

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA *LOW-COST* UTILIZANDO ARGILA CHOCOLATE B

Edilânia Silva do Carmo¹ Leonardo Romero de Brito Silva² Tellys Lins Almeida Barbosa³ Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁴

RESUMO

Este trabalho aborda o desenvolvimento de membranas de microfiltração de baixo custo a partir de argila brasileira, utilizando o método de compactação a seco uniaxial. Foi utilizado um molde de aço inoxidável onde foram prensadas com 4 toneladas, dando origem a membrana inorgânica plana em forma de disco e sinterizada a 650 °C. A argila Chocolate B foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Adsorção física de Nitrogênio. A membrana foi caracterizada por MEV, DRX e Fluxo de água pura. Através dos resultados obtidos é possível verificar que a utilização da argila Chocolate B na preparação de membranas cerâmicas de baixo custo é bastante eficaz, uma vez que é possível sua sinterização a 650°C, considerado como baixa temperatura quando comparada a outras literaturas.

Palavras-chave: Baixo custo, Membrana Cerâmica, Argila Esmectítica, Microfiltração.

INTRODUÇÃO

Geralmente, uma membrana cerâmica tem uma assimetria estrutura composta por três camadas: camada externa que forma um suporte macroporoso e fornece uma alta resistência mecânica para a membrana fabricada; camada interna que garante a separação; camada intermediária que liga as camadas internas e externas (LI, 2007).

Durante as últimas décadas, as aplicações da membrana cerâmica aumentaram devido às suas excelentes propriedades químicas, térmicas e estabilidade mecânica e maior eficiência de separação (BENITO et al., 2005; VASANTH et al. 2013). No futuro próximo, a exploração de novos tipos de materiais cerâmicos e técnicas de fabricação simples poderia desempenhar um papel significativo para a preparação de membranas de baixo custo. A base de alumina membrana cerâmica para aplicação industrial é limitada devido à maior custo e temperatura de

¹ Doutoranda em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, edilania.carmo@eq.ufcg.edu.br;
²Graduando em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, leooromero1998@gmail.com;
³Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, tellyslins@hotmail.com;

⁴Professora da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, <u>meiry.rodrigues@ufcg.edu.br;</u> (83) 3322.3222



sinterização (YANG 1998). Portanto, as membranas cerâmicas de baixo custo à base de argila seriam ainda aplicáveis as indústrias. Muitos pesquisadores usaram argilas de baixo custo, como argila in natura, argila marroquina, argila tunisiana, argila sepiolita, argila argelina, dolomita e caulim (MESTRE et al., 2019).

As membranas cerâmicas estão sendo cada vez mais usadas em muitos setores econômicos devido às suas vantagens, tais como melhor estabilidade química e térmica, resistência mecânica, vida longa e pouco impacto da poluição no meio ambiente (ZHANG et al., 2018).

A necessidade da utilização de materiais de baixo custo com ótimos desempenhos fez com que fossem realizados cada vez mais estudos com o objetivo de selecionar matérias-primas de qualidade e adequadas para a utilização necessária.

A pesquisa é baseada no desenvolvimento de projetos de baixo custo. Membranas de materiais naturais, como argilas, que são abundantes e que necessitam de uma temperatura de sinterização mais baixa em comparação com os materiais de óxido de metal (alumina, sílica, zircônia, etc.) e têm alto desempenho de fluxo tratar grandes volumes de efluentes líquidos (CAGLAR et al., 2009).

METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Materiais

As matérias-primas utilizadas neste trabalho são argila Chocolate B (14,25 g) e amido de milho (0,75 g). A argila foi fornecida pela empresa Bentonisa – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista, Paraíba, Brasil. A matéria-prima foi utilizada sem purificação adicional.

Preparação das Membranas

As matérias-primas foram misturadas em um moinho de bolas por 1 hora. O pó resultante foi então peneirado usando um uma peneira padrão de 150 mesh. A quantidade necessária foi então pressionada a uma pressão de 5 ton por 2 min com a ajuda de molde de aço



inoxidável para produzir um disco em forma membrana. A membrana preparada (22 mm de diâmetro e 4 mm espessura) foi primeiramente seca a 100 °C por 24 h para remoção completa de umidade solta. Depois disso, a membrana Chocolate B foi sinterizada a 650 °C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min em um forno de mufla.

Na Fig. 1 estão apresentadas as etapas de preparação das membranas de baixo custo.



FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

<u>Difração de raios X (DRX)</u> - Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 (2 θ) e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de 2 °(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 50 °.

<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u> - As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSx 550.

<u>Fluxo de água</u> - Uma configuração foi usada para experimentos de permeação com água pura como mostrado na Fig. 2. O sistema é constituído por um tanque de alimentação (Becker de 500ml) (1), uma bomba peristáltica- Cole Parmer (bomba de alimentação) (2), dois manômetros (3), um módulo de aço inoxidável (4), e reservatório para o permeado (Erlenmeyer 125 ml) (5). As condições utilizadas nos experimentos foram temperatura de 25°C e pressão de 2 bar.





DESENVOLVIMENTO

Atualmente, um dos problemas que mais afligem as pessoas em todo o mundo é o acesso inadequado a água potável e saneamento. Os problemas com a água devem piorar nas próximas décadas, com a escassez de água ocorrendo globalmente, mesmo em regiões atualmente consideradas ricas em água. Abordar esses problemas exige uma enorme quantidade de pesquisas a serem realizadas para identificar novos métodos robustos de purificação da água a um custo menor e com menos energia, ao mesmo tempo em que minimiza o uso de produtos químicos e o impacto sobre o meio ambiente (SHANNON et al., 2008).

Por volta da década de 70, surgiu uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas com barreira seletiva; tais membranas são definidas como um tipo de filtro ou uma barreira cerâmica que separa duas fases delimitando, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas existentes na solução, onde a capacidade de separação das membranas irá depender da porosidade e da seletividade surgem em uma tentativa de reproduzir as membranas naturais já existentes, visando suas características únicas de seletividade e permeabilidade (HABERT et al., 2006; SILVA et al., 2003). Essas Membranas podem ser obtidas a partir de vários materiais, tanto orgânicos como no caso das poliméricas, quanto inorgânicos, que são as membranas cerâmicas, alumina, e vidro, as membranas cerâmicas apresentam uma maior eficiência no processo de separação e com isso se tornam mais vantajosas que as poliméricas (PUGAZHENTHI et al., 2004).

As membranas são de extrema importância para a tecnologia de separação, uma vez que são processos rentáveis quando otimizado, dispensam a utilização de produtos químicos, operam à temperatura ambiente, são relativamente simples, possuem fácil utilização e podem ser aplicados na separação de ambas as misturas de líquidos e gases (ZAWRAH et al., 2014). Com isso, estão sendo cada vez mais usadas em muitos setores econômicos, pois alem dessas



caracteristicas, possuem estabilidade química e térmica, resistência mecânica, vida longa e pouco impacto da poluição no meio ambiente (COLLE et al., 1997; ELOMARI et al., 2015).

A argila esmectítica é uma das matérias-primas mais baratas da membrana, disponível no Brasil. A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade; quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SOUZA SANTOS, 1992).

Vários pesquisadores relataram o uso de argila como material de partida com outros aditivos para aplicações em membranas (NANDI et al., 2011).

A elaboração de membranas cerâmicas porosas utilizando materiais de baixo custo tem atraído muito interesse. Com efeito, a escolha de matérias-primas adequadas (incluindo aditivos ou ligantes) é crítico para o desempenho da membrana. No entanto, com a crescente necessidade de recursos mais eficientes, com desempenho superior, muitos estudos foram conduzidos selecionando matérias-primas baratas adequadas para o uso pretendido e, em seguida, ajustando características e, portanto permitindo que as membranas cerâmicas sejam adaptadas para gama de aplicações industriais. Muitas tentativas foram feitas por pesquisadores para produzir membranas cerâmicas porosas a partir de materiais específicos, mas usas aplicações industriais permanecem muito limitados devido ao alto custo das matérias-primas utilizadas.

Desempenho das membranas, essencialmente a sua permeabilidade e rejeição, pode afirmar a sua utilização em muitos campos, nomeadamente bebidas e alimentos, farmacêutica, biotecnologia, indústrias petroquímicas bem como tratamento de água e vários outros problemas ambientais.

Este trabalho faz parte de uma série que vem pesquisando a obtenção e caracterização de membranas, visando seu uso no tratamento de resíduos oleosos, têxteis e com metais pesados (SCHEIBLER et al., 2014; BARBOSA et al., 2015; CUNHA, 2017; SOUZA CUNHA et al., 2018; BARBOSA et al., 2018; BARBOSA et al., 2018; BARBOSA et al., 2019; BARBOSA et al., 2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 3 estão apresentados os difratogramas da argila Chocolate B.





FIGURA 3 – DIFRATOGRAMA DA ARGILA CHOCOLATE B

Analisando o difratograma apresentado na Fig 1, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar d001 = 15,61 Å e 3,35 Å, característicos das argilas esmectitas (SOUZA SANTOS, 1992).

O difratograma de raios X da argila Chocolate B (Fig. 3), apresentou os picos característicos de uma argila esmectita (pico correspondente à distância interplanar d001 de 15,60 Å), tendo como principais argilominerais a própria esmectita e ainda o quartzo (GOMES, 1988; SOUZA SANTOS, 1992).

A identificação por difração de raios X mostrou que a argila Chocolate B é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo das esmectitas. As argilas esmectitas, por exibirem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas quanto nas folhas octaédricas, confere a essas argilas elevada capacidade de troca catiônica, que as tornam excelentes materiais adsorventes em processos de adsorção (CAGLAR et al., 2009).

Na Fig. 4. está apresentado o difratograma da membrana cerâmica de baixo custo sinterizada a 650 °C obtida através da argila Chocolate B.

FIGURA 4 – DIFRATOGRAMA DA MEMBRANACERÂMICA SINTERIZADA A 650 °C





Através do difratograma é possível verificar que após a ativação térmica ocorreram de fato modificações estruturais quando comparados ao difratograma da Fig. 3. Os picos referentes às argilas esmectitas foram afetados, este fato foi evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita e diminuição dos picos referentes ao quartzo.

Na Fig. 5 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a $-196^{\circ}C$ referentes a argila Chocolate B.



Ao analisar o comportamento das isotermas obtidas na Fig 5, é possível classificá-las, de acordo com Brunauer et al. (1938), como isotermas BET tipo IV. A forma da isoterma é típica de sólidos mesoporosos com baixa microporosidade.

A classificação descrita pela IUPAC (1985) classifica o diâmetro de poros com dimensão superior a 50 nm como macroporosos, poros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) mesoporosos e poros com diâmetro inferior a 2 nm microporosos. De acordo com essa classificação, os valores obtidos para a argila Chocolate B indica que o material possui



predominância de mesoporos, confirmando o tipo de isoterma ao qual foi classificada como do tipo IV.

A determinação da área superficial específica, volume e diâmetros de poros da argila, foram realizados a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio. A argila Chocolate B apresentou valor de área superficial específica de 82 m².g⁻¹que indica a capacidade de

superfície disponível para certas reações por unidade de massa e volume total de poros de 0,070 cm3.g⁻¹, valor típico encontrado na literatura para argilas do grupo das esmectitas (RODRIGUES, 2003; GUIMARÃES et al., 2009).

A Fig. 6 apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da argila Chocolate B.



FIGURA 6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ARGILA CHOCOLATE B

A partir das imagens é possível verificar que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois apresentam cristais hexagonais e quadráticos na forma de folhas irregulares e cristais na forma de lamelas que mostram que a argila é composta por lamelas muito irregulares de diferentes tamanhos, ocasionando, portanto, uma distribuição de partículas irregulares (Figuras 6 a e b), e está de acordo com citações sobre a morfologia encontradas na literatura (BONCZEK, 2002; GUERRA et al., 2013).

Imagens obtidas por MEV da membrana cerâmica sinterizada a 650° C são ilustradas na Fig. 7.

FIGURA 7 – MEV DA MEMBRANA CERÂMICA SINTERIZADA A 650 °C





A membrana mostra superficies com estruturas morfológicas rugosas e uma estrutura altamente porosa. Uma observação superficial do MEV indica que a membrana não possui nenhuma fissura. (PARMA e CHOWDHURY, 2014).

Na Fig. 8 está apresentado as medidas de fluxo de água pura para a membrana cerâmica sinterizada a 650 °C.





Identifica-se que o fluxo de água pura na membrana cerâmica sinterizada a 650 °C manteve-se praticamente constante durante os primeiros 50 minutos de operação do sistema, havendo um aumento considerável do fluxo nos 10 minutos finais da operação. O maior valor do fluxo de água pura através da membrana foi de 96,30 L.m⁻².h⁻¹.

Parâmetros de microestrutura, tais como, tamanho do poro e porosidade das membranas cerâmicas tem uma grande influência no fluxo de permeado (LI et al., 2006).



Na Tabela 1 estão apresentados resultados de fluxo de água obtidos em outras pesquisas.

TABELA 1 – FLUXO DE ÁGUA E TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO ENCONTRADOS EM OUTROS TRABALHOS

Referência	Fluxo de água (L/m²/h)	Membrana	Temperatura de sinterização (°C)
Barbosa,Carmo, Rodrigues. (2019 a)	550	Chocobofe	950°C
Este Trabalho	96,30	Chocolate B	650°C

É Possível constatar que o valor do fluxo de água foi baixo, neste caso, principalmente comparado a outras membranas. No caso membrana cerâmica preparada a partir da argila chocobofe sinterizada a 950°C, o valor do fluxo foi de 550 L/m².h. Então este fato pode ser explicado pelas diferentes propriedades das matérias- primas (argila chocolate B e argila chocobofe), além das diferentes temperaturas de sinterização.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A membrana cerâmica de baixo custo foi preparada utilizando o método de compactação a seco uniaxial e foi sintetizada a 650°. Com base nos resultados ilustrados no presente trabalho, conclui-se que é viável a utilização de matérias primas simples e de baixo custo, como a argila Chocolate B para fabricação de membranas cerâmicas.

REFERÊNCIAS:

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Y-Type Zeolite Membranes: Synthesis by Secondary by Method and Application in Treatment of Oily Effluents. **Materials Science Forum**. 958, (2019) 23. DOI.10.4028/www.scientific.net/MSF.958.23.

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis of zeolite membrane (NaY/alumina): Effect of precursor of ceramic supportand its application in the process of oil– water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 200 p. 141-154, 2018.https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.001

BARBOSA, T. L. A.;DO CARMO, E. S.;RODRIGUES, M. G. F., Argila organofílica como adsorvente e membrana de baixo custo para aplicação em tratamento de efluentes oleosos, **Congresso Brasileiro de catálise**, São Paulo, Brasil, 2019 (Brasil) (aceito) (a).



BARBOSA, T. L. A.;DO CARMO, E. S.;RODRIGUES, M. G. F., Desenvolvimento de membrana de baixo custo a partir de argila brasileira para tratamento de efluentes oleosos e reuso, XXI **Congreso Argentino de Catálisis, X Congreso de Catalisis del Mercosur**, Santa Fé, Argentina, 2019 (aceito) (b).

BENITO, J. M.;, A.; RUBIO, F.; RODRUIGUEZ, M. A. Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, **Journal of theEuropean ceramic Society**. v.25,p.1895-1903, 2005.

BONCZEK, J. L.;HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N. Monolayer to Bilayer Transitional Arrangements of Hexadecyltrimethyl ammonium Cations on Na-Montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v.50, p.11, 2002.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorptionof gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Nova Iorque, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAGLAR, B; AFSIN, B; TABAK, A; EREN, E. Characterization of the cátion exchan gedbentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. B. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 242–248, 2009.

CHOY, J. H.; KWAK, S. Y; HAN, Y. S.; KIM, B. W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. **Materials Letters**, v. 33, p. 143-147, 1997.

COLLE, R. D.; FORTULAN, C. A.; FONTES, S. R. Manufacture and characterization of ultra and microfiltration ceramic membranes by isostatic pressing. **Ceramics International**, V. 37, P. 1161-1168, 2011.

ELOMARI, H.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; ALBIZANE, A..; BENNAZHA, J.; ALAMIYOUNSSI, S.; ELAMRANI, I. **Desalination Water Treatament**.v.57, p. 20298-20306, 2015.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro: **E-papers**, p.180. 2006.

GUERRA, D. J. L.; MELLO, I.; RESENDE R.; SILVA R. Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb²⁺adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. **Water Resources and Industry** v. 4 p. 32–50, 2013.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite Organo function alized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metals Íons, **Applied Clays Science**, v.42, p.410 – 414, 2009.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1^a edição, **Fundação Calouste Gulbenkian**, Lisboa, 457p., 1988

KOLTUNIEWICZ, A.B.; FIELD, R.W.; ARNOT, T.C. Cross-flow and dead-end microfiltration of il-water emulsion. I. Experimental study and analysis of flux decline, **Journal o fMembrane Science**, v.102 p.193-207, 1995.



LI, K. Ceramic Membranes for Separation and Reaction, John Wiley& Sons, Inc, Chichester, 2007.

LI, W.; XING, W.; XU, N. Modeling of relation ship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes. **Desalination**, v. 192, p. 340-345, 2006.

MESTRE, S.; GOZALBO, A.; LORENTE-AYZA, M. M.; SÁNCHEZ, E. Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, p. 175-187, 2019.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosam bijuice using low cost ceramic membranes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 214-223, 2011.

PARMA, S.; CHOWDHURY, P. Preparation and characterization of microfiltration ceramic membrane for oily waste water treatment. **International Journal of Research in Engineering and Technology**, v. 3, p. 725-730, 2014.

PUGAZHENTHI ,G.; SACHAN, S.; KISHORE, N.; KUMAR, A. Separation of chromium(VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling, **Journal of Membrane Science**, v.254 p.229 –239, 2005.

RODRIGUES M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. **Cerâmica**, v. 49, p. 146-150, 2003.

SHANNON, M.A.; BOHN, P.W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J.G.; MARIÑAS, B.J.; MAYES, A.M. Science and technology for water purification in the coming decades, **Nature**, v. 45, p. 301-309, 2008.

SILVA, A. A.; MELO, K. S.; MAIA, J. B. N., Estudo do potencial de separação água/óleo de membranas ceramincas tubulares de alumina através da análise das medidas de fluxo e turbidez. In: 2° Congresso Brasileiro de P&D em **Petróleo & Gás**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 1, 2^a Ed., Ed. **Edgard Blucher**. v. 2, 3, 1992.

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

ZAWRAH, M. F., KHATTAB, R. M., GIRGIS, L.G., SHEREEFY, E. E. E., SAWAN, S. E. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes. **Ceramic International**, v. 40 (4), p. 5299-5305, 2014.

ZHANG, J.; YAN, X.;.HU,X.; FENG, R. ; ZHOU, M. Direct carbonization of Zn/Co zeolitici midazolate frameworks for efficient adsorption of Rhodamine B . Chemical Engineering Journal, v. 347, p. 640-647, 2018.