente possuindo as características contidas na Tabela 7:



Figura 28 - Imagem do tanque de equalização do efluente no dia da coleta.

Tabela 7- Características do efluente bruto da empresa no dia da coleta

Parâmetros	Efluente equalizado
DBO	425 mg/L
DQO	760 mg/L
Turbidez	277 uNT
Sólidos Suspensos (mg/L):	1844
- Totais	828
- Fixos	1016
- Voláteis	
Fósforo	1.78 mg/l
pH	5.53

3.2. MÉTODOS

A pesquisa é constituída em duas partes, a primeira é a obtenção do filtro e a segunda parte é a realização dos ensaios no efluente para análise de remoção de cor e a etapa de filtração, tendo em vista verificar a eficiência do filtro em questão quanto ao tratamento de efluentes têxteis.

3.2.1. Primeira etapa: Obtenção do filtro e sua caracterização

Primeiramente, foi feito a caracterização das matérias primas através de análise química e de DRX. A diatomita foi misturada, via úmida, em um moinho planetário por 80 minutos com 20 %, 40 %, 60 % e 80 % do total de massa de cinza de casca de arroz. Adicionou-se 0, 025% de silicato de sódio como defloculante, 2% de carbonato de cálcio e a quantidade de água foi de 200 % do total de massa para todas as composições.

Cada formulação foi submetida ao ensaio de granulometria a laser e DTA (O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase.

Tabela 8 – Formulações a base de diatomita e cinza da casca de arroz

Material	F2	F4	F6	F8
Casca de Arroz	80%	60%	40%	20%
Diatomita	20%	40%	60%	80%

Devido à falta de plasticidade, foi adicionada a essa mistura 5 % de ligante CMC a cada formulação. Em seguida as mesmas foram secadas em estufa a 110 °C por 24 h e então passada em peneira de 200 mesh para análise de resíduo.

Os corpos de prova foram compactados uniaxialmente em matriz metálica de 0,3 x 0,1 cm² de área e de formato retangular a uma pressão de 167 MPa através de prensa hidráulica e posteriormente foram pré sinterizados a 1000 °C por 1 hora com taxas de aquecimentos de 3 °C/mim até 800 °C com patamar de 30 minutos e de 5 °C/ mim até 1000 °C.

A seguir essas amostras foram sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 5 °C/mim. Após essa etapa foram submetidos a ensaios de retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência à flexão, porosimetria completa, MEV e DRX.

Para analisar a estrutura de poros das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL 30 ESEM e foi realizado ensaio de porosimetria por mercúrio para verificar a porosidade e o tamanho médio dos poros formados nas peças sinterizadas. E para analisar as fases cristalinas presentes foi utilizado um difratômetro de Raios-X (DRX) SHIMADZU XRD- 6000 em todas as amostras.

Logo em seguida foram prensados membranas a uma pressão uniaxial de 167 MPa em matriz metálica em forma de disco com 47 mm de diâmetro e 2 mm espessura, onde a mesmas foram sinterizadas nas mesmas condições dos corpos de prova de formato retangular para serem testadas no ensaio de filtrabilidade (Figura 29) usando o porta filtro Millipore Sistema Asséptico Sterifil e uma bomba de vácuo Tecnal TE-058 para caracterização qualitativa e quantitativa da eficiência do filtro.



Figura 29 - Porta filtro Millipore Sistema Asséptico Sterifil e bomba de vácuo Tecnal TE-058.

3.2.1.1. Absorção de água aparente

Realizados no material cerâmico, segundo a NBR12766 (ABNT, 1992), que consiste em secar o material à massa constante por 24h em estufa com circulação de ar com temperatura interna de aproximadamente 105 °C , esfriá-lo e pesá-lo (Ms). Após imersão por 24 h em água deve-se enxugar o excesso de água e pesá-lo (Mu). Onde, Mu é a massa úmida e Ms é a massa seca. A absorção de água será calculada através da equação 1:

$$AA(\%) = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

3.2.1.2. Porosidade aparente

Realizados no material cerâmico, conforme norma NBR12766 (ABNT, 1992). que consiste em secar o material à massa constante por 24h em estufa com circulação de ar com temperatura interna de aproximadamente 105 °C , esfriá-lo e pesá-lo (Ms). Após imersão por 24 h em água deve-se enxugar o excesso de água e pesá-lo (Mu), e em seguida deve pesá-lo também imerso em água (Mi). A porosidade aparente em valor percentual será calculada através da equação 2, onde Mi = a massa imersa (Princípio de Arquimedes) , Mu = a massa úmida e Ms = a massa seca:

$$PA(\%) = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

3.2.1.3. Massa específica aparente

Realizados no material, conforme norma NBR12766 (ABNT, 1992). Para esta determinação foi medida, além da massa seca e da massa molhada, a massa imersa, que consiste em medir a massa da amostra dentro de um recipiente com água, via balança hidrostática. A massa específica aparente será igual a equação 3:

$$MEA = \frac{Ms}{Mu - Mi} \quad (\text{Equação 3})$$

3.2.1.4. Retração linear pós queima

A retração linear considera a variação da dimensão linear do corpo cerâmico, em percentagem, após a etapa de sinterização. Uma variação com valor positivo caracteriza uma retração da dimensão inicialmente considerada, caso contrário, considera-se que o corpo cerâmico sofreu expansão.

3.2.1.5. Análise química

As análises de espectrometria de fluorescência de Raios-X foram realizadas no Laboratório de Fluorescência do Setor de Química /UFRN, em um aparelho da marca Phillips, modelo 1480.

3.2.1.6. A Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de Raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de Raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (equação 4). A teoria da difração é detalhada por CULLITY (1967).

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração.

Assim, as análises foram realizadas em um difratômetro de Raios-X, SHIMADZU, modelo XDR – 6000. Com radiação Cu- $K\alpha$, com 2θ variando de 5 a 80° com velocidade de varredura de 1° .min⁻¹.

3.2.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV tem os seguintes principais atributos: obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução; Fácil interpretação de imagens, com aparência tridimensional.

O poder de interpretação do MEV resulta em aumentos de 10 a 150.000 vezes. A imagem é o resultado do mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra.

As imagens foram feitas sobre a superfície e as secções transversais das amostras sinterizadas, com aumentos de 500, 1000 e 2500x.

3.2.1.8. Porosimetria por mercúrio completa

A distribuição de tamanho de poros por intrusão de Hg visa à determinação da porosidade e tamanho de poros por intrusão de mercúrio através da aplicação de pressão. Equipamento AMINCO Modelo 5000 psi - USA. Pressão máxima: 5000 psi. Faixa de tamanho de poros: 0.035 a 100 microns. Na picnometria de gás hélio, a densidade real de materiais sólidos foi obtida utilizando-se o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluídos, neste caso gás hélio. Para tal, foi utilizado o equipamento ULTRAPYCNOMETER 1000 da QUANTACHROME.

3.2.1.9. Análise Térmica Diferencial (DTA)

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase. Os experimentos de análise térmica ATD/ATG/DTG (Analisador Simultâneo TGA-DTA, modelo SDT-2960, TA Instruments) foram realizados sob atmosfera com argônio, a partir da temperatura ambiente (25 °C) até 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás: 50 ml/min..

3.2.1.10. Granulometria a laser

A granulometria a *laser* permite determinar o tamanho da partícula por difração de *laser* e pode ser usada para análises que não destroem a amostra, seja ela seca ou úmida, com partículas de 0,02 a 2.000 micra (Kippax, 2007)

3.2.2. Segunda etapa: Remoção de cor

Foi feito a coleta das amostras do efluente de uma empresa, cujo nome será preservado, alocada no Rio Potengi – RN. As amostras dos efluentes servem para quantificar a carga poluidora, verificar a sua variabilidade, definir o processo de tratamento, dimensionar os sistemas de tratamento e para verificar as suas eficácia e eficiência.

Primeiramente, o efluente equalizado com pH 5,53 passou por um processo de flotação com tempo de saturação de 15 minutos , onde foi adicionado ao efluente 680 ppm de Sulfato de Alumino, como agente coagulante e em seguida foi feito testes de clarificação. Para realização desse teste foram feitos quatro ensaios, variando pressão e a quantidade de ar na suspensão (Tabela 9). Buscando assim o melhor processo de preparação da solução pra a filtração.

Tabela 9 – Teste de clarificação por flotação.

Pressão em Kgf/cm ²	Quantidade de ar na suspensão (mL)
2	100
2	300
4	100
4	300

Após essa etapa foram realizados testes finais no efluente flotado que foi a etapa de filtração, usando porta filtro MILLIPORE Sistema Asséptico Sterifil, 47 mm de diâmetro e uma bomba de vácuo Tecnal TE-058. Testando assim a filtrabilidade das membranas. Os efluentes foram caracterizados antes e depois da filtração, com parâmetros cor, turbidez, Sólidos Suspensos (SS), DQO, DBO, fósforo e pH.

3.2.2.1. Cor

O método utilizado para avaliação da remoção da cor foi retirado do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater in the American Public Health Association (1995). Na avaliação utilizou-se o método espectrofotométrico. Onde foi feita uma análise de concentração de corante através da transformação da medida de absorbância, obtida no equipamento espectrofotômetro Biochrom Libra S12, para medida de concentração. Para sua realização foi necessário primeiramente definir um comprimento de onda adequado para as características da amostra a ser analisada.

A determinação deste comprimento de onda realiza-se através da leitura em um espectrofotômetro, das absorbâncias, para os diferentes comprimentos de onda. O comprimento de onda que apresentar o valor de absorbância foi utilizado para as posteriores verificações. A percentagem de descoloração foi dada através da equação 4 a seguir, comparando a absorbância da amostra bruta (ABS1) com a amostra tratada (ABS2).

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{\text{ABS1} - \text{ABS2}}{\text{ABS1}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

3.2.2.2. Turbidez

É a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar certa quantidade de água, conferindo uma aparência turva à mesma. Essa medição foi realizada com o turbidímetro, que compara o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra, com o de um feixe de igual intensidade, ao passar por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento, maior é a turbidez. A unidade utilizada para expressar a turbidez é a uT (Unidade de Turbidez), equivalente a uNT e a uJT (Unidades Nefelométrica e Jackson de Turbidez). Foi feita a análise da turbidez usando espectrofotômetro de leitura direta HACH DR/2000 no dia da coleta.

3.2.2.3. Sólidos suspensos

A determinação dos Sólidos suspensos (Totais, fixos e voláteis) é feita através da seguinte metodologia: filtrar cada elemento amostral de água com filtro isenta de matéria orgânica. Esse elemento amostral é colocado numa estufa (105 a 110 °C) por 12 horas. Mede-se o peso do filtro (P2). Por fim, leva-se o filtro a mufla por 1 hora e seguindo os outros passos, resfria-se e mede-se o peso (P3). O filtro isento de matéria orgânica possui peso (P1). O resultados foram obtidos através das equações 5, 6 e 7, onde Va é o volume de amostra que é igual a 100 ml.

$$SST = \frac{(P2-P1) \cdot x 1000000}{Va} \quad \text{(Equação 5)}$$

$$SSF = \frac{(P3-P1) \cdot x 1000000}{Va} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$SSV = \frac{(P2-P3) \cdot x 1000000}{Va} \quad \text{(Equação 7)}$$

3.2.2.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O método consiste numa digestão ácida o quente da matéria orgânica (Dicromato de potássio em meio de ácido sulfúrico concentrado) e titulação com sulfato ferroso amoniacal para se determinar o excesso de dicromato de potássio. A quantidade de matéria oxidável, expressa como equivalente em oxigênio, é proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumida. Onde B é a quantidade consumida pela amostra branca, A é a quantidade consumida pela amostra, M é igual a 0,25 e f é a eficiência.

$$D.Q.O. = \frac{(B-A) \times M \times f \times 8000}{\text{ml da amostra}} \quad (\text{Equação 8})$$

3.2.2.5. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Utilizam-se microorganismos para verificar a degradação da matéria orgânica da amostra. Para tal, deve ser preparada uma solução contendo a amostra, o efluente e água de diluição (Contendo cloreto de cálcio, sulfato de magnésio, cloreto férrico e tampão fosfato). A solução deve ser incubada a 20 °C e protegidas da luz por cinco dias. Após esse período, através de uma titulação verifica-se o consumo de oxigênio na solução.

3.2.2.6. Fósforo

O fósforo total foi determinado segundo Standard Methods, 1998. A leitura foi realizada no espectrofotômetro modelo Varian Cary 50 Probe com o comprimento de onda em 880 nm.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. FILTRO CERÂMICO

4.1.1. Análise química

Foi revelado um percentual de SiO_2 de 89% para a cinza, tendo a como principais impurezas (Quantidades inferiores a 11%) K_2O , CaO , Al_2O_3 , MgO e P_2O_5 . Dentre os óxidos detectados, K_2O , Na_2O , CaO e MgO , são considerados fundentes que têm a função de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a etapa de sinterização e portanto são formadores de fase vítrea.

Comparando os óxidos obtidos na amostra da cinza com valores da literatura, nota-se que o teor de SiO_2 está abaixo do comumente encontrado (96 a 92%) e que o percentual dos outros elementos está bem abaixo dos valores padrão, com exceção dos álcalis (Na_2O , K_2O , MgO) que apresentaram um teor acima da média.

Na diatomita, é notado um teor de sílica de 88% valor comumente encontrado (80 a 90%) e um teor de Al_2O_3 de 4,07% valor normalmente encontrado (2 a 4%). Nota-se que a cinza apresenta uma quantidade maior de elementos fundentes quando comparada aos da diatomita, assim como K_2O (4,86%), Na_2O (1,1%), P_2O_5 (0,8%), CaO (0,62%), MgO (0,61%) enquanto a diatomita maior percentual de Al_2O_3 (4,07%) e baixo teor de ferro e MgO .

Segundo PIANARO, para promover a formação de fase líquida, os elementos mais eficazes são os óxidos de metais alcalinos, Na_2O e K_2O , e alcalinos terrosos, CaO e MgO . Porém nesta fase líquida, um ponto importante é a viscosidade, que pode ser determinada e/ou controlada pela proporção de óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e dos óxidos modificadores de rede (Na_2O e K_2O).

Também o alto teor de alumina e baixos teores de Fe_2O_3 (< 0, 503 %) e MgO (< 0, 201 %), podem durante formação da fase líquida, fazer com que a mesma se comporte como uma fase líquida de alta viscosidade e/ou como uma fase líquida transiente, o que é desejável para obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas superiores.

Na indústria da filtração é necessário que o meio filtrante apresente alto teor de sílica e baixo de Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 e demais impurezas.

4.1.2. Análise granulométrica laser

No equipamento de granulometria por difração a laser, a distribuição de tamanho da partícula foi calculada comparando o ensaio de uma amostra com um modelo ótico apropriado. As formulações com 20, 40, 60 e 80% de diatomito foram denominadas de F2 (Figura 30), F4 (Figura 31), F6 (Figura 32) e F8 (Figura 33) repectivamente. Todas foram estudadas através dessa análise a fim de verificar a distribuição granulométrica a partir dos gráficos e do tamanho médio de partículas.

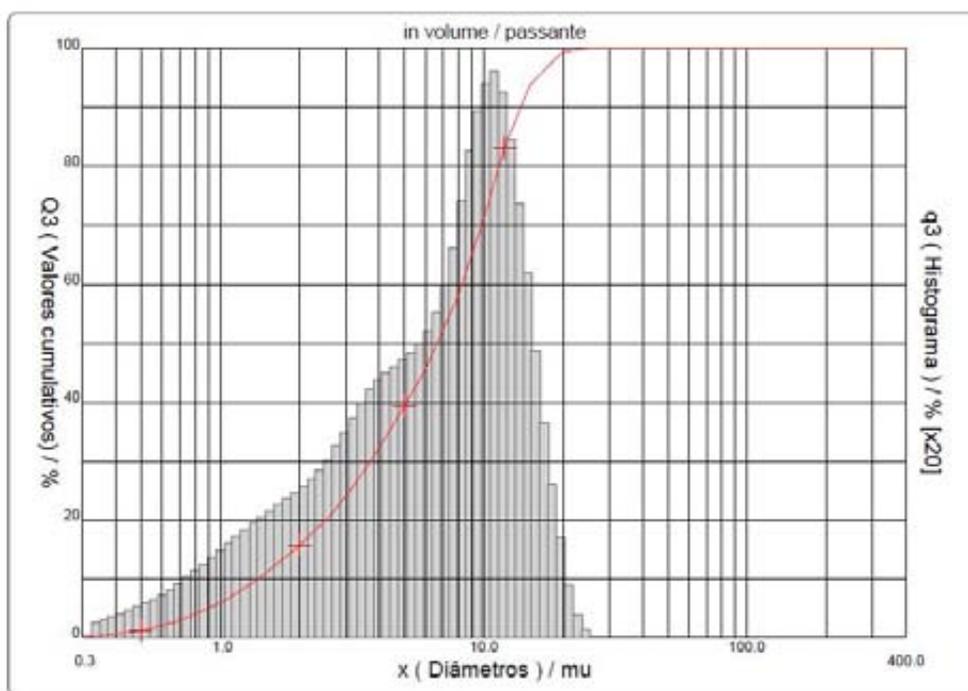


Figura 30 - Distribuição granulométrica das partículas da formulação com 20 % Diatomito (F2).

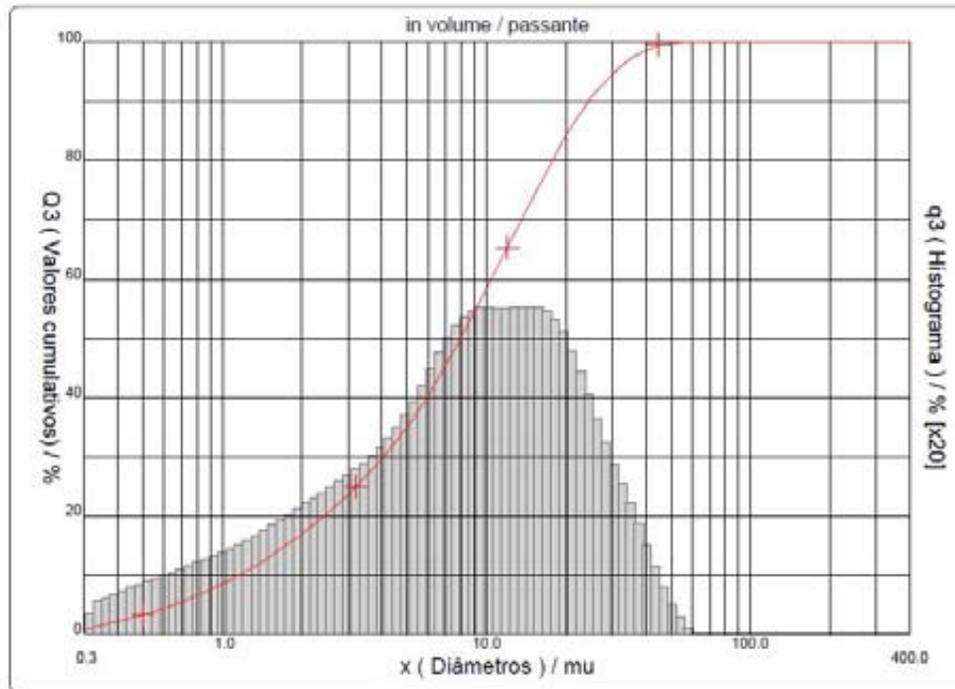


Figura 31 - Distribuição granulométrica das partículas da formulação com 40 % Diatomito (F4).

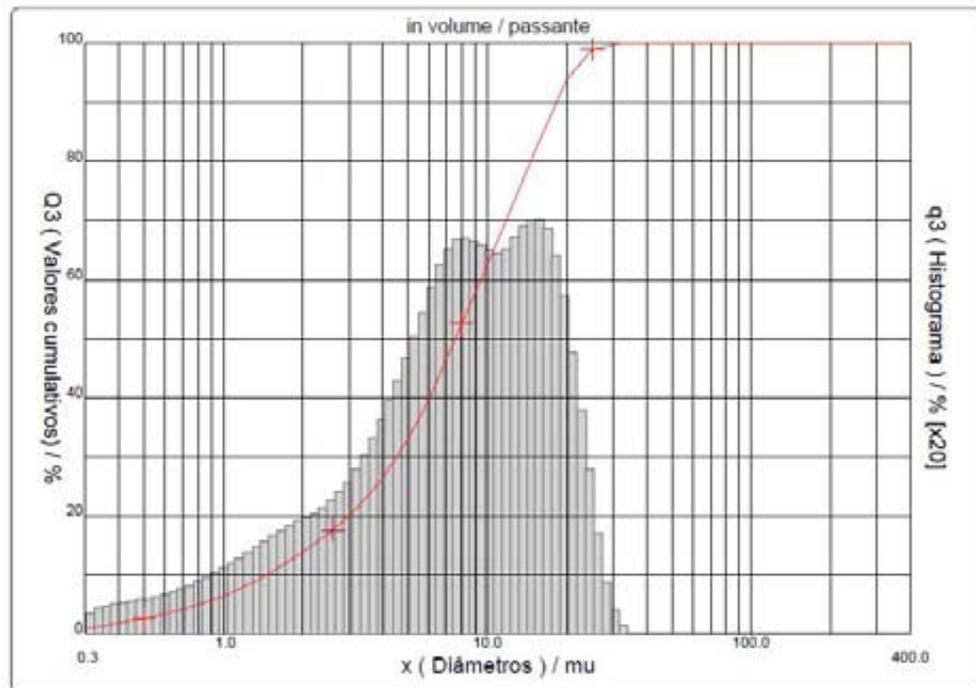


Figura 32 - Distribuição granulométrica das partículas da formulação com 60 % Diatomito (F6).

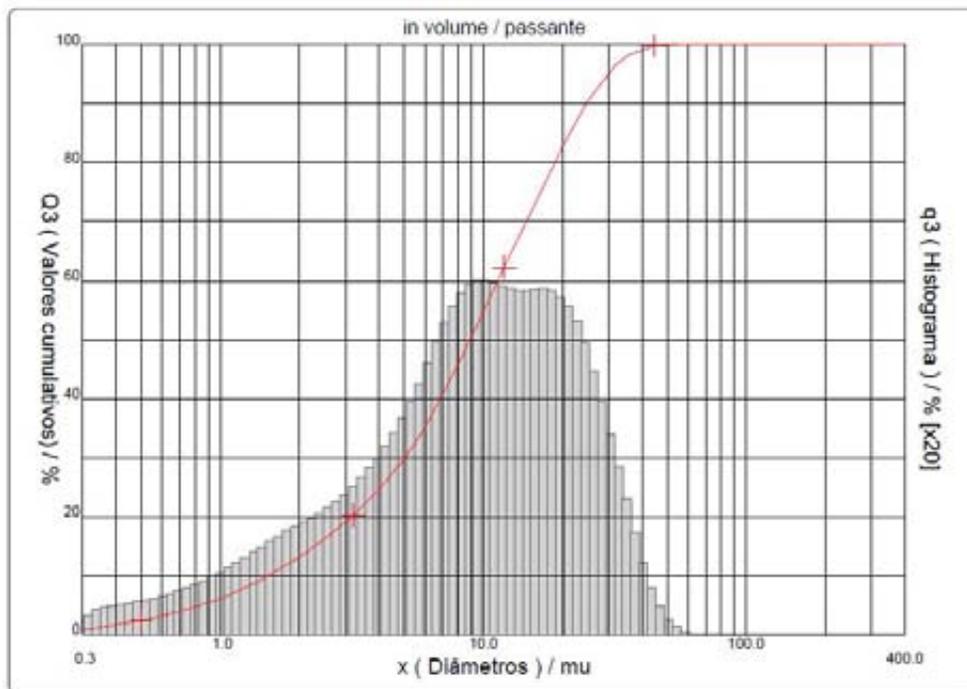


Figura 33 - Distribuição granulométrica das partículas da formulação com 80 % Diatomito (F8).

Todas as formulações foram moídas por 80 mim com água, após essa etapa todas as formulações foram passadas em peneira 200 Mesh. Pode-se concluir que todas as amostras apresentaram formação de pico. Esses não apresentaram distribuição estreita e sim a distribuição do tamanho das partículas apresenta uma distribuição não uniforme com uma concentração numa faixa larga 0,3 a 10,0. Segundo SILVA *et al.*, a diatomita de modo geral apresenta densidade aparente variando de 0,12 g/cm³ a 0,5 g/cm³ após calcinação de até 1000°C e segundo DELLA, a sílica obtida a partir da cinza da casca de arroz possui uma densidade média aparente solta de 0,11 g/m³.

O gráfico da Figura 30 (F2) indica um tamanho médio de partículas 7,26 μm, a F4 (Figura 31) de 10,82 μm, a F6 (Figura 32) de 8,96 μm e a F8 (Figura 33) de 11,43 μm. Com isso pode-se afirmar que a diferença de densidade entre a casca de arroz e a diatomita interferiu bastante nos valores de tamanho de partículas, de modo que a F2 apresentou baixíssimo valor, isso se deve a grande presença de casca na formulação. Os outros valores apresentaram um aumento quanto ao tamanho de partículas, isso se deve também a maior densidade do diatomito (Conseqüentemente de quartzo) a irregularidade da F4 (Figura 31) pode ser explicada devido a falta de maior controle durante o processo de moagem.

4.1.3. Ensaios físicos-mecânicos

Os resultados de absorção de água, retração linear de queima, densidade aparente e porosidade aparente e a resistência à flexão podem ser observados pelos gráficos 34, 35, 36, 37 e 38. As formulações de 20, 40, 60 e 80% de diatomito foram denominadas de F2, F4, F6 e F8 respectivamente.

Segundo SILVA *et al*, a diatomita de modo geral apresenta densidade aparente variando de 0,12 g/cm³ a 0,5 g/cm³ após calcinação de até 1000 °C e segundo Della, a sílica obtida a partir da cinza da casca de arroz possui uma densidade média aparente solta de 0,11 g/m³. Os valores obtidos (Figura 34) a partir da união da casca de arroz com a diatomita variaram aproximadamente de 0,9 a 1,5 g/cm³. O aumento da densificação ocorreu devido o uso de elevada pressão durante a compactação que foi 167 MPa e conseqüente também das temperaturas de sinterização. Podem-se observar também grandes variações regulares. As formulações com menor quantidade de diatomito (F2 e F4) apresentaram comportamento físico-mecânico diferenciado a anômalo das formulações com maior percentual de diatomito (F6 e F8). Essa diferença de comportamento entre essas formulações foi melhor analisada pelas análises de DRX.

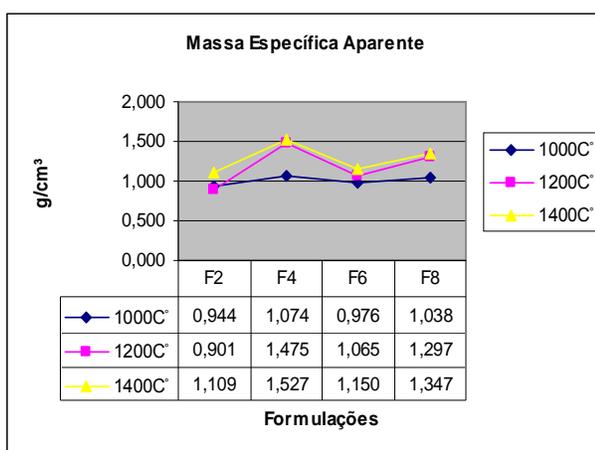


Figura 34 - Resultados dos ensaios de massa específica aparente do material sinterizado em diferentes temperaturas.

De modo geral a absorção de água e a porosidade aparente diminuem com o aumento da temperatura de sinterização aumentando assim sua resistência mecânica a flexão e a retração linear, conforme pode ser observado nos gráficos das figuras 35, 36, 37 e 38. Os valores de porosidade aparente encontrados correspondem aproximadamente a uma faixa que vai de 30 a 60%.

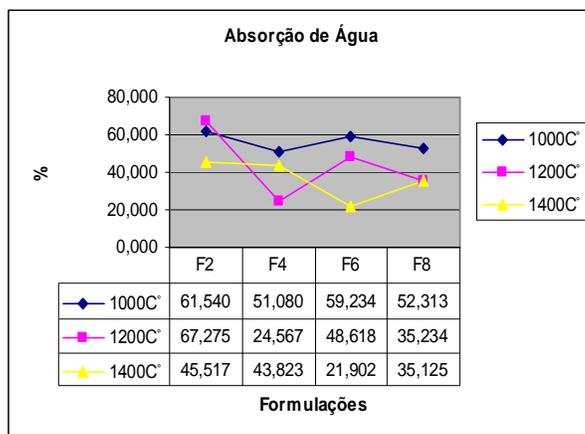


Figura 35 - Resultados dos ensaios de absorção de água do material sinterizado em diferentes temperaturas.

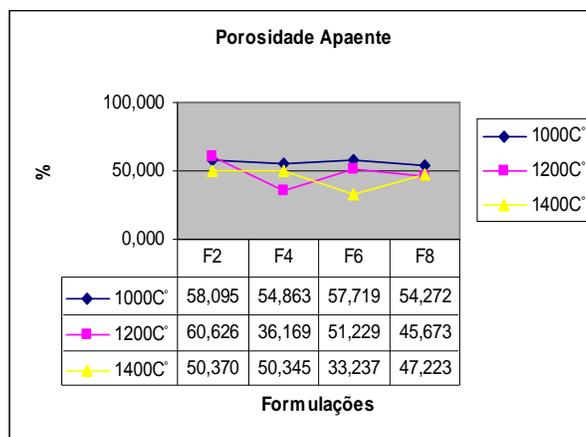


Figura 36 - Resultados dos ensaios de porosidade aparente do material sinterizado em diferentes temperaturas.

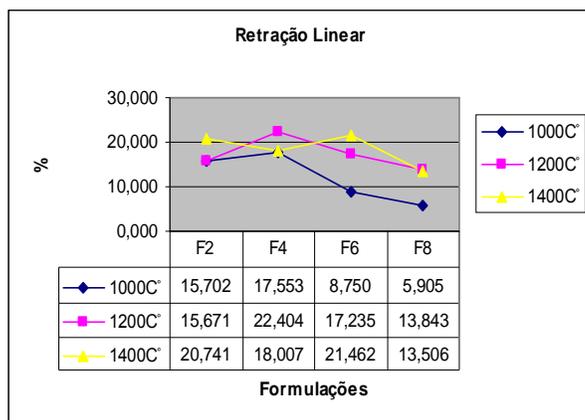


Figura 37 - Resultados dos ensaios de retração linear do material sinterizado em diferentes temperaturas.

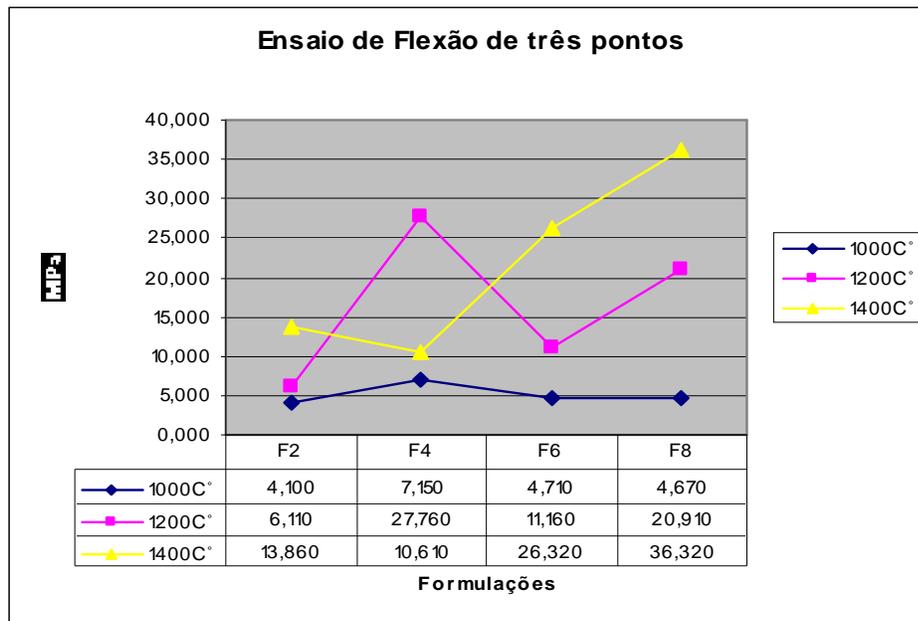


Figura 38 - Resultados dos ensaios de flexão de três pontos do material sinterizado em diferentes temperaturas.

De modo geral pode afirmar que as formulações com mais diatomito apresentaram maior resistência mecânica a flexão do que aquelas com mais casca de arroz. Isso se deve principalmente a menor perda de massa (Conforme foi confirmado no DTA) que conseqüentemente auxiliou na maior retração dos poros, desse modo os mesmos ficaram mais fechados e assim obtiveram maior área de contato quanto ao pescoçamento dos poros

4.1.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio

O objetivo do ensaio foi caracterizar três amostras quanto aos seus tamanhos de poro e densidade real, por meio de picnometria de gás de hélio e porosimetria por intrusão de mercúrio, que foram escolhidas com base em seus índices de porosidade aparente e de resistência mecânica à flexão de três pontos, buscando assim um equilíbrio entre as duas propriedades físico-mecânicas.

As amostras escolhidas foram a F8 (45, 67 % PA e 20, 9 MPa) sinterizada a 1200°C , F2 (50, 370 % PA e 13, 860 MPa) e F8 (47, 223 % PA e 36, 320 MPa) que foram sinterizadas a 1400 °C . Que após ensaio apresentaram os seguintes resultados:

Tabela 10 - Resultados obtidos para a densidade real

Amostras	Densidade Real (g/cm ³)
F8, 1200°C	2, 5656
F8, 1400°C	2, 3938
F2, 1400°C	2, 3868

Tabela 11 - Resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio.

Amostras	Mercúrio retido (cm ³ /Hg)	Mercúrio penetrado (cm ³ /Hg)	Diâmetro médio dos poros (µm)	80% dos poros entre (µm)	Porosidade (%)
F8, 1200°C	0, 010	0, 042	1, 75	2, 91 – 0, 97	61, 04
F8, 1400°C	0, 018	0, 052	2, 50	3, 36 – 1, 16	43, 93
F2, 1400°C	0, 082	0, 083	7, 0	8, 75 – 4, 16	58, 94

Densidade real corresponde ao real volume que determinado sólido ocupa, não levando em conta sua porosidade. Assim, pode-se observar (Tabela 10) um maior valor de densidade para as amostra F8 que foi sinterizada a 1200 °C e um menor valor para as outras amostras, isso ocorreu devido a maior intensidade de quartzo β na amostra F8 a 1200 °C e de maior intensidade de cristobalita α para as duas outras amostras.

Analisando a Tabela 11, pode-se observar que a amostra F8 apresentou porosidade de 61 % a temperatura de 1200 °C e 43,93% a temperatura de 1400 °C. Diferente dos valores de porosidade aparente (Figura 36) que foram de 45, 673 e 47, 223 % Repectivamente, isso pode ser explicado devido à ausência de pressão durante o ensaio que foi realizado conforme norma NBR12766 (ABNT, 1992).

Devido à ausência da pressão a água não conseguiu penetrar nos poros menores disfarçando assim o resultado de porosidade aparente da amostra. Esse resultados da porosimetria também são comprovados na diferença nos valores de resistência a flexão para essas amostras que foram de 36,20 MPa para a amostra F8 a 1400 °C e de 20,910 MPa para a amostra de 1200 °C, pois quanto maior a porosidade menor será a sua resistência a flexão (Figura 38).

Assim diante dos resultados da Tabela 11 a formulação e temperatura ideais que foram escolhidas para a preparação da membrana que foi utilizada no ensaio de filtrabilidade foi a F8 a 1200 °C, pois a mesma possui um diâmetro médio de poro em torno de 1,75 μm , ideal para a remoção de cor do efluente têxtil e, além disso, possui porosidade de 61,04% e resistência mecânica a flexão de 21 MPa.

4.1.5. Análise térmica diferencial (DTA)

O comportamento físico-mecânico das amostras pode ser melhor analisado pelo comportamento térmico (ATD/ATG/DTG) das formulações F2, F4, F6 e F8. As formulações F2 e F4, com mais casca de arroz carbonizada apresentaram comportamento diferenciado com relação as formulações F6 e F8 que possuem mais diatomita, isso quanto a perda de massa (TG) e quanto a formação de fases cristalinas.

4.1.5.1. Formulações com mais casca de arroz carbonizada

Quanto à análise termogravimétrica as formulações F2 e F4 apresentaram comportamento diferenciado entre si. A F2 e F4 possuem acentuada perda de massa a uma temperatura inferior a 100 °C, possivelmente associada à perda de água adsorvida a superfície. WEBER (2001), Também identificou este primeiro estágio de perda de massa, cuja etapa completou por volta dos 200 °C. A partir daí ambas perderam massa com o aumento da temperatura, de forma mais acentuada após 400 °C, quando ocorre transformação de fase. A F2 teve perda de massa de 37,039 % e F4 de 31,756 %, o que justifica de modo geral a maior retração dessas amostras quando comparadas as com mais diatomita na formulação.

Segundo WEBER (2001), aos 480 °C é registrado um pico exotérmico de DTA característico da combustão do carbono, que permaneceu na cinza após a queima da casca, além ainda da eliminação de água de constituição e materiais voláteis, que coincide com a acentuada perda de massa registrada na TG nesta faixa de temperatura. O que pode ser observado de forma aproximada tanto na F2 e F3, onde o pico exotérmico de combustão ocorreu a 456,44 °C e 381,76 °C respectivamente.

Na F2, é observado um pico endotérmico característico de transformação de fases cristalina a 615,42 °C, que pode ser associada a tridimita que está sendo formada, a seguir com o aumento da temperatura pode-se observar o início da formação de uma nova fase cristalina chamada cristobalita.

Na F4, são observados dois picos endotérmicos característicos de transformação de fases cristalinas, uma a 481 °C e o outro a 725,71 °C, o primeiro se deve a presença pequena de quartzo como impureza devido um aumento da quantidade de diatomita nessa formulação. O segundo também pode ser relacionado a tridimita que está sendo formada, a seguir com o aumento da temperatura pode-se observar a formação de uma nova fase cristalina chamada cristobalita, onde pode ser observado um pequeno pico exotérmico a 979,06 °C referente a máxima cristalização dessa fase. NAKATA *et al.* (1989) apud WEBER (2011) também evidenciaram este pico porém em torno de 990 °C.

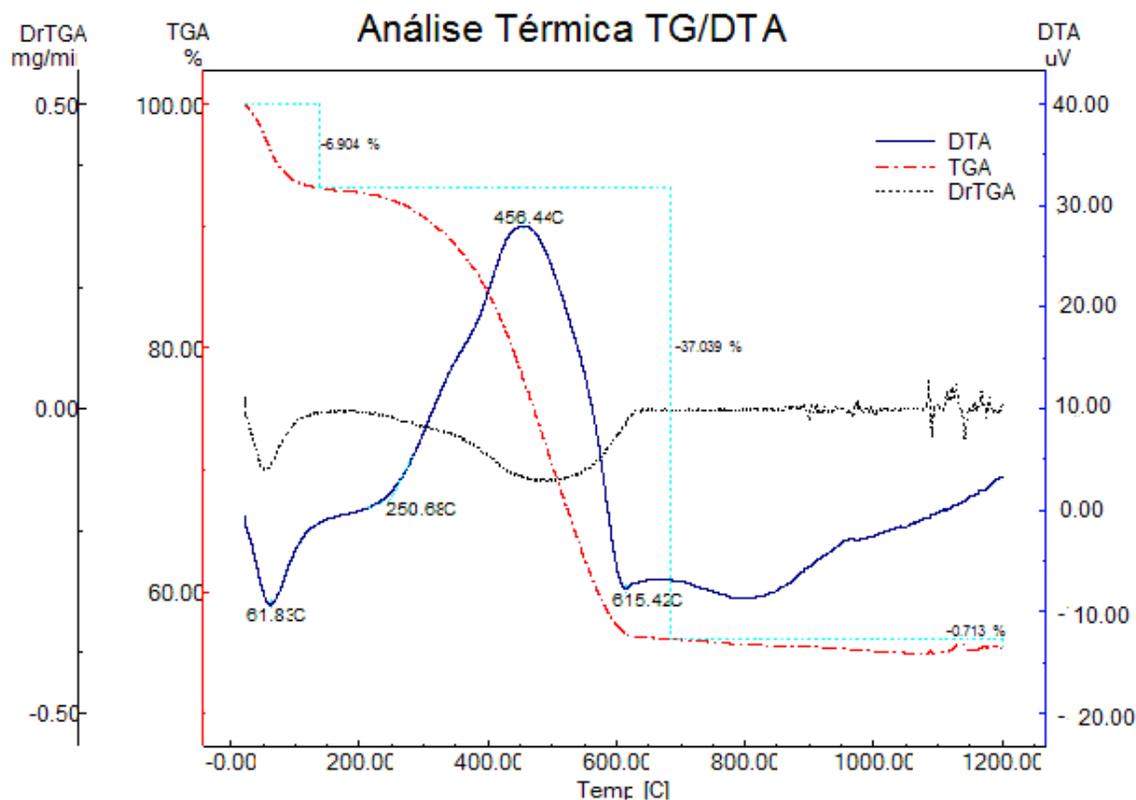


Figura 39 - Análise térmica da amostra com 20% Diatomito (F2)

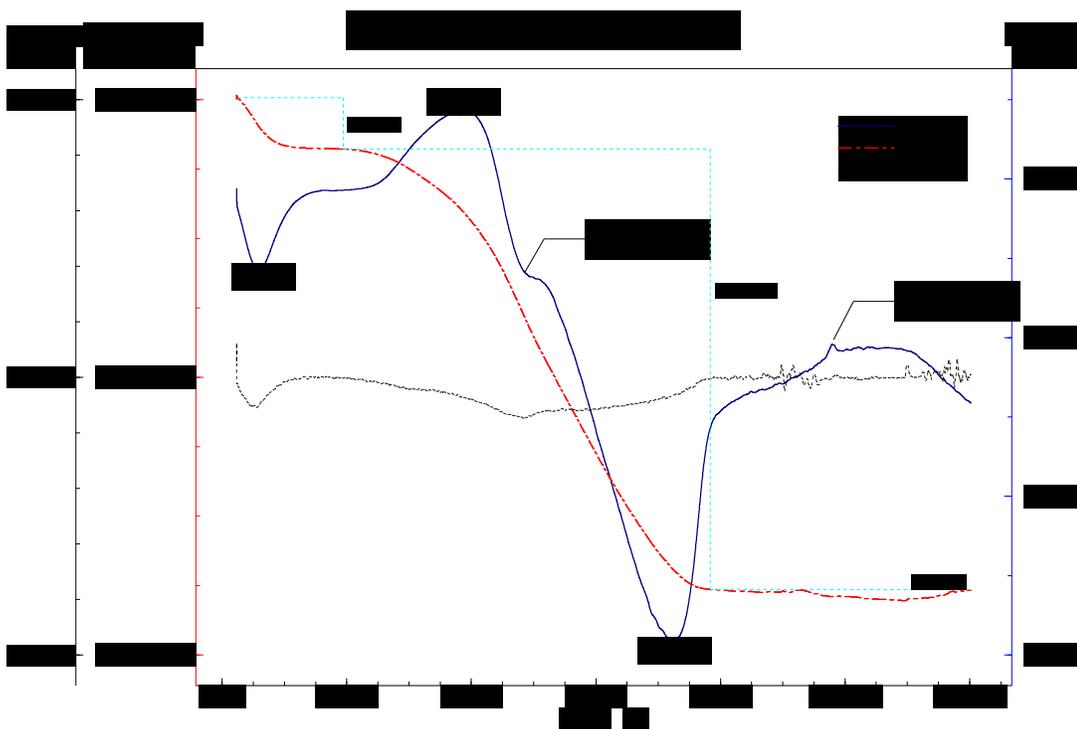


Figura 40 - Análise térmica da amostra com 40% Diatomito (F4)

4.1.5.2. Formulações com mais diatomita

O comportamento térmico (ATD/ATG/DTG) das formulações com mais diatomáceo natural (F6 e F8) é mostrado nas Figuras 41 e 42, como pode ser observado, existem três picos endotérmicos em torno dos 60 °C, 270 °C e 400 °C e acompanhados por uma significativa perda de massa (medida de TG).

O primeiro pico corresponde à remoção de água fisicamente adsorvida. O segundo pico está provavelmente associado à desidratação da caulinita e a perda de água de coordenação dos cátions, enquanto que o terceiro pico exotérmico é atribuído principalmente à combustão da cinza da casca de arroz e também a desidroxilação da caulinita, levando a formação da metacaulinita.

Verifica-se que a perda de massa total obtida na curva de TG para essas formulações estão de acordo com os resultados de retração linear Figura 37, onde se pode observar uma diminuição geral da retração linear para essas formulações, devido a menor quantidade de cinza presente.

Na F6, um pequeno pico exotérmico foi observado em torno de 1084 °C, o qual não está associado a qualquer perda de massa, e pode ser atribuído à formação de novas fases cristalinas tais como mulita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da metacaulinita (SOUZA, 2002). Esse pico pode conter também a fase cristobalida (Conforme a presença foi confirmada no DRX).

Na F8, pode-se observar um pequeno pico exotérmico que está sendo formado que pode estar relacionado com um a fase cristobalita, enquanto a fase cristalina mulita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da metacaulinita estão sendo desfeitas.

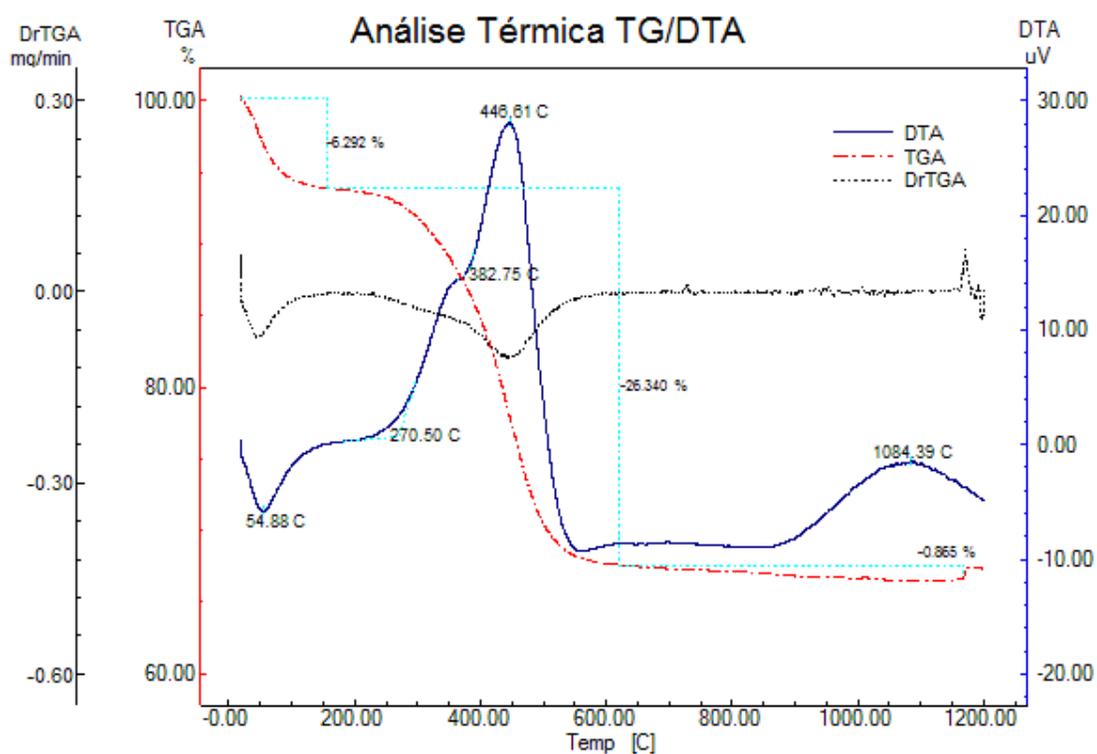


Figura 41 - Análise térmica da amostra com 60% Diatomito (F6).

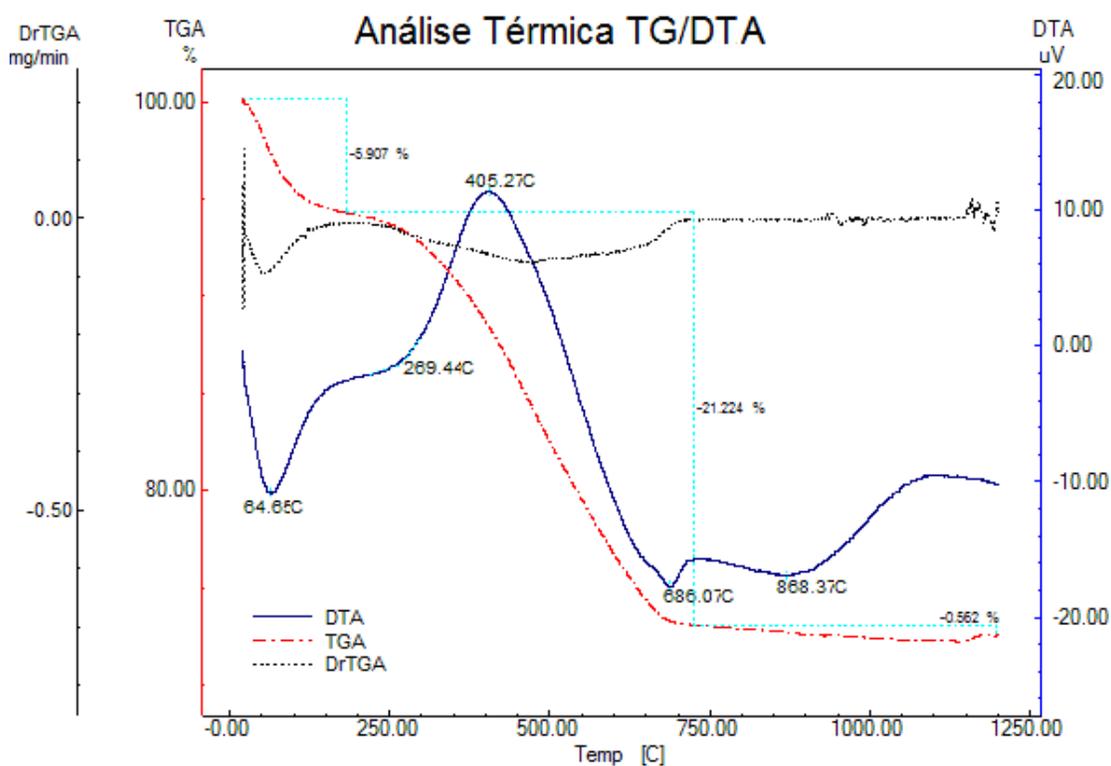


Figura 42 - Análise térmica da amostra com 80% Diatomito (F8).

4.1.6. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X das matérias primas (Tabela 6) e das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e para as diferentes formulações (Tabela 8), onde se observa que as fases cristalinas formadas são a tridimita α e cristobalita α , não existindo sinais de difração relativos a outras fases.

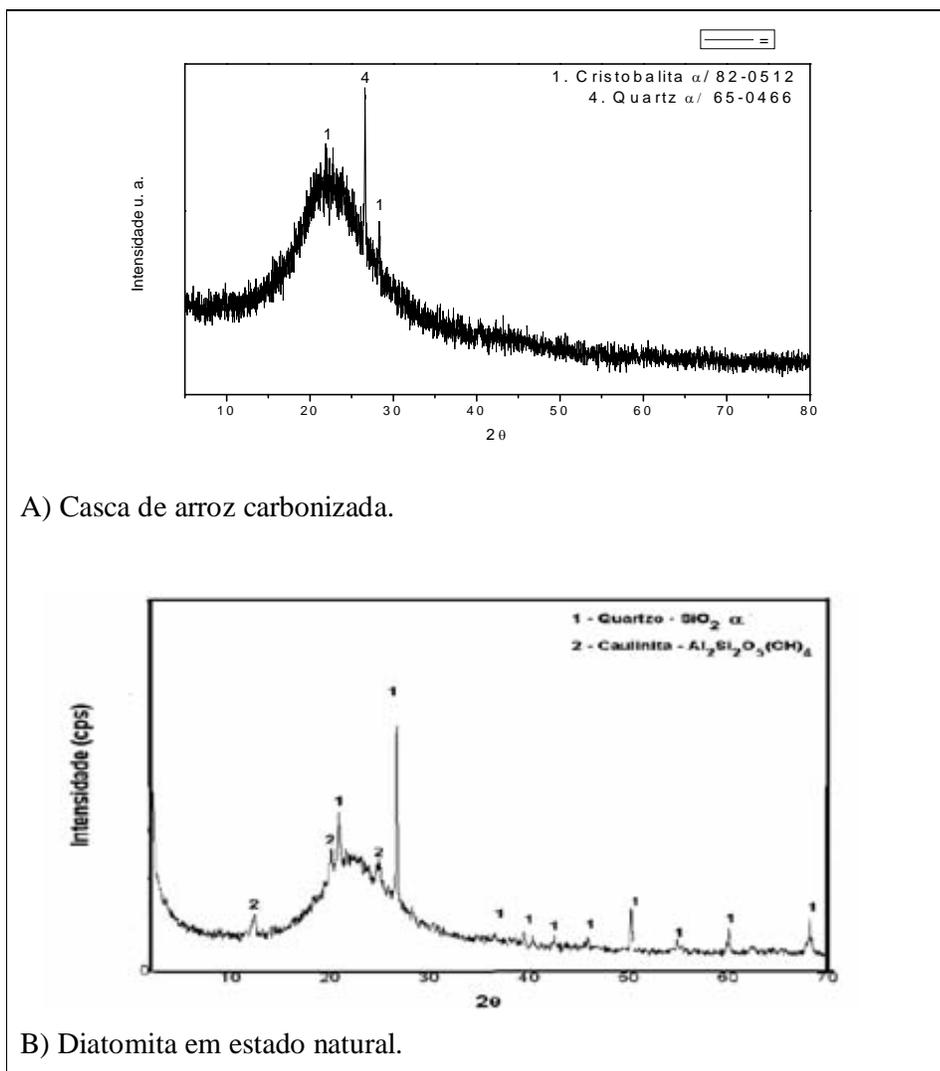


Figura 43- Resultados da difração de Raios-X das matérias primas.

A Figura 43 acima contém os resultados de difração de Raios-X da casca de arroz carbonizada e da diatomita em estado natural, ambos apresentando picos significativos de quartzo α e uma grande barriga correspondente ao material amorfo. A amostra A contém as fases cristalinas quartzo α e cristobalita α , com isso se pode afirmar que o método de obtenção da cinza favoreceu a cristalização da sílica. Na amostra B observa-se a presença de caulinita e quartzo α como impureza, sendo que o último está presente mais intensamente.

Os resultados para as difrações de Raios-X das formulações foram dispostos de acordo com os resultados da análise térmica diferencial. Separando-os em dois grupos, um com mais casca de arroz carbonizada e o outro com mais diatomita.

4.1.6.1. Formulações com mais casca de arroz carbonizada

Em termos de intensidade de picos cristalinos as formulações F2 e F4 que contêm maior quantidade de casca de arroz apresentam uma continuidade em termos de intensidade de cristalização com o aumento da temperatura. As fases cristalinas formadas para essas formulações foram cristobalita alfa, tridimita alfa e quartzo alfa. A formulação com menos casca de arroz carbonizada a 1200 °C cristalizou mais que aquela com mais casca de arroz. Não era esperado devido à casca de arroz ser mais fundente.

Porém isso deve ter ocorrido porque a diatomita possui maior quantidade de Al_2O_3 em termos percentuais de composição química. O alto teor de alumina e baixos teores de Fe_2O_3 (< 0,503 %) e MgO (< 0,201 %) podem, durante formação da fase líquida, fazer com que a mesma se comporte como uma fase líquida de alta viscosidade e/ou como uma fase líquida transiente, o que é desejável para obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas superiores

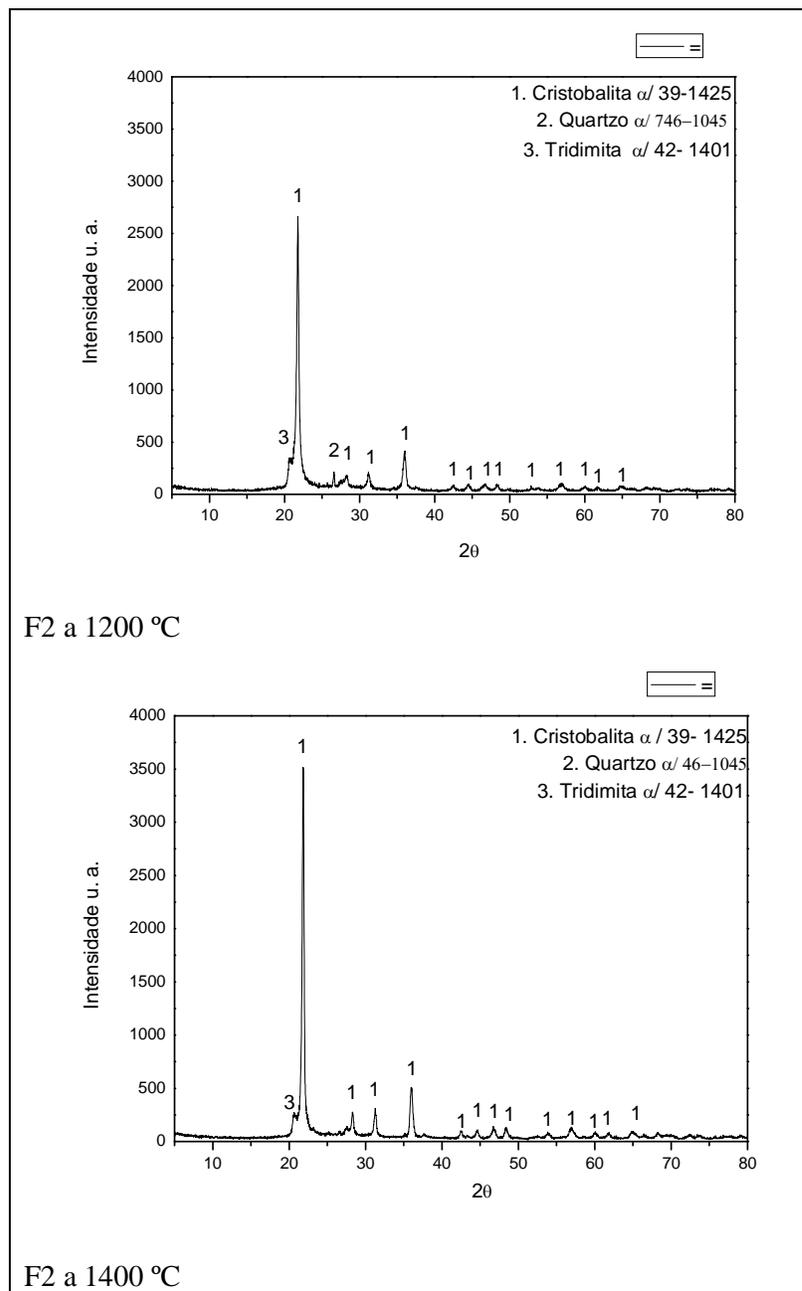


Figura 44 - Difração de Raios-X da formulação com 20 % Diatomito sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C.

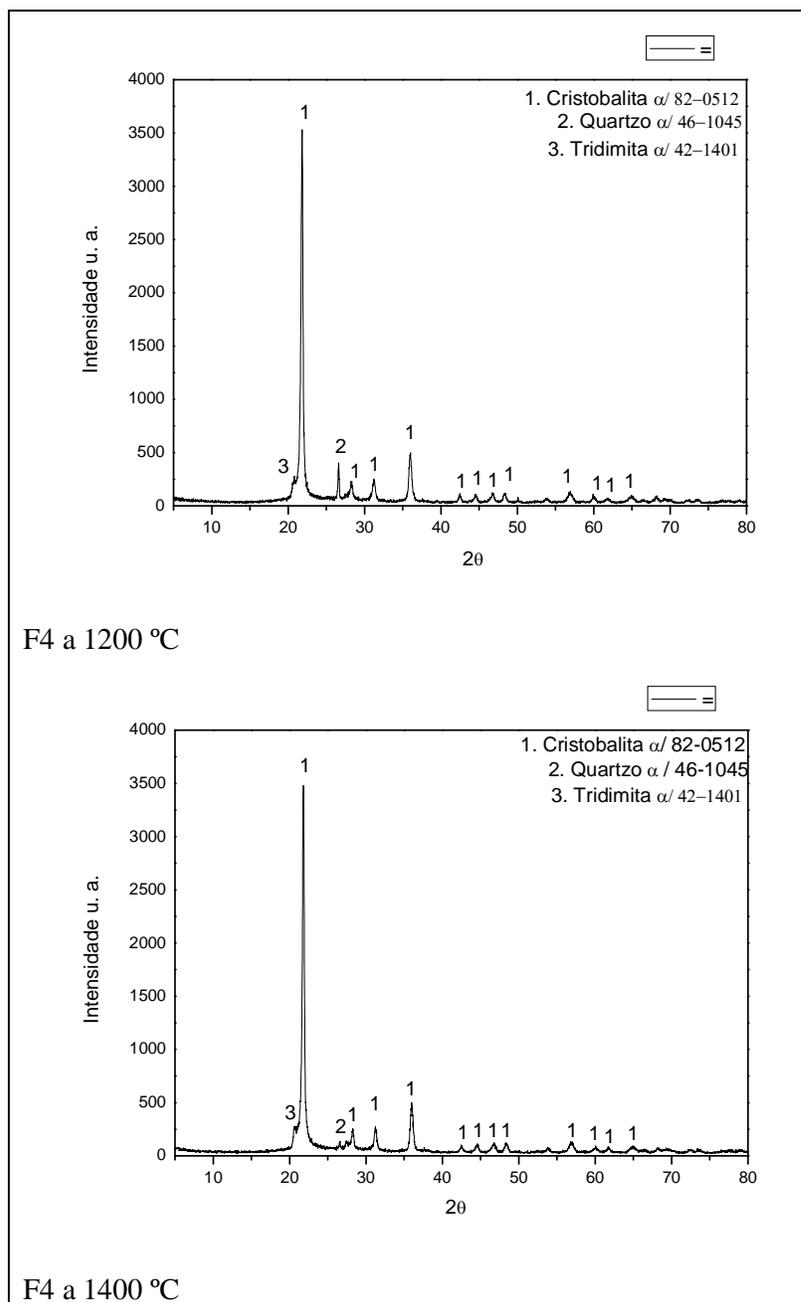


Figura 45 - Difração de Raios-X da formulação com 40 % Diatomito sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C .

4.1.6.2. Formulações com mais diatomita

É observado que na F6 ocorre uma diminuição da intensidade de cristalização, isso ocorreu devido ao início de cristalização da mulita e conseqüentemente diminuição da cristalização da cristobalita α .

A partir da F8 pode-se observar um alto nível de cristalização. Isso pode está relacionado com a fase cristobalita α que está sendo intensificada, enquanto a fase cristalina mulita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da metacaulinita estão sendo desfeitas para serem transformada em outras fases.

Pode ser concluído que a cristalinidade aumenta com a temperatura de sinterização e que a fase cristobalita α aumenta de proporção no material quando a temperatura de queima aumenta, ao contrário do quartzo, que diminui. O que parece fazer sentido, de acordo com os resultados da picnometria de hélio, pois o quartzo α tem maior densidade que a cristobalita α .

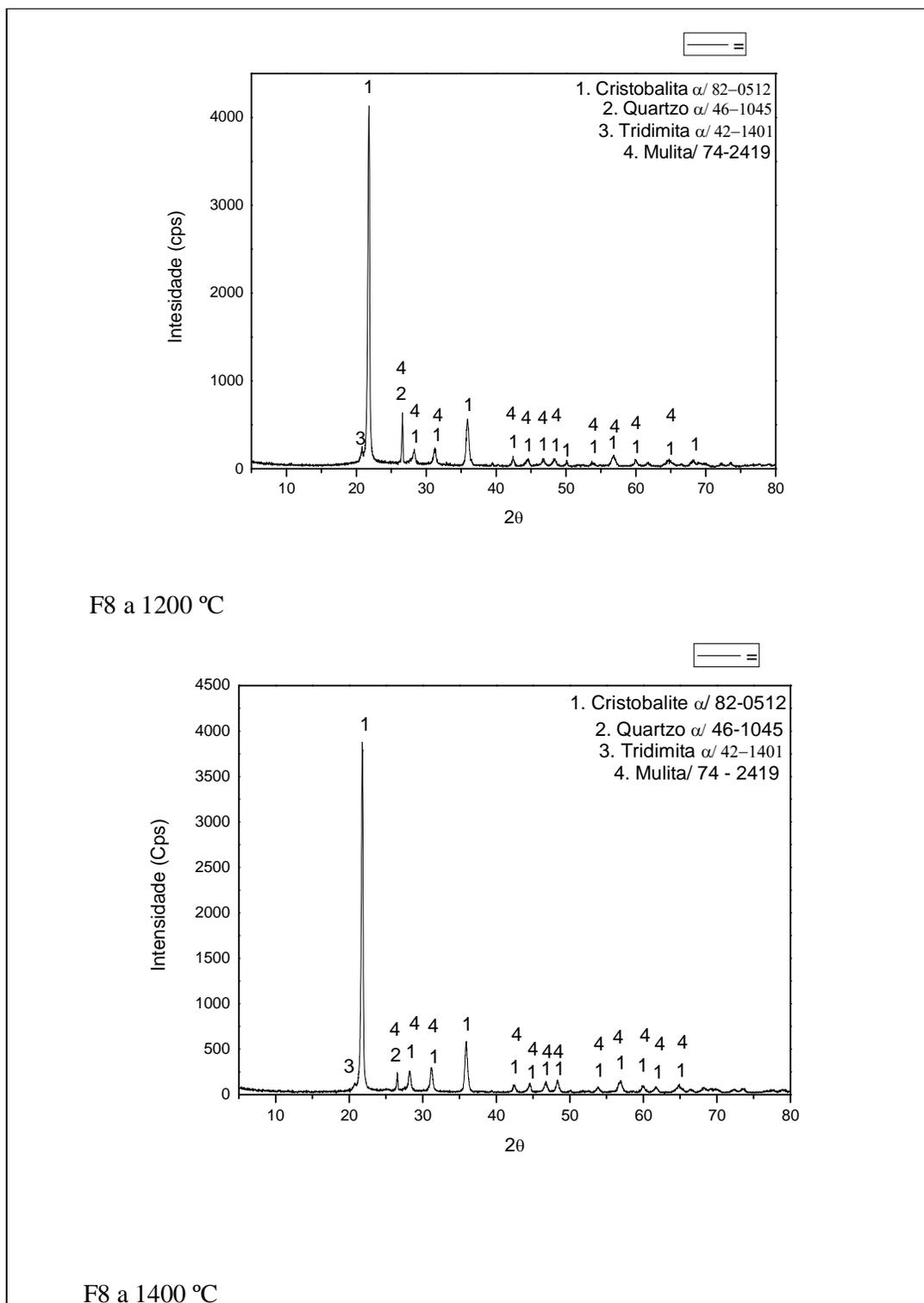


Figura 47 - Difração de Raios-X da formulação com 80 % Diatomito sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C

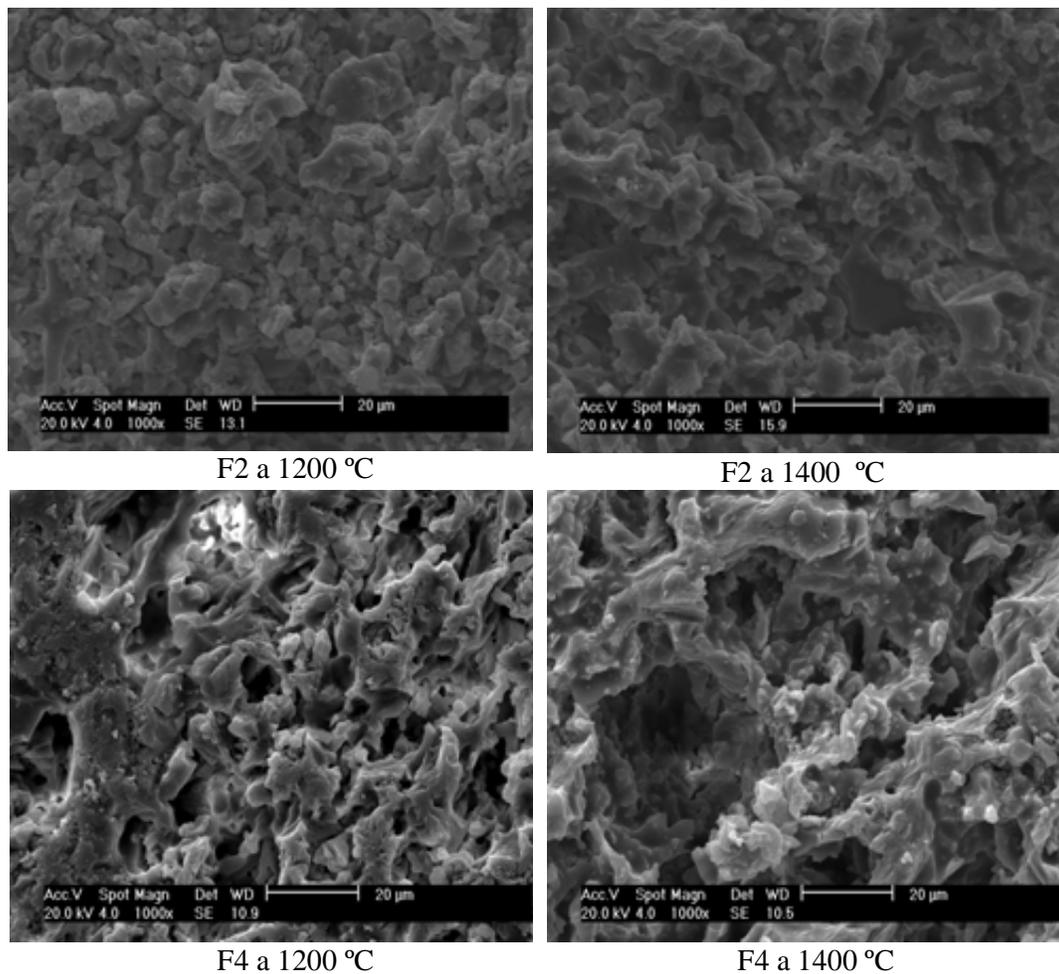
4.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias Figuras 48 e 49 ilustram a formação da fase vítrea que foi se intensificando a medida que aumenta a temperatura e a quantidade da diatomita na formulação. Verifica-se também a presença de partículas anisométricas com arestas vivas que são provavelmente partículas de quartzo que estão mais visíveis nas micrografias da F2 de 1200°C e 1400°C. e na F8 na temperatura de 1200°C, devido o mesmo conter maior percentual de diatomito e conseqüentemente quartzo em grande quantidade.

Nota-se a formação de pescoço e coalescência dos grãos principalmente para as amostras sinterizadas a 1400 °C caracterizando a sinterização da peça cerâmica, assim como é visível a presença de espaços entre os grãos coalescidos, também foram observados menores diâmetros médios e maior uniformidade de poros para as amostras com maior percentual de diatomita o que permite maior seletividade da filtração.

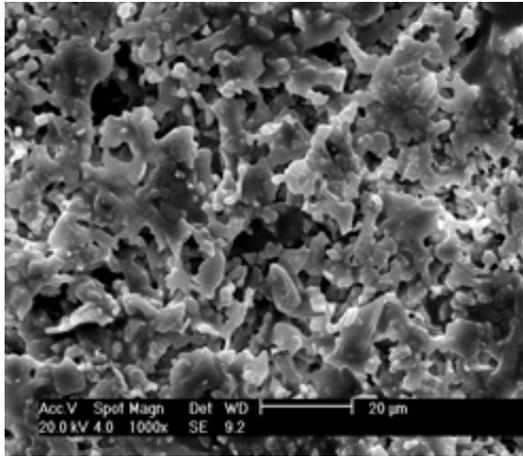
Além dos resultados da porosimetria é possível também verificar através das micrografias que há uma quantidade de poros que possuem pequenos tamanhos médios de poro, principalmente para as formulações com temperaturas mais elevadas e com maior quantidade de diatomita. Também é possível observar pelas micrografias das formulações com mais casca de arroz que essas apresentaram tamanho médio de poro maior do que aquelas com mais diatomita, isso pode ter ocorrido por que a cinza da casca de arroz possui grande quantidade de matéria orgânica que quando sinterizada favoreceu a formação de poros com maiores dimensões atingindo, grande parte deles, tamanhos próximos de 10 µm principalmente para na F4, o que não deveria ter ocorrido, pois possui menor quantidade de matéria orgânica, porém a mesma contém tamanho médio de partícula maior que a F2, assim não favorecendo a maior retração de poros durante a sinterização (O que pode justificar a queda brusca de resistência mecânica). Portanto, essa diferença entre os diâmetros médios de poros foi ocasionada principalmente devido a grande perda de massa sofrida pela cinza da casca e a menor pela a diatomita (Conforme foi confirmado no DTG). As micrografias estão de acordo com os resultados obtidos com a difração de Raios-X e DTG. Assim, a microscopia possibilita obter uma melhor caracterização da forma, dimensões e arranjo físico das suas partículas nas amostras analisadas.

4.1.7.1. Formulações com mais casca de arroz carbonizada

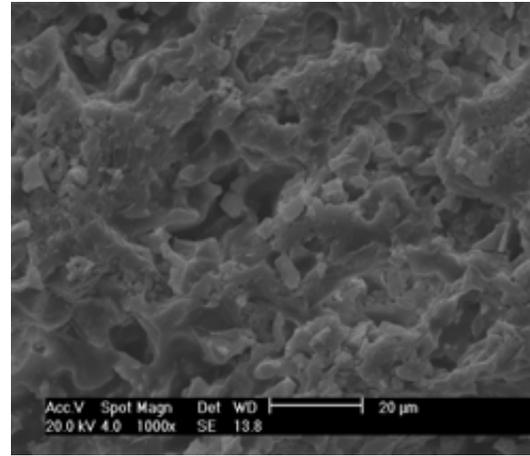


Figuras 48 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras com maior percentual de cinza com aumento de 1000x das amostras sinterizadas.

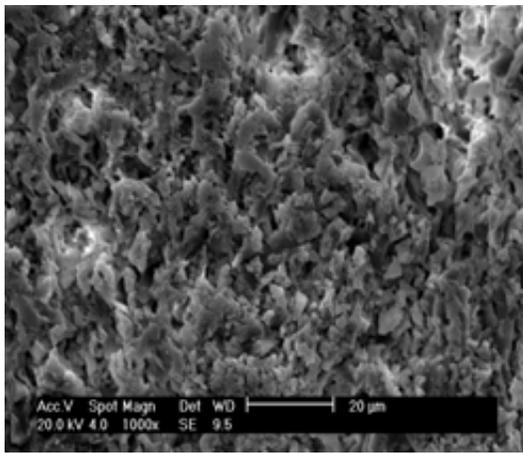
4.1.4.1. Formulações com mais diatomita



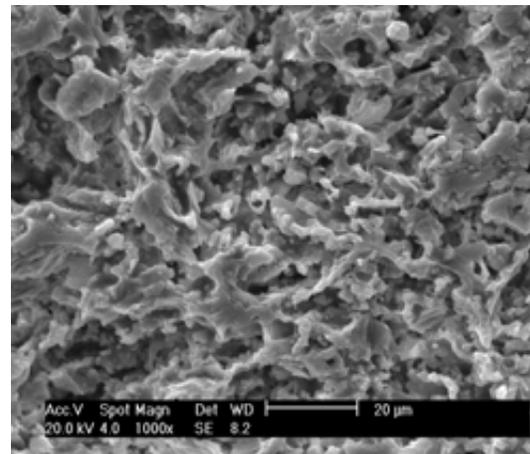
F6 a 1200 °C



F6 a 1400 °C



F8 a 1200 °C



F8 a 1400 °C

Figuras 49 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras com maior percentual de diatomita com aumento de 1000x das amostras sinterizadas.

4.2. EFLUENTE TÊXTIL

4.2.1 Ensaio de filtrabilidade

Os ensaios de filtração foram realizados com efluente pré-tratado, em que foram analisados parâmetros qualitativos e quantitativos do mesmo antes e depois da filtração para caracterização da eficiência da membrana. A vazão de alimentação do filtro foi de $0,208 \text{ L.h}^{-1}$. A primeira análise feita foi visual em que aparentemente a cor foi removida como pode ser observado na figura 50 logo a baixo.



(a) (b) (c)

Figura 50 – O béquer (a) contém o efluente bruto, o (b) o efluente que sofreu o pré-tratamento de flotação e (c) o efluente tratado pela membrana obtida.

4.2.2. Análise qualitativa e quantitativa da remoção da cor

Na análise qualitativa obteve-se os gráficos do espectro de absorvância do efluente antes e depois da filtração (Figura 51, 52 e 53). O que ainda há uma presença significativa de corante no efluente flotado e que não há mais presença significativa de corante após a filtração, pois o pico de absorção do comprimento de onda característica do corante (550 nm) tende ao declínio na flotação e a um declínio brusco na filtração praticamente tendendo a zero.

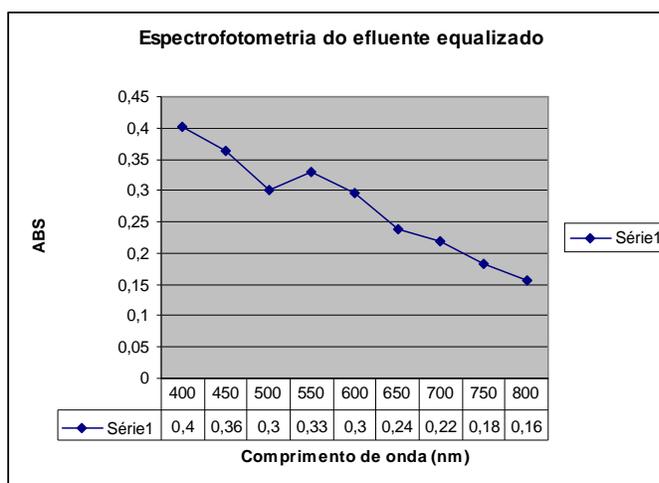


Figura 51 – Resultados da espectrofotometria do efluente equalizado

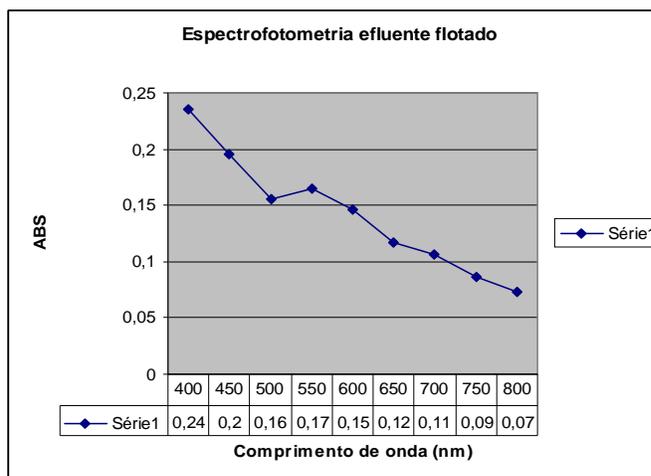


Figura 52 – Resultados da espectrofotometria do efluente flotado.

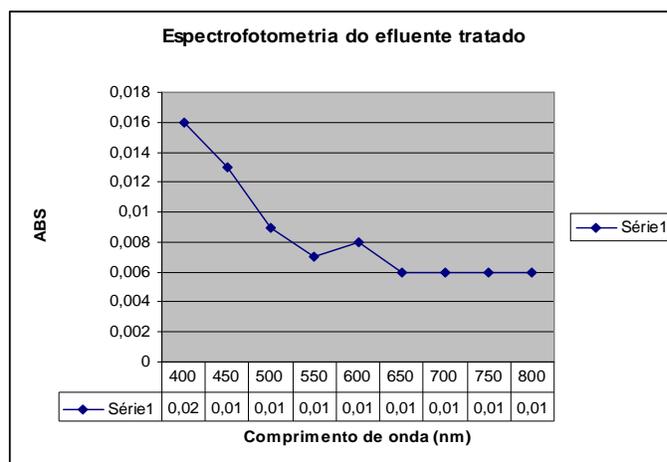


Figura 53 – Resultados da espectrofotometria do efluente filtrado

Na análise quantitativa a cor o efluente flotado obteve remoção significativa que foi de 48,48%, o efluente filtrado teve excelente resultados de remoção de cor que foi de 97,9%.

4.2.3. Capacidade da flotação e filtração da membrana

Obteve-se boa remoção dos sólidos suspensos totais, turbidez, fosfato, DQO, DBO e remoção de cor, como podem ser vistos na Tabela 12. Esses resultados podem ser atribuídos apenas a eficiência da flotação e/ou aos tamanhos suficientemente pequenos de poro da membrana para promover essa eficiência.

Tabela 12 – Eficiência da flotação e da filtração

Parâmetros	Efluente equalizado	Efluente Flotado	Efluente Tratado	Eficiência (%)
DBO	425 mg/L	281 mg/L	281 mg/L	34%
DQO	760 mg/L	380 mg/L	380 mg/L	50%
Turbidez	277 uNT	81.9 uNT	4.84 uNT	70 e 98%
Sólidos Suspensos (mg/L):				
- Totais	1844	636	4	65,5 e 99,8%
- Fixos	828	607	2	27 e 99,7%
- Voláteis	1016	29	2	97 e 99,8%
Fósforo Total	1.78 mg/l	1.15 mg/l	1.15 mg/l	35.4%
pH	5.53	6.15	4.64	-
Cor	-	-	-	48, 48 e 97,9%

Os resultados da Tabela 12 indicam que para a remoção da matéria orgânica a flotação foi mais efetiva, principalmente para os resultados de DQO, DBO e fósforo, isso pode ter ocorrido devido à utilização de silicato de alumínio como floculante. Já para os resultados de turbidez, sólidos suspensos fixos (Matéria inorgânica) e cor a filtração foi mais eficiente, estas são propriedades diretamente proporcionais. A retenção principalmente dos sólidos suspensos fixos remove a cor e assim reduz a ainda mais a turbidez da solução (Foi previamente reduzida pela remoção da matéria orgânica).

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que é possível obter cristobalita α e tridimita α a partir da diatomita e sua união a cinza da casca de arroz sem que a mesma não tenha recebido tratamento prévio, utilizando procedimento experimental que envolve etapas de moagem, compactação e sinterização. Assim através de procedimentos simples é possível obter um material com propriedades físicas e mecânicas elevadas e também gerar a possibilidade de transformar um rejeito industrial (Casca de arroz) em um produto útil.

O sucesso do resultado de filtração principalmente na remoção da cor ocorreu devido aos excelentes resultados conseguidos na obtenção da membrana (F8 a 1200 °C) ideal, onde o tamanho médio de poro obtido foi de 1,75 μm e sua resistência a flexão foi de 21 MPa. Com isso ocorreu à retenção, quase em totalidade, dos sólidos suspensos que possuem em média sólidos com tamanho de diâmetro médio superiores a 1,2 μm . Portanto é viável experimentalmente o uso de diatomita e da cinza da casca de arroz na obtenção de membranas de alta resistência mecânica visando sua aplicação em sistemas de filtração.

Para avaliar a viabilização comercial ainda são necessários testes em escala industrial e um estudo econômico do sistema analisado.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Durante a realização deste trabalho de pesquisa algumas questões foram observadas e não foram esclarecidas. Desta forma serão listadas algumas sugestões que possam contribuir para o melhor entendimento desses aspectos:

- ✓ Elaborar um procedimento para melhorar a distribuição e uniformidade nas amostras de pó das formulações;

- ✓ Aprofundar o estudo sobre as fases cristalinas possíveis formadas nessas condições através de dilatométrica e DSC em amostra sinterizadas a fim de verificar mais profundamente a possível estabilização de outras fases.

- ✓ Testar a eficiência do filtro em relação aos outros efluentes industriais.

- ✓ Verificar a capacidade de adsorção de metais pesados comumente encontrados em efluentes têxteis do filtro.

- ✓ Variar a quantidade de CMC, buscando assim aumentar ainda mais a porosidade.

REFERÊNCIAS

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. 324p.

ANTONIDES, L.E. Mineral Commodity Sumaries – 1998.

APHA. American Public Health Association, **Standard methods. 19t h Edition**. Washington, D. C.,1995.

BAUMANN, E. R. **Water quality and treatment: a handbook of public water supplies**. 3^a Edition. New York: McGraw-Hill, 1971.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. Dissertação para obtenção do título de mestre, Natal, 200.

BENNETT, G.F., PETERS, R. W. **The Removal of Oil from wastewater by flotation: A review**, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 18, Issue 3, p.189 – 253, 1988.

BLIZNAKOV, G., GOCHEVA. E. Physicochemical properties of some Bulgarian Kieselguhrs: II. **Adsorption properties of some Bulgarian Kieselguhrs**. *Izv. Khim.*, 11: 142-152, 1978.

BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A.; Manual de tratamento de águas residuais. São Paulo, CETESB , (1979), p. 764.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB, São Paulo – Brasil, 1993.

BRITO, F. V. **Processamento de meios porosos à base de sílica**. Dissertação para obtenção do título de mestre, Rio de Janeiro, 2005.

CASTRO, J.H.C., C.T.A. Suchicital and O.J. Whittemore. **Characteristics of porous ceramic materials**. *Ceramica*, 25: 223-228, 1979.

CETESB - **Companhia de tecnologia de saneamento ambiental**. **Nota técnica sobre tecnologia de controle** - Indústria Têxtil - NT-22. São Paulo, 1992, 31 p.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; BASU, J. K.; DASGUPTA, S. **Treatment of a textile effluent: application of a combination method involving and nanofiltration**. *desalination*, 174, p. 73-85, 2005.

CHUNG, K. T.; CERNIGLIA, C.E. **Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships**. *Mut. Res.* 277: p. 201 – 220, 1992.

CID, A.; HERRERO, C.; ENRIQUE, T.; ABALDE, J. **Aquatic toxicology**. 1995, 31: 165

COSTA, J. L. Departamento de produção mineral. Sumário mineral 2004.

DELLA, V. P., KÜNH, I.,HOTZA, D. *Cerâmica Industrial*10, 2 , 2005.

DELLA, V. P., KÜNH, I.,HOTZA, D. *Química Nova* 24, 6 (2001) 778.

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro. ABES, v. 1 e 2, 1993.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. .

Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos Gerados em estações de tratamento de água. São Carlos. RIMA, p. 17 – 117, 2002.

DOLLEY, T.P. U.S. Mineral Commodity Sumaries – 2003.

DOMBROSKI, S. A. G.; REALI, M. A. P.; MARCHETTO, M. **Método eficiente para o tratamento de água com cor elevada e baixa turbidez**. In: Simpósio Ítalo-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 3, 1996, Gramado-RS. Anais Eletrônicos. Gramado: ABES, v.1, disco, 1996.

DRESSLER, W., RIEDEL, R., **Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics**. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, v.15, n.1-3, pp.13-47, 1997.

EDIZ, N., I., BENTLI, TATAR, I. **Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination**. Int. J. Mineral Process., 94: 129-134, 2010.

EDZWALD, J. K. **Principles and applications of dissolved air flotation**. *Water Science & Technology*, v. 31, n. 3-4, p. 1, 1995.

EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E.; AMATO, T.; MAGGI, L. J. **Integrating high-rate DAF technology into plant design**. *Journal AWWA*, v. 91, n. 12, Dec 1999.

EITEL, W. "**The physical chemistry of the silicates**", University of Chicago Press, 1954

FARIA, R. **Cadeia produtiva têxtil e vestuário**: Programa Texbrasil. Palestra apresentada na Federação das Indústrias do Estado do Ceará, 03 mai. 2005.

FAZZIOLI, I. *Química Têxtil*. 1980, 5 : 31.

FLORKE, O W. (1955) Strukturanomalien bei tridimyt und cristobalit. Ber. deut. Keram. Ges. 32,369-381. -- (1961) Die Kristalldrten des sioz und ihr umwandlungsverhalten. Ber. deut. Keram. Ges. 38(3), 89-97.

FOUNIE, A. U.S. Mineral Commodity Sumaries – 2004.

FREIRE, B. F.; FREITAS, S. L. **Avaliação da remoção de cor de efluente têxtil sintético**. Espírito Santo, v. 7, n. 3, p. 241- 249, jul./set, 2010.

FRENKEL, J. J. Phys. **9**, 5 (1945) 385.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**, John Wiley & Sons, Inc., N. York, 550 p., 1996.

GHANDI, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. p. 5-46, 2005.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes Industriais**. Apostila da ABES. Mato Grosso, 2004, p.30.

GÖNÜLLÜ, M.T., 2004: Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Cilt1, Birsen Yayınevi, Kurtiş Matbaası, Kod no: Y. 0029, 466s, İstanbul.

GOREN, R., T., BAYKARA, MARSOGLU, M. **Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite.** Br. Ceramic Trans., 101: 177-180, 2002.

GRADY JR., C.P.L., LINN, H. C. **Biological wastewater treatment – Theory and application – Serie pollution engineering and technology.** New York: Marcel Dekker Incorporation, 1980.

GREEN, A. T.; Stewart, G. H. " **Ceramics - A symposium**", The British Ceramic Society, 1953.

HALLER, M. **Tratamento de efluentes.** Textília, São Paulo, Editora Abril Têxtil, (7), 48-48, 1993.

HARIMA, E. “**Estabilização da fase e obtenção da fase da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada**”. Dissertação de mestrado, USP / São Carlos, Brasil, 1997, 84p.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. **Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico- Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação.** Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1 e 2, p. 30-36, 2002.

HEINANEN, J.; JOKELA, P.; ALA-PEIJARI, T. **Use of dissolved air flotation in potable water treatment in Finland.** In: IVES, K. J.; BERNHARDT, H. J. (Eds.). Flotation processes in water and sludge treatment. Water Science & Technology, Great Britain, v. 31, n. 3-4, p. 225-238, 1995.

HOUSTON, D. F. **Rice Hull, rice chemistry and technology**. Am. Assoc. Cereal Chemi. Inc., New York (1972) 301.

HUMMEL, Floyd A., "**Introduction to phase equilibria in ceramic Systems**", Marcel Dekker, INC., 1984

HUSSAIN, K.; AKHTER, M.; MALIK, N. A.; IKRAM, N. **Extraction of silicon from rice husk ash**. The arabian journal for science and engineering, v. 15, n. 3, p. 479- 486, 1990.

IZHEVSKYI, V.A. *et al.*, Review article: **silicon carbide, structure, properties and processing**. *Cerâmica*, v.46, n.297, pp.4-14, 2000.

JAMES, J. M., RAO, M. S. *Thermochim. Acta* 97 (1986) 329.

KAWAMURA, S. **Optimization of basic water-treatment processes design and operation: coagulation and flocculation**. *Aqua*, v. 45, n. 1, p. 35-47, 1996.

KHRAISHEH, M.A.M., M.A. Al-Ghouti, S.J. ALLEN and M.N.M. Ahmad. **The effect of pH, temperature and molecular size on the removal of dyes from textile effluent using manganese oxides modified diatomite**. *Water Environ. Res.*, 76: 2655-2663, 2004.

KHRAISHEH, M.A.M., M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen and M.N. Ahmad, 2005. **Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite**. *Water Res.*, 39: 922-932.

KINGERY, W.D., Sintering in the presence of a liquid phase. W. D. Kingery, Editor MIT Press, 235p., 1957.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. 2^a ed. Ed John Wiley & Sons, Inc., 1976

KUCZYNSKI, G. C. T. Am. Min. Met. Eng. 185, 2 (1949) 169.

LAURIAN, R. G. **Estudo da viabilidade técnica e econômica da substituição do sulfato de alumínio pelo cloreto férrico ou sulfato férrico no tratamento de água de abastecimento**. Tcc para obtenção do grau de Engenheiro Civil com ênfase em Ambiental, Barretos, 2006.

LEMONS JR, J.F. U.S. Minerals Commodity Sumaries – 1996.

LI, J.G., Hausner, H., **Wettability of silicon-carbide by gold, germanium and silicon**. *Journal of Materials Science Letters*, v.10, n.21, pp. 1275-1276, 1991

LIN, S.H.; LIU, W.Y. **Treatment of textile wastewater by ozonation in a packed-bed reactor**. *Environmental Technology* 15, pp299-311, 1994.

LICSKÓ, I. **Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron (III) salts**. *Water Science Technology*, v. 40, n. 4-5, p. 103-111, 1997.

MARTINS, J.V.B. **“Perspectivas de desenvolvimento no Brasil de alguns polímeros especiais**. Rio de Janeiro, 1987.

MCCOLM, I. J.; "Ceramic science for materials technologists", 1a ed.
1983.

MISHRA, G. AND TRIPATHY, M., A.; **Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent**, *Colourage*. (October 1993), p. 35-38.

NAKATA, Y., SUZUKI, M., OKUTANI, T., JPN. J. Ceram. Soc. 97 (1989) 830

NORTON, F.H. "**Elements of ceramics**", 2ª ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1957.

NOWOK, J.W., **Mass transport phenomena at the liquid metal/substrate (metal carbide)**, *Materials Science and Engineering A*, v.232, n.1-2, pp. 157-162, 1997.

PAN, Y. B. *et al.*, **The mechanical properties and microstructure of SiC-AlN particulate composite**. *Journal of Materials Science*, v.33, pp.1233-1237, 1998.

PAPIC, S.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L.; METES, A. **Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process**. *Dyes and Pigments*, v. 62, n. 3, p. 291-298, 2004.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. **Características e sistemas de tratamento das águas residuais das indústrias têxteis**. *Química têxtil*, São Paulo: ABQCT, (52), 22-39, 1998.

PIANARO, S. A. *et al.* **Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grés porcelanato**. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 9, n.1, p. 33-38, jan/fev, 2004.

PIMENTEL, P. A. **Análise físico-química e energética do resíduo da terra diatomácea utilizada como auxiliar de filtração na indústria de cerveja.** Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Agronomia, Botucatu, São Paulo, 2006.

POLLOCK, J.R.A. **Brewing science.** London: Academic Press. v.3, 1987. 611p.

RAHAMAN, M.N., **Ceramic processing and sintering.** Marcel Dekker Inc, N.Y, 770p., 1995.

REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M. **Preparation of silica from rice husks.** . J. Am Ceram. Soc., v. 79, n. 8, p. 2012- 2016, 1996.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing,** 2ª ed. Ed John Wiley & Sons, Inc., 1995.

ROBERTSON, R.H.S., 1980. **The role of thermal analysis in mineralogical studies: Part I. Mineral Pollut.,** 11: 3-18. ROCHA, J.C. **Meios porosos cerâmicos.** Relatório Técnico, Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Departamento de materiais cerâmicos e Metálicos (DMCM), 2000.

ROSA, J. J. **Estudo de Coagulantes para o tratamento de efluentes oleosos, utilizando flotação por ar dissolvido.** Tese para obtenção do título de Doutor, Porto Alegre - RS, 2002.

SAGGIO-WOYANSKY, J.; SCOTT, C.; MINNEAR, W. **Processing of porous ceramic.** J. Am Ceram. Soc., Bull, n. 11, p.1674-1682,1992.

SAN, O.; ABALI, S.; HOSTEN, Ç. **Fabrication of microporous ceramics from powders of quartz-natural zeolite mixtures.** Ceramics internacional, v. 29. p. 927-931, 2003.

SANTOS, S. P.; REALI, M. A. P. **Emprego de uma unidade de flotação por ar dissolvido em escala de laboratório para remoção de algas em águas de abastecimento.** In: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 3., 1996, Gramado-RS. Anais Magnéticos. Gramado-RS: ABES, 1997. v. 1, disco.

SARASA, J.; ROCHE, M.P.; ORMAD, M.P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J.L. **Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation**. Water Research 32, pp. 2721-2727, 1998.

SHEPPARD, L.M. **Porous Ceramics: Processing and applications**. v. 31, Ed Kozo Ishizaki... [et al],1993.

SCHONBEREGER, H. 1999. **“Pollution Prevention and Waste Reduction in the Textile Industry”**. Gottenheim, Germany, p. 8-71.

SILVA, P. I. B.; HARIMA, E.; SOUZA, L.; PINHEIRO, V.; LEITE, J. Y. P. **Caracterização da diatomita do rio do fogo-RN-Brasil**. Holos, Ano 25, v. 3, p. 52- 62, 2009.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação para obtenção do título de Mestre, Florianópolis, 1998.

SOLETTI, J. I.; CALLADO, N. H.; CARVALHO, S. H. V.; PEDROSA, V. A.; NETO, C. L. P.; BARBOSA, M.G. **Reciclagem/Reuso de efluentes e resíduos da indústria de Processamento de Coco**. Relatório final: Projeto FINEP, UFAL, Maceió - AL, 2005.

SOLMAZ, S. K. A.; BIRGÜL, A.; ÜSTÜN, G. E.; TASDEMIR, Y. **Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes**. Coloration Technology, 122, p.102-109, 2006.

SOUZA, J. F. **Perfil analítico da Diatomita**. Rio de Janeiro: Departamento Nacional da Produção Mineral (Boletim 11), 1973. 27p.

SOUZA, M. F., BATISTA, P. S., REGIANI, I., J. B. L. LIBORIO, D. P. F. Souza, Mater. Res. **3**, 2 (2000) 25

THOMAS, D. N.; JUDD, S. J.; FAWCETT, N. **Flocculation modeling: a review**. Water Research, v. 33, n. 7, p. 1579-1592, 1999.

TOMASZEWSKA, M.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. **Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC**. Desalination, 161, p. 79–87, 2004.

TROTMAN, E. R.; **Dyeing and chemical technology of textile fibres**, 5 ed., *Charles Griffin & Company Ltda*, London, 1975.

TSUTIYA, M. T. – **Caracterização de biossólidos gerados em estação de tratamento de esgotos** - Em biossólidos na agricultura – Editores Milton Tomoyuki Tsutiya, João Baptista Comparini, Pedro Alem Sobrinho, Ivanildo Hespanhol, Paulo de Campos Torres de Carvalho, Adolpho José de Melo, e Marcos Omir Marques – 1ª edição São Paulo: SABESP, 2001. x – 468p.

VANDEVIVERE, P. C., BIANCHI, R. e VERSTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** n. 72, p. 289-302, 1998.

VAN PUFFELEN, J.; BUIJS, P. J.; NUHN, P. N. A. M.; HIJNEN, W. A M. **Dissolved air flotation in potable water treatment: the Dutch experience**. In: IVES, K. J.; BERNHARDT, H. J., (Eds.). Flotation processes in water and sludge treatment. *Water Science & Technology*, Great Britain, v. 31, n. 3-4, p. 149-157, 1995.

VASCONCELOS, P. V.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, J. M. F. **Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques.** J. Europ. Ceram. Soc., v. 20, p. 201-207, 2000.

VIANA, F. L. E. **A indústria têxtil na região nordeste: Gargalos, potencialidades e desafio.** Santa Catarina, v. 3, 2008, 18 f.

VON SPERLING, M. **Lagoas de estabilização.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, v.3, 134 p, 1996.

WEBER, S. L. **Metodologia para Obtenção de Sílica de Elevada Reatividade para Uso em Concreto de Alto Desempenho a Partir do Processamento de Cinza de Casca de Arroz.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2001.

WU, J., Y.S. Yang, J. Lin. **Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite.** J. Hazard Mater., 127: 196-203, 2005.

ZIEGLER, G. *et al.*, **Relationships between processing, microstructure and properties of dense reaction – Bonded Silicon Nitride.** Journal of Materials Science, v.22, pp.3041-3086, 1987.

ZOLLINGER, H.; **Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**, 2. Ed., VCH Publishers, Inc., New York, (1991).