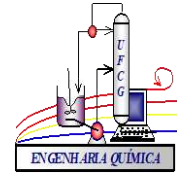




Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química



**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO PARA
REMOÇÃO DE CORANTES**

TESE DE DOUTORADO

Edilânia Silva do Carmo

Outubro/2022

Edilânia Silva do Carmo

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO PARA
REMOÇÃO DE CORANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande - PB
2022

C287p

Carmo, Edilânia Silva do.

Produção de membranas cerâmicas de baixo custo para remoção de corantes / Edilânia Silva do Carmo. – Campina Grande, 2022.

132 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

Referências.

1. Membrana Cerâmica. 2. Corantes Catiônico e Aniônico. 3. Baixa Temperatura de Sinterização. 4. Análise de Custos. 5. Sustentabilidade. 6. Meio Ambiente. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

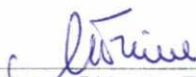
CDU 666.3-187(043)

Edilânia Silva do Carmo


**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO PARA
REMOÇÃO DE CORANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



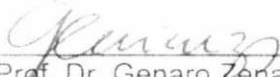
Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)



Prof. Dr. Wagner Brandão
Examinador Interno
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)



Prof. Dra. Antusia dos Santos Barbosa
Examinadora Interna
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
Examinador Externo
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)



Dra. Fabiana Medeiros do Nascimento Silva
Examinadora Externa
Escola SESI

Aprovado em: 27 / 10 / 2022

*Ao meu filho, Henry Emanuel,
Meus Pais, Maria José e José Ivanildo.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fonte de inspiração, minha força, minha luz, em todos os momentos eu Te busquei e, em todos, eu Te encontrei.

A meus pais, meu esposo, meus irmãos, meus cunhados, cunhadas e aos meus sobrinhos enfim, a toda minha família pelo carinho, pela amizade e pelo apoio.

Ao meu Filho, Henry Emanuel, por ser meu combustível, e minha fonte inesgotável de amor.

A orientadora e prof. Dra. Meiry Rodrigues, pela oportunidade de fazer parte do excelente laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), gratidão sempre pelo apoio, ensinamentos fundamentais para conquista e finalização desse trabalho

A toda a equipe de trabalho do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pelo apoio e ajuda.

Aos professores/ Pesquisadores que participaram da banca examinadora, muito obrigada por todas as sugestões e colaborações que auxiliaram grandemente na finalização desse trabalho.

A coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a fundação de apoio a pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ/Pb), pela concessão da bolsa.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) e a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ).

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

RESUMO

As membranas cerâmicas apresentam excelentes propriedades como resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência a condições químicas severas. O alto valor das membranas cerâmicas comerciais se deve, especialmente, ao uso de matérias-primas de alta pureza na sua obtenção. A utilização de materiais menos custosos que pode ser processado com menor custo energético usando recursos tecnológicos mais acessíveis, permite a obtenção de membranas cerâmicas de baixo custo. Grandes quantidades de efluentes são geradas todos os dias a partir de processos da indústria têxtil. Embora algumas tecnologias tenham sido usadas para tratar águas residuais têxteis, a remoção de corantes têxteis continua sendo um desafio técnico como resultado da elevada toxicidade. Esta tese avaliou membrana cerâmica de baixo custo, utilizando como matérias-primas brasileiras que são de fácil acesso e encontradas abundantemente em nosso país no processo de separação de corantes têxteis. As matérias-primas foram caracterizadas por difração de raios X, Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva e análise termogravimétrica. Foram realizados testes de resistência mecânica, porosidade, além de caracterização de DRX e medidas de permeação com água pura nas membranas cerâmicas. A membrana selecionada contém na sua composição 65 % de argila chocobofe, 5 % de caulim, 20 % de concentrado de Magnesita e 10 % de amido e temperatura de sinterização de 650 °C e foi avaliada no processo de separação dos corantes Azul de metileno e azul reativo. O valor da porosidade encontrado foi de 53 %, tamanho médio de poros de 0,48 µm e Fluxo de Água pura no valor de 520 L/m².h. A reutilização da membrana cerâmica teve um bom desempenho com os corantes, após 15 ciclos sucessivos. A partir da prospecção tecnológica abordada nesta tese foi possível avaliar a evolução das tecnologias de produção de membranas cerâmicas e suas evoluções ao longo dos anos. A partir do estudo das patentes publicadas de 1998 a 2018, pode-se destacar que é considerada uma área relevante e estratégica.

Palavras-chave: Membrana cerâmica, Corantes catiônico e aniônico, Baixa temperatura de sinterização, Análise de custos, sustentabilidade.

ABSTRACT

Ceramic membranes have excellent properties such as mechanical strength, thermal stability and resistance to severe chemical conditions. The high value of commercial ceramic membranes is mainly due to the use of high purity raw materials in their production. The use of less expensive materials that can be processed with lower energy costs using more accessible technological resources, allows for obtaining low-cost ceramic membranes. Large amounts of effluents are generated every day from processes in the textile industry. Although some technologies have been used to treat textile wastewater, the removal of textile dyes remains a technical challenge as a result of the high toxicity. This thesis evaluated low-cost ceramic membrane, using Brazilian raw materials that are easily accessible and abundantly found in our country in the process of separating textile dyes. The raw materials were characterized by X-ray diffraction, Energy Dispersive X-ray Spectrophotometry and thermogravimetric analysis. Mechanical strength and porosity tests were performed, as well as XRD characterization and pure water permeation measurements of the ceramic membranes. The selected membrane contains in its composition 65% of chocobofoe clay, 5% of kaolin, 20% of Magnesita concentrate and 10% of starch and a sintering temperature of 650 °C and was evaluated in the process of separating the dyes Methylene blue and reactive blue. The porosity value found was 53%, average pore size of 0.48 μm and pure Water Flow of 520 L/m².h. The reuse of the ceramic membrane performed well with the dyes after 15 successive cycles. From the technological prospection addressed in this thesis, it was possible to evaluate the evolution of ceramic membrane production technologies and their evolution over the years. From the study of patents published from 1998 to 2018, it can be highlighted that it is considered a relevant and strategic area.

Keywords: Ceramic membrane, Cationic and anionic dyes, Low temperature sintering, Cost analysis, sustainability.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 – Representação gráfica de uma membrana cerâmica.	28
Figura 2 – Representação das membranas isotrópicas e anisotrópicas.	33
Figura 3 – Transporte em membranas porosas e densas.	34
Figura 4 – Métodos aplicados na filtração.	35
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura da esmectita.	37
Figura 6 – Estrutura da Magnesita.	41
Figura 7 – Corante ácido violeta.	47
Figura 8 – Rampa de aquecimento utilizada na sinterização das membranas.	55
Figura 9 – Diagrama de preparação das membranas cerâmicas de baixo custo.	56
Figura 10 – Sistema utilizado para medições de fluxo.	60
Figura 11 – Diagrama para as medidas de fluxo de água com diferentes pressões.	61
Figura 12 – Difratoograma de raios X da argila chocobofe.	66
Figura 13 – Curvas termo analíticas da argila chocobofe.	67
Figura 14 – Difratoograma de raios X do concentrado de magnesita.	69
Figura 15 – Curvas termo analíticas do concentrado de magnesita.	70
Figura 16 – Difratoograma de raios X do resíduo do granito.	71
Figura 17 – Curvas termo analíticas do resíduo de granito.	72
Figura 18 – Difratoograma de raios X do caulim.	73
Figura 19 – Curvas termo analíticas do caulim.	74
Figura 20 – Difratoogramas de raios X das membranas (composição A).	75
Figura 21 – Difratoogramas de raios X das membranas (composição E2).	76
Figura 22 – Difratoogramas de raios X das membranas (composição E3).	76
Figura 23 – Difratoograma de raios X da membrana (composição E4).	77
Figura 24 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana A3.	81
Figura 25 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana A4.	82
Figura 26 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana A5.	82
Figura 27 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E2.1.	84

Figura 28 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E2.2.	84
Figura 29 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E2.5.	85
Figura 30 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E3.1.	86
Figura 31 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E3.2.	86
Figura 32 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E3.5.	87
Figura 33 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E4.	87
Figura 34 – Imagens obtidas por MEV das Membranas A3 (A e B), E2.1 (C e D) e E3.2 (E e F).....	89
Figura 35 – Rejeição e Fluxo do Corante Azul de Metileno utilizando a membrana E4.	90
Figura 36 – Rejeição e Fluxo do Corante reativo utilizando a membrana E4.....	90
Figura 37 – Rejeição e Fluxo dos Corantes Azul de metileno utilizando a membrana E4 durante 15 ciclos.....	93
Figura 38 – Rejeição e Fluxo dos Corantes Azul Reativo utilizando a membrana E4 durante 15 ciclos.....	94
Figura 39 – Número de patentes no período de 2002 a 2022 conforme plataforma Questel Orbit®.	104
Figura 40 – Distribuição das patentes por instituição ou empresa conforme plataforma Questel Orbit®.	105
Figura 41 – Quantitativo da distribuição das patentes por país conforme plataforma Questel Orbit®.	106
Figura 42 – Distribuição das patentes por Domínio Tecnológico conforme plataforma Questel Orbit®.	107
Figura 43 – Distribuição das patentes por empresa conforme plataforma Questel Orbit®.	108
Figura 44 – Distribuição do número de patentes por país de origem.....	109
Figura 45 – Distribuição das patentes por instituição ou empresa conforme plataforma Questel Orbit®.	110

Figura 46 – Distribuição do número de patentes por país de origem.....111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das membranas sintéticas.....	29
Tabela 2 – Processos de separação por membranas Comerciais.	31
Tabela 3 – Reserva e produção mundial de caulim.	39
Tabela 4 – Reserva e produção Mundial de Magnesita.	42
Tabela 5 – Produção Mundial de Rochas Ornamentais.	45
Tabela 6 – Características gerais do corante Azul de Metileno.....	53
Tabela 7 – Características gerais do corante Azul Reativo BF-5G.....	54
Tabela 8 – Composições das membranas cerâmicas de baixo custo.	56
Tabela 9 – Condições de moldagem das membranas cerâmicas de baixo custo grupo A.	57
Tabela 10 – Condições de moldagem das membranas cerâmicas de baixo custo grupo E2.	57
Tabela 11 – Condições de moldagem das membranas cerâmicas de baixo custo grupo E3.	57
Tabela 12 – Condições de moldagem das membranas cerâmicas de baixo custo E4.	57
Tabela 13 – Composição química do concentrado de magnesita.	65
Tabela 14 – Composição química do concentrado de magnesita.	68
Tabela 15 – Composição química do resíduo de granito.	71
Tabela 16 – Composição Química do caulim.....	73
Tabela 17 – Resultados das propriedades das membranas grupo A.	78
Tabela 18 – Resultados das propriedades das membranas grupo E3.	79
Tabela 19 – Resultados das propriedades das membranas grupo E2.	79
Tabela 20 – Resultados das propriedades da membrana E4.....	80
Tabela 21 – Resultados da microfiltração de membranas cerâmicas usadas para separação de corantes.....	95
Tabela 22 – Estimativas de custos das matérias-primas das membranas cerâmicas de baixo custo (Grupo A).	98
Tabela 23 – Estimativas de custos das matérias-primas das membranas cerâmicas de baixo custo (Grupo E2).	99
Tabela 24 – Estimativas custos das matérias-primas das membranas cerâmicas de baixo custo (Grupo E3).	99

Tabela 25 – Estimativas de custo energético para a preparação da membrana cerâmica de baixo custo para os grupos A, E2 e E3.	100
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIROCHAS	Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Acetato de celulose
AMB	Anuário Mineral Brasileiro
CV	Violeta cristal
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difratometria de raios x
DTA	Térmica diferencial
FRX	Fluorescência de raio x
JCPDS	Centro Internacional de Padrões de Difração de Pó
MBRs	Biorreatores de membrana
PAN	Poliacrilonitrila
PES	Poliéter sulfona
PS	Polissulfona
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Polivinildenodifluoresto
RMG	Mercado de roupas prontas para exportação
TG	Termogravimétricas
TOC	Carbono orgânico total
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
WSS	Serviço de água e saneamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	INOVAÇÃO DA PESQUISA	23
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
4.1	POLUIÇÃO AQUÁTICA	25
4.2	INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS	26
4.3	MEMBRANAS PARA PROCESSO DE SEPARAÇÃO	27
4.3.1	Aspectos Gerais	27
4.3.2	Membranas Poliméricas	29
4.3.3	Membranas Inorgânicas	30
4.4	CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS MEMBRANAS	30
4.5	CLASSIFICAÇÃO QUANTO A MORFOLOGIA	33
4.6	TRANSPORTE EM MEMBRANAS	34
4.7	MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO	35
4.8	MATERIAIS PARA PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	36
4.8.1	Argila Chocobofo	36
4.8.2	Caulim	38
4.8.3	Magnesita	40
4.8.4	Óxido de Magnésio	43
4.8.5	Resíduo de granito	43
4.9	CORANTES SINTÉTICOS.....	45
4.10	MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO	48
4.11	TRATAMENTO DE EFLUENTE TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS.....	50
5	MATERIAIS E MÉTODOS	53
5.1	MATERIAIS.....	53
5.2	PREPARAÇÃO DA MEMBRANA CERÂMICA DE BAIXO CUSTO	55
5.2.1	Processo de secagem e sinterização	55
5.3	CARACTERIZAÇÃO.....	58
5.3.1	Difratometria de raios x (DRX)	58
5.3.2	Determinação da Porosidade Aparente	58
5.3.3	Resistência mecânica	58

5.3.4	Análises Térmicas	59
5.3.5	Microscopia Eletrônica de varredura	59
5.3.6	Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva	59
5.3.7	Análises por espectrofotometria UV-VIS	59
5.3.8	Preparo das soluções sintéticas dos corantes	59
5.3.9	Medidas de fluxo de água pura	60
5.3.10	Influência da pressão através das membranas cerâmicas	60
5.4	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO	61
5.4.1	Reciclabilidade	62
5.4.2	Estimativa de custos	62
5.4.3	Monitoramento tecnológico	62
6	RESULTADOS	65
6.1	MATÉRIAS-PRIMA	65
6.1.1	Matriz	65
6.1.2	Precursores inorgânicos	68
6.2	MEMBRANAS	75
6.2.1	DRX	75
6.2.2	Propriedades	78
6.2.3	Fluxos de Água	81
6.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	88
6.2.5	Avaliação da membrana cerâmica de baixo custo E4 no sistema de separação de corante	90
6.2.7	Reciclabilidade	93
7	Análise de custos	98
7.1	ESTIMATIVA DE CUSTOS DAS MATÉRIAS PRIMAS	98
7.2	ESTIMATIVAS DE CUSTO ENERGÉTICO (COM BASE NO CUSTO DE ENERGIA)	100
8	MONITORAMENTO TECNOLÓGICO	103
8.1	ANÁLISE MACRO	104
8.1.1	Distribuição de patentes por instituição	105
8.2	ANÁLISE MESO	105
8.2.1	Distribuição de Patentes por País	105
8.2.2	Distribuição do número de patentes por domínio tecnológico	106
8.3	ANÁLISE MICRO	107
9	CONCLUSÕES	113

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
--	------------

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o mundo vem enfrentando uma crescente escassez de abastecimento de água potável, diante disso, é crescente a busca por métodos de tratamento de águas residuais provenientes de atividades industriais. (DICKHOUT *et al.*, 2017). Com a escassez de água ocorrendo globalmente, mesmo em regiões atualmente consideradas ricas em água, essa problemática deve piorar ao longo dos anos. 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.

Cerca de 20 % da poluição das águas industriais é proveniente da indústria têxtil, isso se dá devido aos grandes volumes de águas residuais produzidas, o que faz com que esse setor seja considerado uma das maiores fontes de poluição de água. (RONDON *et al.*, 2015).

A maior problemática da indústria têxtil são as águas residuais coloridas que contendo corantes perigosos, devido à toxicidade, alta concentração orgânica, composição complexa e baixa degradabilidade das águas residuais (KATHERESAN, 2018). Os avanços da ciência e da tecnologia têm levado à evolução de diversas técnicas de remoção de corantes de efluentes industriais (EL-NEMR, 2012).

Dentre os métodos de separação existentes, adsorção, floculação, o método de separação por membranas vem se destacando cada vez mais. Atualmente, ele é utilizado em vários setores econômicos, como agroalimentar, biotecnologia e indústria química substituindo as técnicas convencionais de separação (destilação, centrifugação, etc.) por apresentarem vantagens como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (BHAVE, 1991; BODDEKER, 1995; KAMOUN *et al.*, 2020).

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.*, 2004; VASANTH *et al.*, 2011). No futuro próximo, a exploração de novos tipos de materiais cerâmicos e técnicas de fabricação simples poderá desempenhar um papel significativo para a preparação de membranas de baixo custo (MANNI *et al.*, 2020). A membrana cerâmica a base de alumina, titânia, sílica, zircônia para aplicação

industrial é limitada devido ao maior custo e temperatura de 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 (BELIBI *et al.*, 2015., BENITO *et al.*, 2004., BEJJAOUI *et al.*, 2010., MESTRE *et al.*, 2019).

A argila esmectita é uma das matérias-primas mais baratas para preparar membranas, 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; VASANTH *et al.*, 2013; ELGAMOUZ, TIJANI 2018; MOUIYA *et al.*, 2019; MANNI *et al.*, 2020).

A preparação de membranas cerâmicas porosas utilizando materiais menos custosos (como argila, caulim ou feldspato) que pode ser processado com menor custo energético usando recursos tecnológicos mais acessíveis, tem atraído muito interesse. Com efeito, a seleção de matérias-primas adequadas (incluindo aditivos ou ligantes) é muito importante 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 uma diversidade de aplicações industriais. Muitas tentativas foram feitas por pesquisadores para produzir membranas cerâmicas porosas a partir de materiais específicos, mas suas aplicações industriais permanecem muito limitadas devido ao alto custo das matérias-primas utilizadas.

A filtração por membrana tornou-se gradualmente uma tecnologia promissora para separação de corantes por sua alta eficiência de remoção, baixo consumo de energia e equipamentos. Portanto, processos de baixo custo devem ser investigados para realizar o tratamento de efluentes, uma vez que se trata de uma prática acessível e sustentável. As argilas são fontes possíveis de materiais de baixo custo e com excelentes características adsorventes.

Neste contexto o presente trabalho tem como objetivo produzir membranas cerâmicas utilizando matéria-prima de baixo custo, tais como argila chocobofe

proveniente de Boa-Vista, Paraíba, Brasil. Avaliar as membranas de baixo custo no tratamento de efluentes que contenham os corantes azul de metileno e azul reativo, investigar a reciclabilidade das membranas, realizar um estudo de análise de custo e um monitoramento de prospecção tecnológica.

2 OBJETIVOS

Esta tese propõe preparar membranas cerâmicas de baixo custo e avaliar a aplicação no tratamento de efluentes têxteis e viabilizar o reuso do efluente gerado. Avaliar de forma preliminar a produção das membranas, a partir de uma estimativa de custos em escala de laboratório.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar e caracterizar as argilas e os precursores inorgânicos (concentrado de magnesita, caulim e resíduo de granito) na produção das membranas cerâmicas de baixo custo.
- Preparar membranas cerâmicas de baixo custo utilizando o método de compactação a seco uniaxial e uma baixa temperatura de sinterização (650 °C).
- Caracterizar as membranas cerâmicas por Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva (EDS), Porosidade, Resistência mecânica, e medidas de fluxo de água pura.
- Avaliar a performance da membranas cerâmica de baixo custo selecionada no processo com corante azul de metileno e azul reativo.
- Avaliar a reciclabilidade da membrana cerâmica de baixo custo para verificar a capacidade de reutilização da membrana cerâmica de baixo custo.
- Realizar uma estimativa de custos da matéria-prima para a preparação da membrana cerâmica de baixo custo em escala de laboratório.
- Realizar uma estimativa de custos energéticos para a preparação da membrana cerâmica de baixo custo em escala de laboratório.
- Realizar monitoramento tecnológico utilizando a plataforma Questel Orbit

3 INOVAÇÃO DA PESQUISA

A presente pesquisa utiliza concentrado de magnesita como material de partida para preparação de uma membrana cerâmica de baixo custo, utilizando uma temperatura de sinterização de 650 °C. Essa referida temperatura é muito inferior a temperatura relatada na literatura (MANNI *et al.*, 2020). Foi necessário o uso do caulim e o rejeito de granito para melhorar a resistência mecânica e favorecer a sinterização do concentrado de magnesita em temperaturas inferiores. Além disso, o presente trabalho estuda o tempo de sinterização ideal, assim como também as melhores condições de pressão e tempo de moldagem na preparação das membranas cerâmicas de baixo custo.

Na literatura são relatados dois artigos onde utilizou-se a magnesita como matéria prima para a preparação de membrana cerâmica de baixo custo.

Wang *et al.* (2013), utilizou bauxita e magnesita na preparação de suportes cerâmicos de espinélio poroso. Para isso, a massa foi moldada em formato cilíndrico usando uma pressão de 120 Mpa. Após a secagem, as amostras foram sinterizadas entre 1100 – 1400 °C durante 2 horas. Os resultados obtidos para a membrana preparada foram 35,6 Mpa de resistência mecânica e porosidade entre 56-18%.

Manni *et al.* (2020), preparou uma membrana cerâmica de baixo custo de microfiltração utilizando 90 % de magnesita e 10 % de argila. A massa foi moldada utilizando uma prensa hidráulica com 795 bar durante 15 minutos. A faixa de temperatura de sinterização foi num intervalo compreendido entre 900 – 1200 °C. A membrana sinterizada a 1100 °C foi a que apresentou as melhores características com resistência mecânica igual a 6,1 MPa, tamanho médio de poros de 1,12 µm e porosidade igual a 48,15 %.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 POLUIÇÃO AQUÁTICA

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 se tratar de um recurso essencial para o desenvolvimento socioeconômico, sustento da vida humana e preservação do ecossistema, é necessário garantir a sustentabilidade dos recursos hídricos. No entanto, o crescimento populacional, a urbanização, a poluição da água e o desenvolvimento insustentável são todas as pressões crescentes sobre os recursos hídricos em todo o mundo, e essa pressão é ainda mais exacerbada por alterações climáticas (KATHERESAN et al., 2018).

O acesso aos serviços de água e saneamento (WSS) é essencial para a vida, a dignidade humana, a saúde pública e a coesão econômica e social. Esses serviços são considerados um direito humano fundamental pelas Nações Unidas, porém muitos países ainda não atingiram essa meta (CETRULO et al., 2020).

De acordo com Braga et al., (2005), a poluição aquática pode ser introduzida das formas, pontual ou difusa. Quando lançados individualmente por despejo de esgotos sanitários ou de efluentes industriais, estes são conhecidos por poluição pontual, sendo facilmente identificadas e, portanto, de fácil controle e mais eficiente de remediar. Enquanto as cargas difusas são assim chamadas por não terem um ponto de lançamento específico e por ocorrerem ao longo da margem dos rios como, por exemplo, as substâncias provenientes de campos agrícolas, ou por não advirem de um ponto preciso de geração, como no caso de drenagem.

De acordo com as Nações Unidas (2015), 50 % da água utilizada pela população global é fornecida por águas subterrâneas, sendo a mesma responsável por 43 % de toda a água usada para irrigação, estando cerca de 20 % dos aquíferos mundiais explorados.

4.2 INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS

A indústria têxtil é a terceira maior usuária de recursos de água doce do mundo. As operações de processo em uma indústria têxtil, como tingimento, acabamento, limpeza e branqueamento dependem inteiramente de água. O volume de água usado diferencia com base em fibras, máquinas e outros equipamentos e operações relacionados ao processo que necessitam de água. Estimativas mostram que cerca de 28,0 milhões de toneladas de têxteis são tingidas a cada ano nas indústrias têxteis, que consomem mais de 5,0 bilhões de m³ de recursos de água doce (HOSSAIN, 2017).

De acordo com Saufi *et al.*, (2020), os corantes têxteis representam aproximadamente dois terços do mercado de corantes, sendo considerados, portanto, importantes componentes da indústria química e têxtil. A produção de corantes sintéticos está excedendo 700.000 toneladas, com mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente em todo o mundo.

Segundo os autores Rondon *et al.*, (2015), Ambika e Scriclek (2021), 20 % de poluição das águas industriais é proveniente da indústria têxtil, isso se dá devido aos grandes volumes de águas residuais produzidas, o que faz com que esse setor seja considerado uma das maiores fontes de poluição de água.

Devido a meta de exportação de RMG (mercado de roupas prontas para exportação) de 50 bilhões e 66,25 bilhões de dólares até o ano de 2021 e 2030 respectivamente, a demanda de água nas indústrias têxteis vem aumentando aos longos dos anos. Existe uma projeção de que o objetivo de exportação irá dar origem a uma demanda diária de água de mais 6,75 milhões de m³ até 2030 (HAQUE *et al.*, 2021).

Devido aos seus processos intensivos em água, a indústria têxtil gera uma grande carga de poluentes, o que acaba causando o acúmulo de poluentes durante seus diferentes estágios. Entre as principais fontes de poluição destacam-se as lavagens e branqueamento de fibras naturais, assim como o tingimento e etapas de acabamento. Essas etapas adicionam impurezas à água (que são adicionados para fazer o fio e a tecelagem processos mais fáceis). Como a demanda por produtos têxteis diversificados aumentou, a quantidade e variedade de efluentes poluídos acabam aumentando também. Esses efluentes são caracterizados por uma alta demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), bem

como por sua persistência em água - característica atribuída a sua complexa estrutura aromática e origem sintética (GAVIRIA-ARROYAVE *et al.*, 2018).

O tingimento têxtil gera um dos efluentes que mais agridem o meio ambiente, devido ao uso de alguns componentes como alguns produtos de degradação de corantes que, na maioria das vezes são tóxicos e não biodegradáveis, além de serem resistentes a digestão aeróbia, esses poluentes são prejudiciais à saúde humana, uma vez que são altamente cancerígenos, portanto, é essencial que esses efluentes sejam tratados antes de serem lançados no meio ambiente (ALVENTOSA- DE LARA *et al.*, 2012; BOUAZIZI 2016; UYGUN *et al.*, 2021).

Segundo Haque *et al.*, (2021), as indústrias têxteis são um dos setores dominantes responsáveis pela sobre exploração dos recursos hídricos subterrâneos no mundo. O aumento da manufatura e outras operações relacionadas ao processo têm impactos diretos na saúde humana e nos recursos ambientais que requerem uma solução eficiente e econômica por meios modernos e práticos.

Uma empresa de inteligência de mercado divulgou um relatório em 2019, intitulado 'Mercado de pigmentos e corantes sintéticos por segmentos' que relatou que no ano de 2018, o mercado global de tintas e pigmentos sintéticos se estendeu a um valor de US \$ 52,0 bilhões, que aumentaram 1,4 % no CAGR desde 2014 e esta taxa de crescimento continuará a aumentar até 2022. Outra informação relevante é as empresas que compõem o maior mercado de tintas e pigmentos sintéticos estão na região Ásia-Pacífico, que abrange 41,9 % do mercado global. Esta lista é seguida pela América do Norte e América do Sul e outras regiões (SAMSAMI *et al.*, 2020).

Devido ao aumento da demanda de água, as águas residuais provenientes das indústrias devem ser reutilizadas e não descartadas, sendo dessa forma, um novo recurso hídrico (SAHINKAYA, 2020).

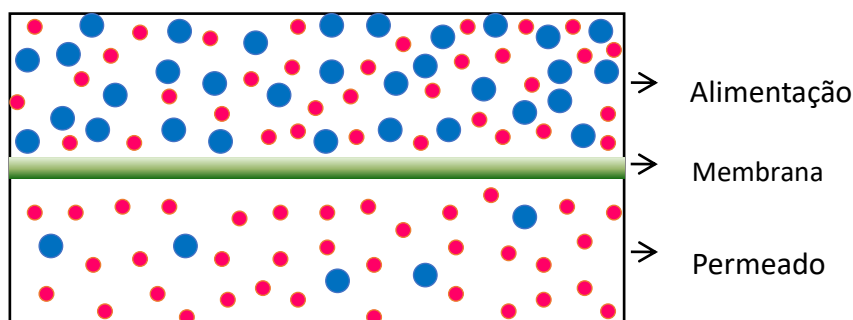
4.3 MEMBRANAS PARA PROCESSO DE SEPARAÇÃO

4.3.1 Aspectos Gerais

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, como mostrado na Figura 1, onde a capacidade de separação das membranas irá

dependem da porosidade e da seletividade. (HABERT, BORGES E NÓBREGA, 2006; SILVA *et al.*, 2003).

Figura 1 – Representação gráfica de uma membrana cerâmica.



Fonte: Burggraaf (1996).

As membranas são de extrema importância para a tecnologia de separação, uma vez que são processos rentáveis quando otimizados, 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 além dessas características, possuem estabilidade química e térmica, resistência mecânica, vida longa e pouco impacto da poluição no meio ambiente (COLLE *et al.*, 2011; ELOMARI *et al.*, 2015).

De acordo com Habert *et al.* (2006), as membranas podem ser naturais ou sintéticas, as membranas sintéticas são divididas em dois grupos como mostra a Tabela 1. Os materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros, e os inorgânicos, como metais e cerâmicos. Normalmente as membranas de natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas. No entanto, estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes.

Tabela 1 – Classificação das membranas sintéticas.

Poliméricas	Inorgânicas
Acetato de celulose	Cerâmicas
Poli(sulfona)	Carbono
Poli (éter sulfona)	Óxidos metálicos
Poli (acrinolitrila)	Metais
Poli (éter imida)	
Poli (carbonato)	

Fonte: Habert, Borges e Nóbrega (2006).

4.3.2 Membranas Poliméricas

As membranas poliméricas são usadas em muitos processos industriais. Uma gama de polímeros pode ser usada, como derivados de celulose, polivinildenodifluoreto (PVDF), polissulfona (PS), poliéter sulfona (PES), poliacrilonitrila (PAN), politetrafluoroetileno (PTFE) e policloreto de vinila (PVC).

Essas membranas podem ser adaptadas às especificidades do processo em que são utilizadas, tornando mais eficaz a separação seletiva. Selecionar uma membrana polimérica para uma determinada tarefa não é tão simples, pois o polímero deve ter afinidade e deve suportar as condições severas da separação. As membranas poliméricas podem ser produzidas apenas por polímeros ou compósitas (híbridas) a partir de misturas com outros compostos. Podem ser preparadas tanto com morfologia porosa quanto densa, dependendo do tipo de método de preparação e aplicação a que se destinam e podem ser submetidas à modificação superficial, para melhorar funcionalidades (DICKHOUT *et al.*, 2017).

De acordo com os autores (Gupta, 2011 e Habert *et al.*, 2006), os métodos utilizados para preparação de membranas poliméricas porosas isotrópicas, geralmente são, sinterização, estiramento, gravação e inversão de fases.

Geralmente as membranas poliméricas são aplicadas em processos com baixa temperatura e para a separação de misturas quimicamente inertes.

4.3.3 Membranas Inorgânicas

As membranas inorgânicas são constituídas em sua maioria por óxidos tais como sílica, titânia, zircônia e alumina, entre outros, que podem ser utilizados isoladamente ou combinados, como é o caso das membranas compósitas (ARMOA e JAFELICCI, 2011).

4.4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS MEMBRANAS

De acordo com os autores (Manni *et al.*, 2020 e Richard, 2012), nas últimas décadas, os processos com membrana têm sido amplamente utilizados em muitas aplicações industriais, como tratamento de água (água potável, águas residuais e dessalinização da água do mar), separação de gás (produção de biohidrogênio e recuperação de oxigênio), indústria petroquímica (petróleo bruto, gás natural e reações de desidrogenação), indústria alimentícia (laticínios, sucos e vinho) e indústria farmacêutica. Sendo classificadas em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, eletrodialise, pervaporação e permeação de gases, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Processos de separação por membranas Comerciais.

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5-2 atm)	Material em suspensão, bactérias.	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cerveja; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1-7 atm)	Coloides, macromoléculas.	Água (solvente), sais solúveis de baixa	Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5-25 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água (solúvel)	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.
Dialise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5000 Da	Íons orgânicos de baixa massa molecular	Hemodiálise, rins artificiais, recuperação de NaOH.
Eletrodialise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Íons	Concentração soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de gases (PG)	$\Delta P \rightarrow AC$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ /CH ₂ ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	

Fonte: Habert, Borges e Nóbrega (2006).

Microfiltração: Para Cot *et al.*, (1988), o processo de microfiltração consiste no processo de separação com características similares a filtração clássica. As membranas de microfiltração apresentam porosidade entre 5 - 70 % e tamanhos de poros entre 0,1- 10 μm . Para os autores Ripperger e Altmann (2002), a microfiltração é o processo de membrana mais antigo e é um dos processos de separação por

membranas mais utilizados. Em aplicações técnicas, a microfiltração de fluxo cruzado é um processo estabelecido para a separação de micropartículas, bactérias e gotículas de emulsão e módulos de membrana.

Ultrafiltração: De acordo com Cot *et al.*, (1988), as membranas de ultrafiltração apresentam tamanho de poro na faixa entre 0,1 - 0,004 μm . Segundo Padaki *et al.*, (2015), comparando-se os métodos tradicionais de separação, o processo de ultrafiltração é um dos tratamentos mais eficazes para efluentes oleosos, apresentando maior eficiência de remoção de óleo, sem necessidade de aditivos químicos e baixo custo de energia.

Nanofiltração: Para Fane *et al.*, (2011), o termo NF foi introduzido pelo FilmTec na segunda metade da década de 1980 para descrever um "Processo de RO" que permite seletivamente e propositalmente alguns solutos iônicos em uma água de alimentação para permear através. Foi derivado da seletividade da membrana para não carregados solutos com corte de aproximadamente 1 nm. Após alguns anos, outros cientistas de membrana começaram a usar a palavra e Eriksson foi um dos primeiros a usá-la explicitamente em 1988. Na realidade, tais membranas com seletividade entre as regiões RO e UF já existiam na década de 1960 e foram categorizados como RO aberto, solto, de baixa pressão, intermediário RO/UF, ou membranas de UF.

Osmose Inversa: De acordo com os autores (Fane *et al.*, 2011), a osmose começou a ser utilizada em 1748, e consiste na difusão de fluido através de uma membrana semipermeável de uma solução com uma baixa concentração de soluto para uma solução com uma concentração de soluto mais alta até um equilíbrio de concentração de fluido em ambos os lados da membrana são alcançados. A diferença de pressão entre os dois lados da membrana é igual à pressão osmótica da solução. O gradiente de potencial químico através a membrana atua como a força motriz para o transporte de água. Aplicando uma pressão em excesso da pressão osmótica, a água pura flui do lado de alta concentração de soluto através de uma membrana para o lado de baixa concentração de soluto e, portanto, a separação da água da solução é alcançada.

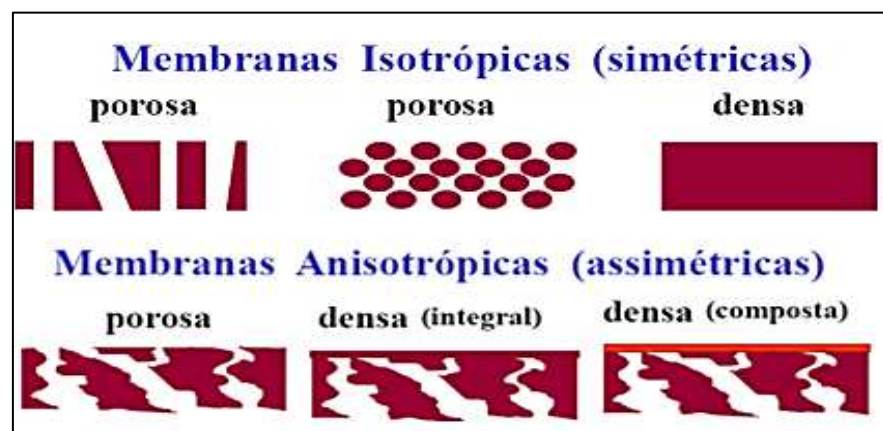
4.5 CLASSIFICAÇÃO QUANTO A MORFOLOGIA

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana densa ou porosa (HABERT, BORGES E NÓBREGA, 2006).

As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana é denominada porosa quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana (HABERT, BORGES E NÓBREGA, 2006).

Tanto as membranas densas quanto as porosas (mostrada na Figura 2), podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas, as anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina, mais fechadas sendo com ou sem poros, quando as duas regiões são constituídas por um único material a membrana será do tipo anisotrópica integral, se os materiais forem diferentes a membrana será do tipo anisotrópica composta (HABERT, BORGES E NÓBREGA, 2006).

Figura 2 – Representação das membranas isotrópicas e anisotrópicas.



Fonte: Habert, Borges e Nóbrega, 2006.

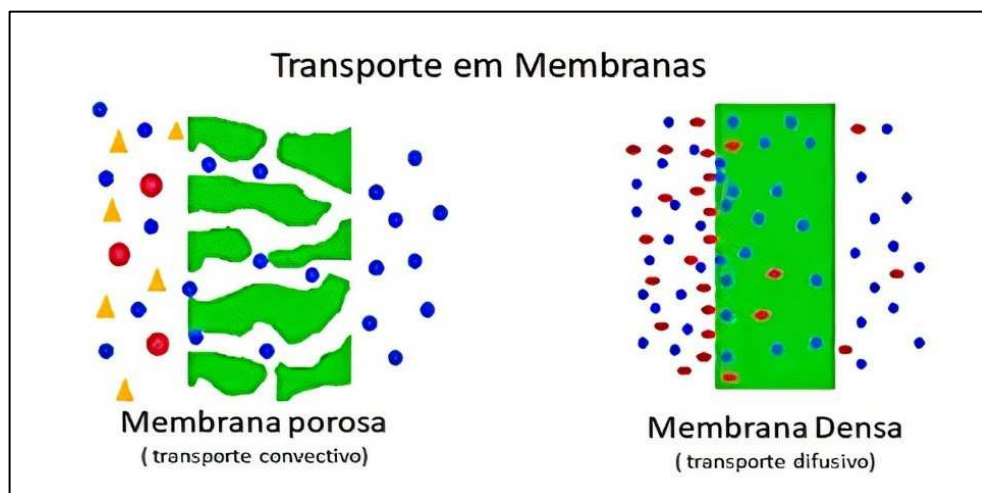
Geralmente, uma membrana cerâmica tem uma assimetria estrutural composta por três camadas: a camada externa forma um suporte macroporoso e fornece uma alta resistência mecânica para a membrana fabricada. A segunda é a camada interna

garantindo a separação. A camada intermediária liga as camadas internas e externas (LI, 2007).

4.6 TRANSPORTE EM MEMBRANAS

De acordo com Del Colle *et al.*, (2011) o processo com membranas é necessária a existência de uma força motriz para que ocorra o transporte da espécie (de interesse) através da membrana. A grande maioria dos processos com membranas não utilizam energia térmica para mudanças de fase e o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos do gradiente de pressão ou de concentração. O transporte das diferentes espécies (representado na Figura 3), pela membrana pode ocorrer por mecanismos diferentes: convectivo ou difusivo. O uso de um dos mecanismos ou ambos dependem da força motriz empregada e da morfologia da membrana.

Figura 3 – Transporte em membranas porosas e densas.

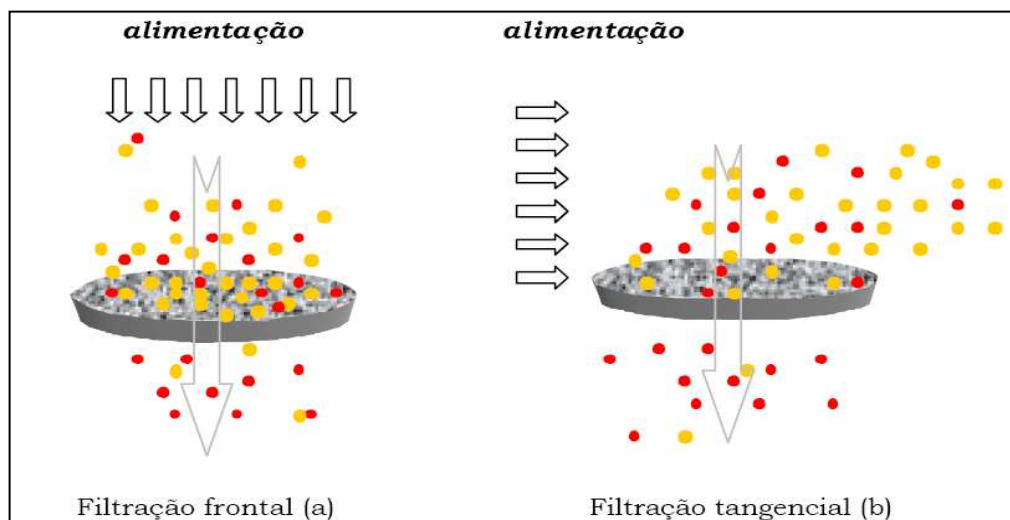


Fonte: Habert, Borges e Nóbrega, 2006.

Dois métodos mostrados na Figura 4, podem ser aplicados na microfiltração, o frontal e o tangencial. No método frontal, a corrente de alimentação flui em direção perpendicular à superfície da membrana, havendo alta concentração de partículas na superfície e/ou nos poros da membrana, o que se torna prejudicial ao processo com o tempo, pois haverá formação de uma camada sólida (camada de polarização) que irá diminuir significativamente o fluxo conseqüentemente, a eficiência da filtração. Enquanto na filtração tangencial, a formação desta camada

pode ser reduzida devido à passagem da corrente de alimentação ser paralela à superfície da membrana (DEL COLLE *et al.*, 2008).

Figura 4 – Métodos aplicados na filtração.



Fonte: Habert, Borges e Nóbrega, 2006

4.7 MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO

A membrana cerâmica de baixo custo consiste de suportes simétricos que servem como substratos nos quais uma ou mais camadas são aplicadas, cuja composição pode ser também com base em matérias-primas de baixo custo (argilas, feldspatos, etc., ou até mesmo resíduos) ou em matérias-primas normalmente usadas para obter camadas seletivas (Alumina, titânia, zircônia, etc).

Na literatura, é possível encontrar uma grande variedade de matérias-primas de baixo custo que podem ser aplicadas na obtenção de membranas cerâmicas, dentre elas estão as argilas, a magnesita e o caulim (ALFTESSI *et al.*, 2021; KAMOUN *et al.*, 2020; MANNI *et al.*, 2020; ANDRADE *et al.*, 2019; BELIBI *et al.*, 2015., ELOMARI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2013). Algumas membranas preparadas com argila apresentam desvantagens, como baixa porosidade, tamanho de poros pequenos ou alta retração de sinterização, como resultado da alta taxa de argilas devido à existência de impurezas em sua composição (MESTRE *et al.*, 2019).

Muito interesse tem sido demonstrado na produção de membranas cerâmicas porosas utilizando materiais de baixo custo. Com efeito, a escolha de matérias-primas adequadas (incluindo aditivos ou ligantes) é crucial para a preparação da membrana em termos econômicos.

Muitos estudos têm sido realizados na tentativa de produzir membranas com matérias-primas de baixo custo com recursos mais eficientes e desempenho eficiente, ajustando suas características. E dessa forma, portanto, permitindo que as membranas cerâmicas sejam adaptadas para uma gama de aplicações industriais (alimentícias, farmacêuticas, tratamento de águas residuárias têxteis, tratamento de água produzida de petróleo, etc). Muitas tentativas foram realizadas por pesquisadores para produzir membranas cerâmicas porosas a partir de materiais específicos, mas as aplicações industriais permanecem muito limitadas devido ao alto custo das matérias-primas utilizadas, tais como alumina, titânia e zircônia.

A tecnologia de separação por membranas produzidas com materiais de baixo custo tem as vantagens da separação verde e de alta pureza e é a tecnologia mais promissora para purificar águas residuais (WANG *et al.*, 2021).

4.8 MATERIAIS PARA PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

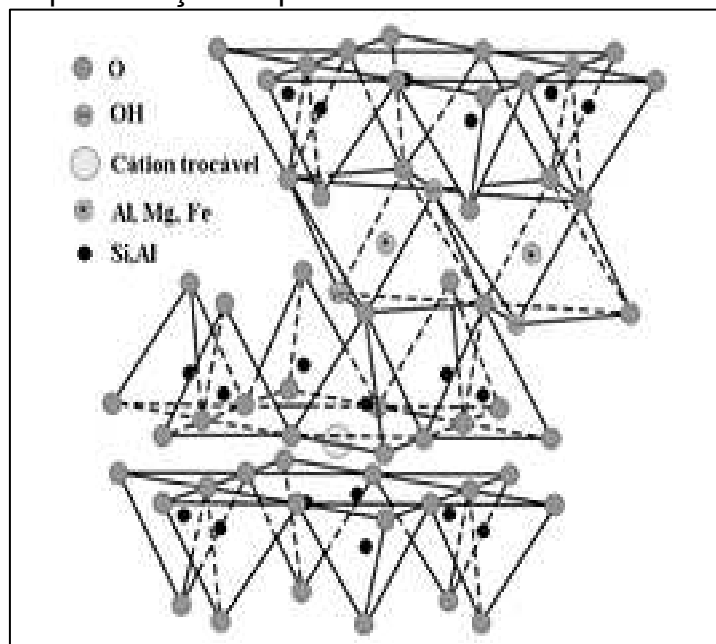
4.8.1 Argila Chocobofo

De acordo com os autores Souza Santos, (1992) e Burity *et al.*, (2017), as argilas são materiais terrosos, de granulação fina, formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade. São compostos por partículas cristalinas extremamente pequenas, com um número restrito de argilominerais, podendo conter matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais assim como também minerais amorfos.

A argila esmectita também conhecida como montmorilonitas e Bentonitas, caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica, é uma das matérias-primas mais baratas da membrana disponível no Brasil, pois são abundantes na natureza e possuem um baixo custo. (SOUZA SANTOS, 1992).

As esmectitas se caracterizam por serem filossilicatos ou silicatos em camadas constituídas por duas folhas de tetraedros “ensanduichando” uma folha central de octaedros, unidas entre si por oxigênios comuns às mesmas (Figura 5), apresentando deste modo uma estrutura cristalina classificada como do tipo 2:1. É um dos mais importantes grupos de argilas encontrados em solos e sedimentos (SOUZA SANTOS, 1992).

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura da esmectita.



Fonte: Fonseca et al., (2016).

Segundo o autor (Souza Santos, 1992), os argilominerais podem ser classificados de acordo a proporção existente entre as camadas tetraédricas de óxido de silício e octaédricas de alumínio (podendo ser na forma de óxido ou hidróxido):

- i) Duas camadas (1:1): caulinita (equidimensional) e haloisita (alongada);
- ii) Três camadas (2:1): com reticulado cristalino expansivo como a montmorilonita e vermiculita (equidimensional) e a saponita e nontronita (alongada); com reticulado cristalino não-expansivo como a illita;
- iii) De camadas mistas regulares: clorita;
- iv) De estruturas em cadeias: paligorsquita e sepiolita.

Os argilominerais do grupo da montmorilonita são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Argilas constituídas por esses argilominerais geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem frequentemente, ser atribuídas a variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais como variações na população das posições octaédricas (SOUZA SANTOS, 1992).

Vários pesquisadores relataram o uso de argila como material de partida com outros aditivos para produção de membranas (NANDI *et al.*, 2011; VANSANT *et al.*, 2011; MONASH *et al.*, 2011; KAUR *et al.*, 2015; KAUR *et al.*, 2016).

4.8.2 Caulim

O caulim é um dos minerais mais abundantes que encontramos na crosta terrestre, ele pertence à família de argilas caulinitas, que consistem em um mineral de argila do tipo 1: 1 com uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica (ZHANG *et al.*, 2016).

O caulim vem sendo bastante utilizado ao longo dos anos devido a suas excelentes características, como, baixa temperatura de sinterização, baixa plasticidade, altas propriedades refratárias e desempenho hidrofílico. Como as partículas de caulim contêm Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , ele atua como auxiliar de sinterização para reduzir a temperatura de sinterização dos suportes cerâmicos finais uma vez que esses óxidos de metal podem reagir com Al_2O_3 e SiO_2 , aumentando a resistência à flexão em temperaturas de sinterização mais baixas. Os materiais a base de caulim são substâncias potenciais facilmente sinterizadas para aplicações de membrana cerâmica, são carregados negativamente portanto, inseri-los em membranas cerâmicas fornece uma força de repulsão de carga entre as membranas e os contaminantes em águas residuais uma vez que a maioria dos contaminantes na água são mais carregados negativamente (ZOU E FAN 2021).

De acordo com Sumário Mineral (2018), no ano de 2017, a produção mundial total de caulim foi de 36,6 milhões de toneladas (Mt), crescendo 4,3 % em relação ao ano de 2016, mantendo dessa forma, a liderança dos Estados Unidos com aproximadamente 5,5 Mt, seguido pela Alemanha (4,3 Mt). Na Tabela 3 está mostrada a produção mundial de caulim, onde o Brasil permaneceu na 8ª colocação, com 1,77 Mt.

Tabela 3 – Reserva e produção mundial de caulim.

Discriminação	Reservas 10 ⁶ (t)		Produção 10 ³ (t)	
	2016	2016 (r)	2017 (p)	%
Países				
Brasil	7.170 ¹	1.738	1.770	4,8%
Estados Unidos		5.170	5.500	15,0%
Índia		4.110	4.100	11,2%
Alemanha		4.300	4.300	11,7%
República Tcheca		3.450	3.500	9,6%
China		3.200	3.200	8,7%
Turquia	Abundantes	1.890	1.900	5,2%
Irã		791	790	2,2%
Ucrânia			1.800	4,9%
		1.820		
Reino Unido			1.000	2,7%
		1.010		
Espanha			250	0,7%
		330		
México			320	0,7%
		320		
Outros países			8.200	22,4%
		7.000		
TOTAL	-----	35.129	36.630	100%

Fonte: Sumário Mineral (2018).

¹ Reserva Lavrável (AMB-ANM/2017); (r) revisado apenas para o Brasil, estimado para os outros países; (p) dado preliminar.

Os Estados do Amazonas e Pará juntos possuem 98,4 % do total de reservas de caulim existentes no Brasil, que em 2017 totalizaram aproximadamente 7,2 bilhões de toneladas.

No Brasil, a produção de caulim beneficiado correspondeu a um total de 1,77 Mt, dos quais 90,6 % (1,6 Mt), estão representados pelo estado do Pará, em seguida vem São Paulo e Rio Grande do Sul, com 81,3 e 54,9 mil toneladas respectivamente.

No ano de 2017, O caulim beneficiado movimentou valores em torno de 772 milhões de reais em produção comercializada. Em relação a produção bruta do

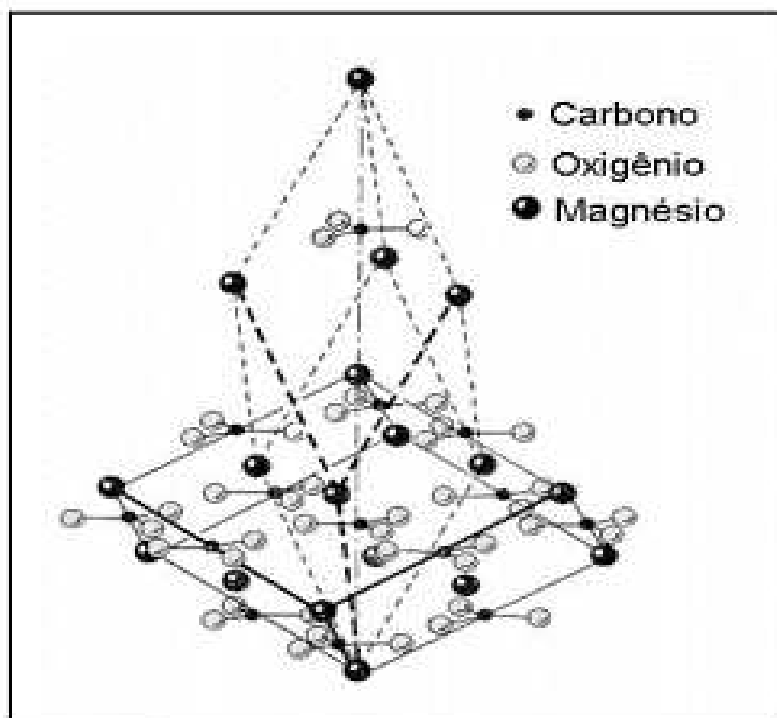
caulim, a quantidade total foi de 5,1 Mt, valor 20,1 % superior ao registrado em 2016, e movimentou 47,6 milhões de reais em produção comercializado. A produção interna total, somou 819 milhões de reais, valor que vem subindo nos últimos 5 anos e é 48 % superior ao registrado em 2013. A produção é alavancada pelos crescentes investimentos nos últimos anos, que alcançaram, em 2017, 114 milhões de reais, valor quase 14 vezes superior ao registrado em 2013. A Imerys Rio Capim Caulim, Cadam e Pará Pigmentos que estão localizadas no Pará, juntas produzem 89 % do caulim nacional, sendo dessa forma, as maiores produtoras de Caulim. Embora o estado do Amazonas possua as maiores reservas de caulim do país, não apresentam produção devido a restrições legais de lavra em reservas. A mão-de-obra utilizada na produção mineral vem diminuindo nos últimos anos, embora tenha ocorrido um acréscimo em 2017, registrando 1981 empregados no setor, valor 28,6 % superior em relação ao ano anterior. Destes, apenas 12 % são empregados com nível superior, a maioria (62 %) são operários de mina e usina (SUMÁRIO MINERAL, 2018).

4.8.3 Magnesita

De acordo com os autores (Palache *et al.*, 1963), a magnesita é um mineral pertencente à família dos carbonatos do grupo da calcita, possuindo como unidade aniônica fundamental da estrutura o grupo $(CO_3)^{2-}$. A ligação desta unidade com os elementos catiônicos é essencialmente iônica.

A magnesita é um material abundante, barato e ecologicamente correto. Existem diferentes tipos de magnesita, dentre elas estão, magnesita bruta, calcinada, caustica, eletrofundida, queimada a fundo (ou sinterizada), fundida, magnésio metálico, entre outros. A magnesita se decompõe termicamente durante o processo de sinterização em magnésia e dióxido de carbono, resultando na geração de porosidade em corpo cerâmico. Portanto, não é necessário adicionar agente porogênico para a formulação de materiais iniciais (MANNI *et al.*, 2020 e SILVA 2018).

Na Figura 6 é possível verificar as relações entre a célula unitária romboedral e a célula morfológica (clivagem). Pode-se observar também que, a altura da célula unitária é o dobro da altura da célula morfológica (REEDER, 1983).

Figura 6 – Estrutura da Magnesita.

Fonte: Kostov (1968).

Segundo o Sumário Mineral (2018), a magnesita é bastante utilizada em revestimentos refratários, na agropecuária é utilizada como corretivo, fertilizante e aditivo para rações, nas metalúrgicas em ligas de alumínio, na indústria química para a obtenção de compostos de magnésio e na construção civil, no cimento sorel e em placas substitutas do drywall, dentre outras aplicações.

A maior parte da atual produção mundial de magnesita provém da China, Rússia e Turquia, juntos estes quatro países responderam por cerca de 82 % da produção mundial deste insumo mineral no ano de 2017. Na Tabela 4 está mostrada a produção e as reservas mundiais conhecidas de magnesita (SUMÁRIO MINERAL, 2018).

Tabela 4 – Reserva e produção Mundial de Magnesita.

Discriminação	Reservas ¹ (10 ⁶ t)		Produção ² (10 ³)	
	2017 ^(p)	2016 ^(r)	2017 ^(p)	(%)
Países				
Brasil	200	758	837	3,14
China	1.000	18.600	18.000	67,5
Turquia	230	2.700	2.700	10,12
Rússia	2.300	1.300	1.300	4,87
Áustria	50	710	730	2,74
Eslováquia	120	560	570	2,14
Outros países	3.900	2.912	2.530	9,49
TOTAL	7800	27.540	26.667	100

Fonte: Sumário mineral (2018).

(1) reservas brasileiras lavráveis; (2) produção beneficiada; (3) Austrália, Coreia do Norte, Espanha, Grécia e Índia são players significativos, mas não constam da tabela por necessidade de concisão; (4) dados sobre o grupo “Outros países” foi calculado devido ao explicado na nota anterior e a substituição de dados do USGS sobre o Brasil pelos dados da ANM; (5) Fator de conversão de MgCO₃ para MgO: 47.8 %, (p) preliminar; (r) revisado.

Apesar de ocorrer em uma grande variedade de ambientes geológicos, apenas dois os principais tipos de depósitos de magnesita são explorados atualmente que são os tipos Kraubat e Veitsch (POHL, 1989).

De acordo com o autor (Garcia, 2005), os depósitos do tipo Veitsch possuem uma elevada quantidade de ferro, manganês da ordem de um décimo do seu teor em ferro, baixa alumina, e sílica e cal variáveis em função do conteúdo de quartzo, talco e dolomita. A textura é tipicamente granuloblástica, com cristais milimétricos a centimétricos grandes depósitos deste tipo ocorrem mundialmente, embora sejam relativamente escassos na América do Norte, na África e na Austrália continental. As maiores jazidas conhecidas encontram-se na Áustria, Espanha, Eslováquia, China, Coréia, Rússia e no Brasil.

Os depósitos do tipo Kraubat contém pequenas concentrações de cálcio e traços de ferro e manganês substituindo o magnésio. O baixo teor em ferro das magnesitas deste tipo é uma característica contrastante com relação às magnesitas do tipo Veitsch. As principais ocorrências deste tipo encontram-se na Grécia, Turquia, Austrália e Estados Unidos.

4.8.4 Óxido de Magnésio

O óxido de Magnésio (MgO), é um composto químico cuja estrutura corresponde à estrutura sal de rocha, formada pela interpenetração de duas redes cúbicas de face centrada, uma de ânions de oxigênio e outra de cátions de magnésio. (BARRY e GRANT, 2007). De acordo com os autores (Barry e Grant, 2007), o MgO ou Magnésia, se encontra na natureza na forma do mineral Periclásio, formado através da decomposição da Dolomita [CaMg (CO₃)₂]. Suas formas comerciais são o carbonato de magnésio ou Magnesita (MgCO₃) e o hidróxido [Mg(OH)₂], o MgO contém impurezas de silício, ferro, alumínio, manganês e cálcio, geralmente na forma de minerais tais como magnetita, mica, talco e quartzo, os quais são separados do mineral da Magnesita por processos físico-mecânicos, gerando o carbonato de magnésio ou Magnesita puros.

De acordo com Santos e Alves (2020), a forma mais utilizada para a produção de Óxido de Magnésio é a calcinação da magnesita, processo que gera, a cada 100 toneladas de Óxido, 109 toneladas de Dióxido de Carbono (CO₂), segundo a reação:



4.8.5 Resíduo de granito

Os granitos são rochas compostas por silicatos, quartzo e mica, que, comparado aos mármoreos possuem menor porosidade, resistência elevada e dureza (FERNANDES E MENDONÇA 2020, POZO-ANTONIO *et al.*, 2021).

Os resíduos do corte são obtidos na fase inicial do processamento do granito. Nesta fase, também é produzida uma lama abrasiva, com grande potencial para ser incorporada em materiais que necessitam maior estabilidade e resistência à abrasão (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Geralmente essa lama é depositada em terrenos próximos da indústria ou nos próprios terrenos desta, quando seca, se apresentam como um pó extremamente fino. classificado como resíduo classe IIIB – inerte e sem toxicidade pela ABNT NBR 10004/2004, sua disposição inadequada pode causar sérios prejuízos ao meio ambiente e a saúde humana e de animais (LIMA, 2010).

De acordo com o autor (Lima, 2011), alguns estudos visam a aplicação do rejeito de granito na fabricação de membranas cerâmicas, uma vez que membranas obtidas com esse material apresentam potencialidade de uso em processos de micro e ultrafiltração.

No ano de 2017, a produção mundial estimada de rochas ornamentais atingiu 152 Mt, a China foi responsável por cerca de 32,2 % e o Brasil com 6,1 % (Tabela 5). De acordo com dados do Anuário Mineral Brasileiro (AMB), as reservas recuperáveis são da ordem de 6 bilhões de m³ de rochas ornamentais no Brasil, não existindo estatísticas consolidadas sobre as reservas mundiais (SUMÁRIO MINERAL, 2018).

Tabela 5 – Produção Mundial de Rochas Ornamentais.

Discriminação	Produção (10 ³)			
	2015 ^(e)	2016 ^(e)	2017 ^(e)	(%)
Países				
Brasil ⁽¹⁾	9.500	9.300	9.200	6,10
China	45.000	46.000	49.000	32,20
Índia	21.000	23.500	24.500	16,10
Turquia	10.500	10.750	12.300	8,10
Irã	7.500	8.000	8.700	5,70
Itália	6.500	6.250	6.300	4,10
Espanha	4.750	5.000	4.900	3,2
Egito	4.500	5.250	5.300	3,50
Portugal	2.700	2.600	2.800	1,80
Outros Países^(e)	28.050	28.350	29.100	19,00
TOTAL	140.000	145.000	152.000	100

Fonte: Seminário Mineral (2018)

A produção brasileira estimada pela Abirochas (Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais), atingiu 9,2 Mt em 2017 (-3,2 % em relação a 2016 sendo que em 2013 atingiu o recorde de 10,5 Mt). Destaque para ES com 3,5 Mt e MG com 1,9 Mt. No Brasil existem cerca de 1500 frentes de produção ativas (com 18 Arranjos produtivos locais) e 1.200 variedades comerciais. A região Sudeste e Nordeste são responsáveis por cerca de 90 % da produção nacional.

4.9 CORANTES SINTÉTICOS

De acordo com os autores (Saufi et al., 2020), os corantes são compostos orgânicos sintéticos ou naturais utilizados em diversas áreas, como têxtil, plástico,

automotivo, pedras preciosas, indústrias cosméticas, de papel, farmacêuticas e alimentícias.

Os corantes têxteis são substâncias orgânicas que absorvem a radiação luminosa na faixa do espectro visível e, em seguida, refletem ou dispersam essas radiações que, por sua vez, causam a morte do material de forma sustentável (SHARMA *et al.*, 2021).

A maioria dos corantes usados nas indústrias têxteis são estáveis a luz ultravioleta e não biodegradável. Eles também são resistentes a digestão aeróbia, tornando esses corantes para a água a longo prazo. Para reduzir o risco de poluição ambiental, é necessário tratar os efluentes antes de despejá-los em cursos de água (BOUAZIZI *et al.*, 2017).

Os corantes se tornaram poluentes ambientais industriais durante sua síntese e, posteriormente, durante o tingimento de fibras. As indústrias têxteis enfrentam um desafio no campo da qualidade e produtividade devido à globalização do mercado mundial (PEREIRA E ALVES 2012).

Os corantes são classificados com base em sua solubilidade em água, como corante solúvel, ácido ou um corante aniônico, um corante básico ou catiônico, um corante reativo e um corante direto. Ou corante insolúvel, como enxofre, disperso, cuba e pigmentos (BERRADI *et al.*, 2019). Em alguns casos, com base na solubilidade, os corantes são classificados de outra forma. Por exemplo, ácido, básico, direto, mordente e reativo os corantes são considerados corantes solúveis. Considerando azo, dispersa, sulfônicos, solvente e cuba (RAUF E ASHRAF, 2012; BERRADI 2019). Normalmente, corantes catiônicos (todos os corantes básicos), aniônicos e não iônicos são usados na indústria têxtil dependendo de sua dissolução de carga de partícula em soluções aquosas (SAMSAMI *et al.*, 2020).

Os corantes reativos são um grupo substancial de compostos usados na indústria têxtil. Eles são amplamente utilizados no tingimento de algodão, linho, lã e seda, também amplamente aplicados devido à sua velocidade de ligação das fibras. Porém, essas substâncias são altamente solúveis em água, 10–20% permanecem no efluente durante a produção e cerca de 50% são perdidos durante o tingimento das fibras celulósicas (SANTOS *et al.*, 2020).

Os corantes diretos caracterizam-se como sendo compostos solúveis em águas capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. A

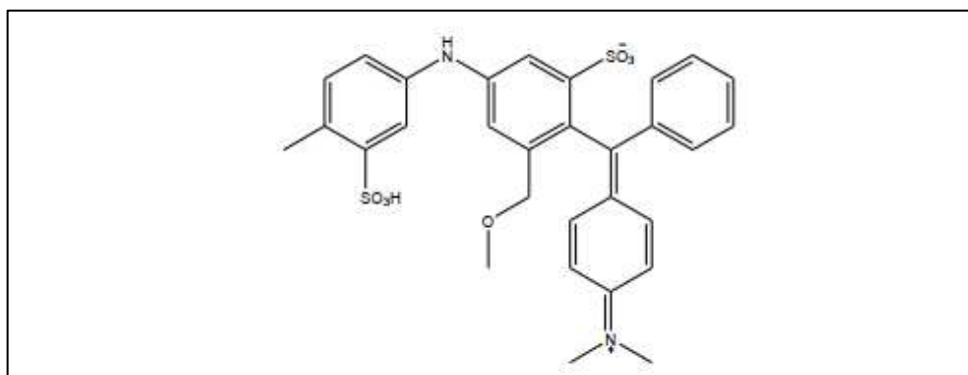
afinidade do corante aumenta através do uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (díazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. (GUARATINI E ZANONI, 2000).

Corantes Azo: De acordo com os autores (Sharma *et al.*, 2021), os corantes do grupo azo são os corantes mais importantes e mais utilizados no setor têxtil. Esses corantes apresentam em sua estrutura um anel naftaleno ligado a um segundo anel de benzeno por uma ligação azo (N=N). Os corantes pertencentes a esse grupo são subdivididos em monoazo, díazo, b-naftol, azo toners, benzoimidazol, díazo de condensação, azo complexado com metais e isoindolinona/isoindolina.

Corantes básicos: Possuem um grupo amino ou nitrogênio que são protonáveis, sendo assim também conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. São, essencialmente, hidrocloreto ou sais de bases orgânicas usados no tingimento de fibras acrílicas (CARNEIRO E ZANONI, 2016).

Corantes ácidos: De acordo com Guarantini e Zanoni (2000), os corantes ácidos possuem em sua estrutura grupos sulfônicos. Também conhecidos como corantes aniônicos, são sais de sódio, que, em alguns casos, também podem conter ácidos carboxílicos. São usados no tingimento de fibras protéicas e poliamídicas.

Figura 7 – Corante ácido violeta.



Fonte: Guarantini e Zanoni (2000).

Corantes sulfurosos: a característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolvem-se numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio, que atua como agente redutor. São usados no tingimento de fibras celulósicas (ROSA *et al.*, 2010).

Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água, porém durante o processo de tintura são reduzidos com ditonito em solução alcalina, sendo convertido em composto solúvel. Possuem afinidade para a celulose e são absorvidos pela fibra, sendo posteriormente oxidados, na presença de ar, a um pigmento insolúvel no interior da fibra (CARNEIRO E ZANONI, 2016)

Entre vários corantes, o violeta cristal (CV) é um corante bem conhecido e vem sendo utilizado para várias finalidades, como, agente dermatológico, uso veterinário, tingimento têxtil e impressão em papel.

4.10 MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO

Vários autores prepararam membranas cerâmicas de baixo custo. Pode-se destacar alguns trabalhos, tais como:

Os autores (Nandi et al., 2007) prepararam membranas mesoporosas de baixo custo utilizando formulações subsequentes a base de caulim e outros materiais de baixo custo como, quartzo, carbonato de sódio, carbonato de cálcio, ácido bórico e metassilicato de sódio. A influência da temperatura de sinterização das membranas foi estudada e a faixa temperatura de sinterização utilizada foi entre 850 – 1000 °C. As membranas foram caracterizadas por DRX, porosidade e resistência mecânica. Os resultados indicaram com o aumento da temperatura de 850 a 1000 °C ocasionou um aumento do tamanho médio de poros de 550 nm para 810 nm, a porosidade foi reduzida de 42 para 33 % e a resistência mecânica aumentou de 3 para 8 Mpa.

Os autores (Mittal et al., 2011) produziram membranas compósitas cerâmica-polimérica hidrofílica de baixo custo para tratamento de águas residuais oleosas. Os materiais utilizados foram argila, caulim e uma pequena quantidade de materiais de ligação. O suporte foi preparado por moldagem e a membrana compósita foi preparada por imersão em solução de acetato de celulose (CA) a 10 % em acetona (p/v). A temperatura de sinterização utilizada foi de 1000 °C. Os resultados obtidos foram resistência mecânica de 6,1 MPa, tamanho médio dos poros de 28 nm e porosidade com valor de 0,56 %. O valor obtido da rejeição do óleo foi de 93 %.

Foi realizado um estudo sobre a preparação de membranas cerâmicas de baixo custo na forma tubular a partir de caulim e calcita usando o método de extrusão (Boudaira et al., 2016) . A temperatura de sinterização utilizada foi de 1150 °C. Os

resultados obtidos foram tamanho médio de poro de 4 μm , porosidade em torno de 50,50 % e resistência à tração de 28 Mpa.

De acordo com os autores (Shweta et al., 2017) foi realizado um estudo sobre a produção de membrana cerâmica de baixo custo preparado a partir de argila, caulim e uma pequena quantidade de materiais de ligação. O método utilizado foi compactação a seco, e as membranas foram obtidas em forma de disco com dimensões de 45 mm \times 3 mm. A temperatura de sinterização utilizada foi entre 900 - 1000°C. Os resultados obtidos foram tamanho médio dos poros de 4 μm e porosidade de 35,00 % e o valor da remoção foi entre 97 - 100 %.

Os autores (Lorente-Ayza et al., 2017) desenvolveram membranas cerâmicas de baixo custo para tratamento de efluentes em biorreatores de membrana (MBRs) e/ou tratamentos terciários. As membranas foram preparadas por procedimentos diferentes, prensagem uniaxial e extrusão, com e sem adição de amido para geração de poros. As temperaturas de sinterização das membranas variaram entre 1060 - 1160 ° C e os tempos de sinterização entre 6 - 120 min.

Foi realizado um estudo sobre preparação de membranas cerâmicas de baixo custo utilizando a dolomita, o caulim e cinzas volantes em diferentes composições (Malik et al., 2020). As membranas foram sinterizadas entre 800 - 1000 °C. Os resultados obtidos foram tamanhos médio dos poros de 0,62 μm e porosidade igual a 46,3 %. Os valores de rejeição foram entre 97,4 – 98,8 %.

Os autores (Belgada et al., 2021) produziram membranas cerâmicas de baixo custo utilizando fosfato natural marroquino via prensagem a seco. As membranas foram sinterizadas entre 900 - 1100 °C. Os resultados obtidos foram tamanhos médios de poro de 0,26 μm e porosidade de 25,6 %. O desempenho da membrana otimizada foi avaliado no pré-tratamento de água do mar bruta para dessalinização. Foram realizadas medidas em termos de carbono orgânico total (TOC) e turbidez, e os resultados obtidos foram reduções de 73 % de carbono orgânico total e 98 % de turbidez, respectivamente.

De acordo com o levantamento bibliográfico é possível verificar a importância na síntese de membranas cerâmicas de baixo custo, assim como, buscar a inovação, variando os parâmetros necessários para otimização do processo de preparação de membranas cerâmicas.

4.11 TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS

Diversos autores estudaram o tratamento de efluentes da indústria têxtil utilizando membranas de baixo custo, que serão descritas a seguir.

Os autores (Manni *et al.*, 2020), prepararam membranas cerâmicas low cost de microfiltração utilizando 90 % de magnesita e 10% de argila. A massa foi moldada pela aplicação de 795 bar durante 15 minutos utilizando uma prensa hidráulica. A temperatura de sinterização variou entre 900 - 1200 °C. Como resultado, a membrana obtida a 1100 °C apresentou resistência mecânica de 6,1 MPa, tamanho médio dos poros de 1,12 µm e porosidade igual a 48,15 % com rejeição de 99,9 %.

Segundo os autores (Oun *et al.*, 2017) as membranas cerâmicas de ultrafiltração utilizando suporte tubular com proporção de 75 % de alumina e 25 % de argila caulinitica foram produzidas, em seguida foi revestida por uma camada de titânia de espessura micrométrica. A temperatura de sinterização utilizada foi de 1350 °C. Os resultados obtidos foram porosidade de 48 %, tamanho do diâmetro médio dos poros de 0,75 µm e um valor de rejeição de 99 %.

Conforme os autores (Elomari *et al.*, 2020), as membranas cerâmicas de baixo custo foram preparadas a base de argila marroquina e zircônia. O suporte cerâmico foi preparado utilizando 90 % de argila e 10 % de amido de milho via método de prensagem a seco uniaxial e foi sinterizado a 950 °C. Esse suporte foi revestido por uma camada de oxalato de zircônia usando a técnica de revestimento por imersão e, em seguida, sinterizado à temperatura de 600 °C. Os resultados obtidos foram permeabilidade de 36 L/h.m².bar¹, porosidade 35,8 %, diâmetro médio dos poros 1,95 µm e resistência mecânica de 14 Mpa. o desempenho da membrana preparada foi avaliado pela filtração do corante ácido laranja 74 e o valor da rejeição do corante foi de 98 % na faixa de 1 a 3 bar.

Os autores (Saja *et al.*, 2020) produziram membranas cerâmicas de baixo custo a base de argila bentonítica depositada sob um suporte cerâmico de perlita sinterizado a 500 °C. A membrana com espessura de 6 µm, tamanho de poro de 13 nm e permeabilidade de 30 L/h.m². O desempenho da membrana cerâmica foi avaliado por filtração tangencial de soluções de vermelho direto 80 e Rodamina B sob pressão de

4 bar. Os resultados de rejeição foram 97,0 e 80,1 % para os corantes vermelho direto 80 e rodamina B respectivamente.

Os autores (Elomari *et al.*, 2020) desenvolveram membranas cerâmicas de microfiltração de baixo custo utilizando como matérias-primas argila marroquina e amido de milho (0 - 20% em peso). As membranas foram preparadas por prensagem a seco uniaxial e sinterizadas a 950 °C. Os resultados obtidos foram porosidade 35,8 % e resistência mecânica de 14 Mpa. o desempenho da membrana preparada foi avaliado no tratamento de águas residuais da indústria têxtil. Os resultados da filtração mostraram que a retenção de turbidez diminuiu com o aumento do teor de amido de milho e todos os valores de retenção de turbidez foram maiores que 80 %.

Os autores (Silva *et al.*, 2014) produziram membranas cerâmicas de baixo custo tendo como materiais de partida argila ball clay (44 %) e caulim (56 %). As membranas foram moldadas numa extrusora a vácuo com diâmetro interno de 7,2 mm e espessura de 1,5 mm e sinterizadas a 1000 °C. Os resultados obtidos foram porosidade de 39 %, diâmetro médio de poros de 0,164 µm. O desempenho da membrana foi avaliado no tratamento de águas residuais da indústria têxtil e apresentou remoção de 100 %.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

5 MATERIAIS E MÉTODOS

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), Paraíba, Brasil.

5.1 MATERIAIS

A argila chocobofoe foi proveniente da empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista, estado da Paraíba.

O concentrado de magnesita foi fornecido pela empresa RHI Magnesita, situada no município de Brumado, estado da Bahia.

O resíduo de granito foi cedido pela Marmoraria São José, situada na cidade de Campina Grande, estado da Paraíba.

O caulim utilizado, foi proveniente da região de Caiçara, estado do Rio Grande do Norte.

Os corantes utilizados foram o Azul de Metileno e o Azul Reativo bifuncional (BF-5G) ambos da TEXPAL Química. Nas Tabelas 6 e 7 constam as características gerais dos corantes utilizados.

Tabela 6 – Características gerais do corante Azul de Metileno.

Características do Corante	
N° CAS	61-73-4
Fórmula química	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI
Absorbância – λ máx.	664 nm
Classe química	Catiônico
Solubilidade	Solúvel em água

Fonte: Própria (2022).

Tabela 7 – Características gerais do corante Azul Reativo BF-5G.

Características do Corante	
N° CAS	61951-74-4
Fórmula química	$C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$
Absorbância – λ máx.	620 nm
Classe química	Aniônico
Grupo cromóforo	Azo -N=N-; reativo vinilsulfona
pH Solução	6,0 – 9,0
Solubilidade	100 g/L (100 °C)

Fonte: Própria (2022)

Reagentes:

- ✓ Água destilada
- ✓ Óleo mineral
- ✓ Argila chocobofo
- ✓ Concentrado de magnesita
- ✓ Caulim
- ✓ Resíduo de granito

Equipamentos / Instrumentos

- ✓ Vidrarias/equipamentos/materiais auxiliares:
- ✓ Becker (1000, 100 e 50 ml)
- ✓ Pisseta
- ✓ Peneira (malha 150)
- ✓ Espátula
- ✓ Balança
- ✓ Peneira plástica
- ✓ Estufa (Ethik technology 400-TD)
- ✓ Mufla (Quimis 318 M)
- ✓ Almofariz e pistilo
- ✓ Moinho de bolas (Quimis Q 298)
- ✓ Molde de aço inoxidável
- ✓ Prensa mecânica (Bovenau P15200)

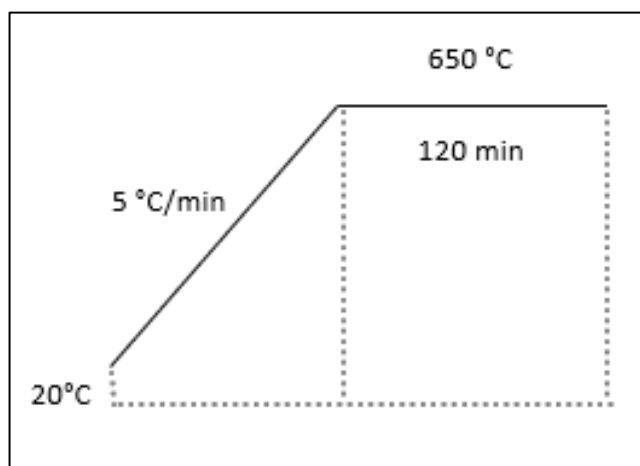
5.2 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA CERÂMICA DE BAIXO CUSTO

Foram utilizados argila chocobofe, concentrado de magnesita, resíduo de granito e caulim em diferentes proporções. Após as misturas os referidos materiais foram colocados num moinho de bolas durante 2 horas para homogeneização. Após esse tempo, as bolas cerâmicas foram lavadas com água destilada para retirada dos materiais, e submetidos ao processo de secagem em estufa a 100 °C até total remoção da água. A etapa subsequente foi a maceração e o peneiramento (ABNT# 150). Então, foram pesadas 3,5 gramas desta massa e colocada num molde de aço inoxidável para etapa seguinte que é a prensagem uniaxial a seco. As condições utilizadas na prensa mecânica estão apresentadas na Tabela 2. As membranas cerâmicas planas em forma de disco foram produzidas, com 22 mm de diâmetro e 4 mm de espessura.

5.2.1 Processo de secagem e sinterização

As membranas cerâmicas planas em forma de disco foram submetidas ao processo de secagem em estufa durante 24 horas com temperatura de 100 °C. Após a secagem, as referidas membranas foram conduzidas a sinterização em forno mufla com temperatura de 650 °C sob uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ durante 2 horas. A rampa de aquecimento está apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Rampa de aquecimento utilizada na sinterização das membranas.



Fonte: Própria (2021).

O diagrama de preparação das membranas cerâmicas é mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Diagrama de preparação das membranas cerâmicas de baixo custo.



Fonte: Própria (2021).

Na Tabela 8 estão apresentadas as diferentes composições, nas quais as membranas cerâmicas de baixo custo a base de concentrado de magnesita foram preparadas.

Tabela 8 – Composições das membranas cerâmicas de baixo custo.

Matéria Prima (%)	Membrana A	Membrana E2	Membrana E3	Membrana E4
Argila chocobofo	50	50	60	65
Caulim	25	-	-	5
Concentrado de magnesita	25	25	20	20
Rejeito de granito	-	25	20	-
Amido	-	-	-	10

Fonte: Própria (2022).

Nas Tabelas 9, 10, 11 e 12 estão apresentadas as condições de prensagem. Para determinar as melhores condições para os materiais, as variáveis estudadas foram o tempo de prensagem e a pressão de prensagem.

Tabela 9 – Condições de moldagem das membranas cerâmicas de baixo custo grupo A.

Matéria Prima (%)	Membrana A1	Membrana A3	Membrana A4	Membrana A5	Membrana A6
Tempo de moldagem (s)	900	60	45	30	120
Pressão de moldagem (t)	5	5	5	5	5

Fonte: Própria (2022).

Como as membranas que apresentaram melhores resultados foram as prensadas durante 60 segundos, para as membranas do grupo A, no grupo E, fixamos o mesmo tempo para as demais membranas.

Tabela 10 – Condições de moldagem das membranas cerâmicas de baixo custo grupo E2.

Matéria Prima (%)	Membrana E2.1	Membrana E2.2	Membrana E2.5
Tempo de moldagem (s)	60	60	60
Pressão de moldagem (t)	1	2	5

Fonte: Própria (2022).

Tabela 11 – Condições de moldagem das membranas cerâmicas de baixo custo grupo E3.

Matéria Prima (%)	Membrana E3.1	Membrana E3.2	Membrana E3.5
Tempo de moldagem (s)	60	60	60
Pressão de moldagem (t)	1	2	5

Fonte: Própria (2022).

Tabela 12 – Condições de moldagem das membranas cerâmicas de baixo custo E4.

Matéria Prima (%)	Membrana E4
Tempo de moldagem (s)	60
Pressão de moldagem (t)	1

Fonte: Própria (2022)

5.3 CARACTERIZAÇÃO

5.3.1 Difratometria de raios x (DRX)

Neste trabalho foi usado o método de medição 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 0,0 20 (2θ) e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de 2 ° (2θ) /min, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50 °.

5.3.2 Determinação da Porosidade Aparente

A determinação da porosidade aparente foi determinada pelo método de imersão, que é baseado no princípio de Arquimedes, utilizando água como fluido, conforme ASTM C 20 (2000). A determinação foi realizada com o auxílio de uma balança analítica.

O ensaio foi realizado utilizando réplicas para cada formulação. Após a obtenção da massa seca, imersa e úmida, dos corpos cerâmicos, foi possível calcular a porosidade aparente utilizando a Equação 1 abaixo.

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: M_u = massa úmida; M_s = massa seca; M_i = massa imersa

5.3.3 Resistência mecânica

A resistência mecânica da membrana cerâmica foi de acordo com a norma técnica ASTM C158 numa máquina de teste universal (Instron 1000 KN EMIC). O teste de compressão foi utilizado para avaliar a resistência à tração do suporte cerâmico.

5.3.4 Análises Térmicas

As curvas termogravimétricas (TG), e térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um equipamento modelo DTG-60H da marca Shimadzu em atmosfera de ar, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e temperatura máxima de 1000 °C.

5.3.5 Microscopia Eletrônica de varredura

A análise da Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada para avaliação da morfologia e tamanho de cristais utilizando o microscópio ZEISS EVO MA10 e metalização com ouro. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.

O procedimento de preparação dos materiais para análise de pó consistiu na deposição de uma pequena quantidade do sólido fixada no porta amostra e dispersa com cetona P.A. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro (metalização) para melhorar a condução da amostra.

5.3.6 Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva

Nesta análise foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu.

5.3.7 Análises por espectrofotometria UV-VIS

A concentração final dos corantes reativos presentes nos efluentes foram medidas no espectrofotômetro UV-VIS 1600 da Pró-Análise, com o comprimento de onda 620 nm, para o corante reativo azul e 664 nm para o corante azul de metileno. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

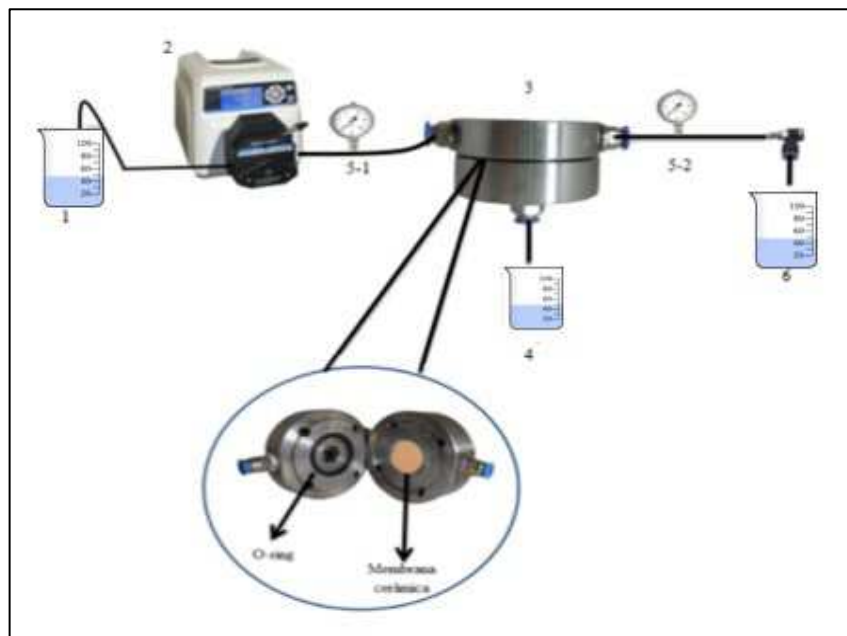
5.3.8 Preparo das soluções sintéticas dos corantes

Os ensaios partiram de uma solução de 1000 mg/L dos corantes, a partir da qual foram realizadas diluições, cuja absorbâncias foram analisadas em um aparelho espectrofotométrico para obtenção da curva de calibração.

5.3.9 Medidas de fluxo de água pura

A Figura 10 apresenta o sistema utilizado para medições de fluxo de água pura através das membranas cerâmicas em função do tempo. Um módulo de aço inoxidável foi usado nos experimentos. A área efetiva da membrana no módulo foi de $3,79 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Os experimentos foram realizados a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 10 – Sistema utilizado para medições de fluxo.



Fonte: Própria (2021)

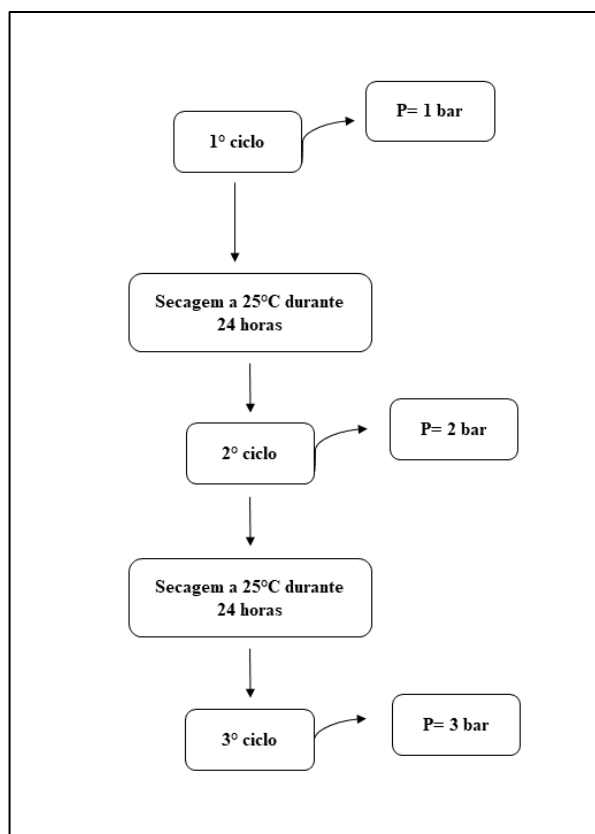
O sistema é constituído por um tanque de alimentação (Becker de 500ml) (1), uma bomba peristáltica- Cole Parmer (bomba de alimentação) (2), dois manômetros (5-1 e 5-2), um módulo de aço inoxidável (3), reservatório para o permeado (becker 500 ml) (4).

5.3.10 Influência da pressão através das membranas cerâmicas

A solução utilizada nos experimentos foi o solvente puro (água destilada). Os testes foram conduzidos em três pressões diferentes (1, 2 e 3 bar). O permeado foi recolhido a cada 10 minutos e o tempo total do processo foi de 60 minutos.

Na Figura 11 está apresentado o diagrama para as medidas de fluxo de água com diferentes pressões.

Figura 11 – Diagrama para as medidas de fluxo de água com diferentes pressões.



Fonte: Própria (2021).

5.4 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO

Primeiramente as membranas obtidas foram analisadas quanto a permeabilidade a água, a partir da avaliação do fluxo num sistema em escala de laboratório. Em seguida, ocorreu a avaliação das membranas cerâmicas quanto ao fluxo e rejeição dos corantes (azul de metileno ou azul reativo), por meio da filtração em escoamento tangencial como mostrado no item 4.4.2.

O fluxo de permeado de cada membrana foi calculado utilizando a Equação 2. Através do volume coletado, do tempo da coleta e da área útil da membrana cerâmica.

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: J = Fluxo de água ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); V = Volume do permeado (m^3); A = Área da membrana (m^2); Δt = Tempo de permeação (horas).

A eficiência das membranas será avaliada através do cálculo da rejeição utilizando a Equação 3.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que: C_f = Concentração do corante na alimentação; C_p = Concentração do corante no permeado.

5.4.1 Reciclabilidade

Para verificar a capacidade de reutilização da membrana cerâmica de baixo custo, foram realizados vários ciclos. A rejeição do corante utilizando a membrana de baixo custo foi avaliada por filtração tangencial da solução de corante azul de metileno ou azul reativo com uma concentração inicial da solução de 50 mg/L com 6 pontos a cada ciclo de 60 minutos. As condições experimentais foram: Pressão de 2 bar e temperatura de 25 °C, 15 ciclos subsequentes.

5.4.2 Estimativa de custos

A estimativa de custos foi realizada baseado na metodologia utilizada pelos autores (Suresh et al., 2016 e Liang et al., 2021), onde avaliou-se os custos dos parâmetros associados as matérias-primas, energia e equipamentos.

5.4.3 Monitoramento tecnológico

O método de monitoramento tecnológico realizado neste estudo utiliza informações oriundas dos documentos de patentes, utilizando como principal ferramenta de busca a plataforma Questel Orbit®.

A metodologia de pesquisa, utilizada com o objetivo de mapear patentes no contexto da produção de membranas cerâmicas, consistiu em busca com resíduos industriais empregando palavras-chave e/ou classificação internacional de patentes (International Patent Classification – IPC) como entrada para a ferramenta Questel Orbit®. Inicialmente, buscou-se como palavras-chave “membranas”, “cerâmicas”, “resíduos industriais” nos campos título, resumo e palavras-chave, de forma a obter o maior número possível de documentos entre 1998 e maio de 2018. Após a análise de 45965 documentos considerados como relevantes para o estudo, foram analisados

com mais detalhada no total: 39,2% patentes concedidas e 16,7 % patentes solicitadas. A leitura dos documentos de patentes selecionadas foi realizada com o intuito de extração de informações em três níveis diferentes, a saber: Macro, Meso e Micro.

A análise no nível Macro consiste em extrair as informações dos documentos de acordo com a série histórica de depósitos/publicações, a distribuição por países, por universidades, centros de pesquisa e empresas ligadas ao conhecimento científico e desenvolvimento da tecnologia, parcerias (internacionais e com empresas).

Na análise nível Meso, os documentos são categorizados de acordo com os aspectos mais relevantes em torno do tema estudado, considerando a seguinte taxonomia: a) Processo: são identificados nos documentos métodos e processos para desenvolvimento e obtenção de tecnologias relacionadas ao tema principal; b) Matéria-prima: são identificados nos documentos os principais compostos utilizados para obtenção dos processos; c) Equipamento: são verificados os equipamentos utilizados nos processos de acordo com cada processo; d) Análise de caracterização: são observadas as técnicas que caracterizam os métodos como de preparação de membranas cerâmicas relacionando o melhor custo/benefício do respectivo processo.

Por fim, tem-se a análise nível Micro na qual são identificadas as particularidades e detalhamentos de cada taxonomia da análise Meso. É importante ressaltar que um mesmo documento pode estar incluído em mais de uma taxonomia

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

6 RESULTADOS

A caracterização química e mineralógica de resíduos é um instrumento importante e fundamental, pois é possível ter uma nova visão de resíduos industriais; que deixam de ser sinônimo de periculosidade à saúde humana e ao meio ambiente e passam a ser sinônimo de matéria-prima. Vistos como matéria-prima, os resíduos trazem vantagens para o meio ambiente, pois os recursos naturais são escassos e já dão sinais de exaustão e vantagem para a indústria geradora, que pode recuperá-los ou comercializá-los.

6.1 MATÉRIAS-PRIMA

6.1.1 Matriz

6.1.1.1 Argila Chocobofe

A composição química da Argila Chocobofe é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição química da Argila chocobofe

Composição Química	%
SiO₂	71,79
Al₂O₃	14,25
Fe₂O₃	8,23
CaO	1,05
MgO	2,18

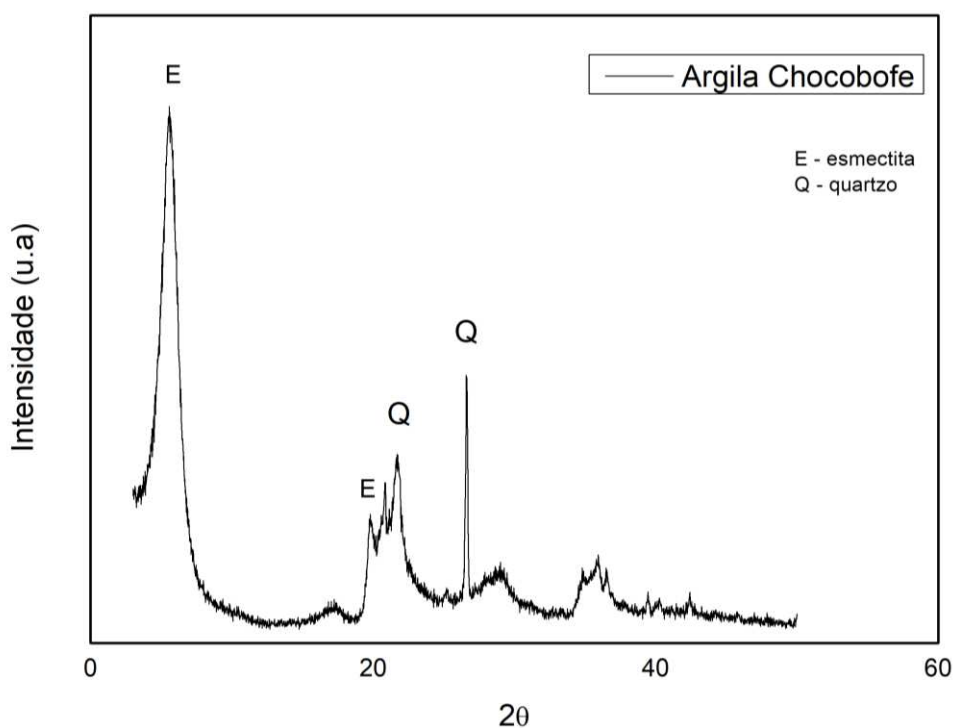
Fonte: Própria (2021).

A análise de composição química da argila Chocobofe indica a presença de óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) como principais constituintes dos minerais da argila, totalizando percentagem acima de 84%, além da presença dos óxidos de ferro (Fe₂O₃), potássio (K₂O), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. A presença do Al₂O₃ em quantidade significativa nas amostras (14,25%) resulta, na sua maior parte, do Al que está combinado na estrutura como cátion trocável, derivado dos minerais argilosos presentes nas amostras (SOUZA SANTOS, 1989). De acordo com a análise da

composição química a argila pode ser classificada como uma bentonita policatiônica, devido à presença dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} que são relevantes para o processo de adsorção. Esse tipo de argila é frequentemente a mais encontrada no Brasil (VIEIRA et al., 2010).

O difratograma da argila chocobofo é mostrado na Figura 12. O espaçamento interplanar $d_{(001)}$ - 15,61 Å correspondendo às reflexões 001 da esmectita. Outras reflexões são observadas que correspondem ao quartzo. As linhas cristalinas notáveis no padrão de difração da argila chocobofo são idênticas àsquelas registradas no arquivo de dados de raios-X [S-Smectite (JCPDS 00-013-0135), Q-Quartz (JCPDS 01-078-2315)] para a fase identificação.

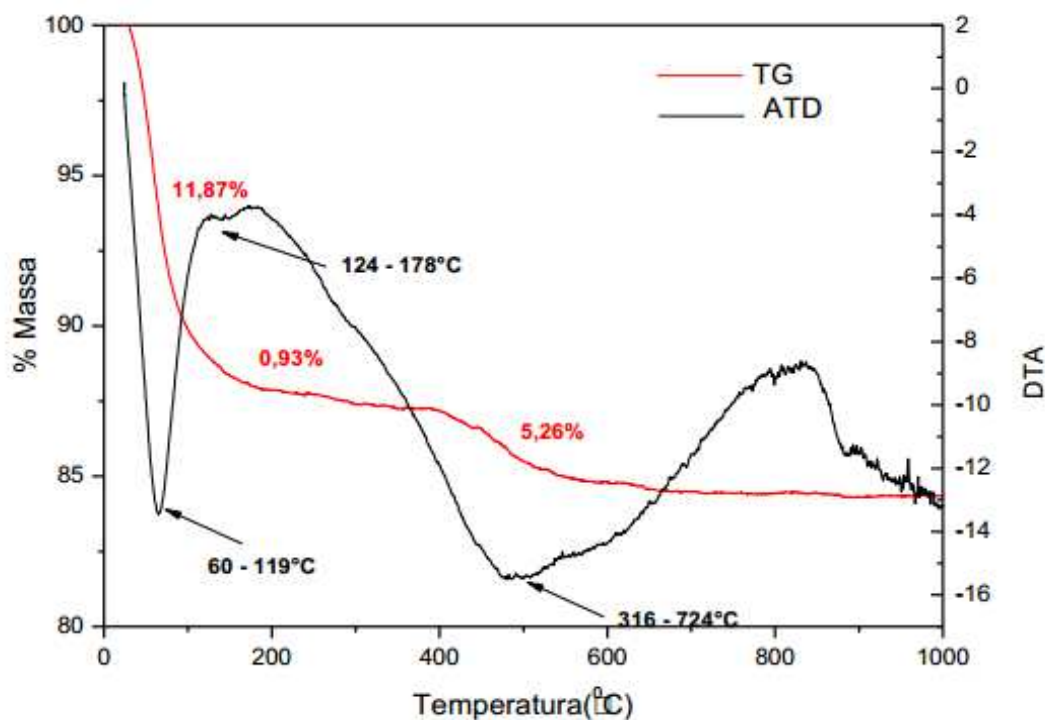
Figura 12 – Difratograma de raios X da argila chocobofo.



Fonte: Própria (2021).

Na Figura 13 são mostradas as curvas TG e DTA da argila chocobofo.

Figura 13 – Curvas termo analíticas da argila chocobofo.



Fonte: Própria (2021).

Observando a curva termogravimétrica da argila chocobofo (Figura 13), constata-se 3 estágios de perdas de massa. No primeiro estágio, é possível observar uma perda de massa de 11,87 % correspondente a faixa de temperatura entre 124-178 °C que está associada à perda de água livre.

Pela curva termodiferencial pode-se verificar o caráter endotérmico dessas perdas que ocorre entre 60 e 119°C; percebe-se também uma perda de massa de 0,93 entre 124 e 178°C, provavelmente devido à perda de matéria orgânica presente nas argilas. No segundo estágio, outra perda de massa da ordem de 5,26 % é observada entre 316 e 724°C devido à perda de hidroxila estrutural do argilomineral (STAGNARO et al., 2015; CAGLAR et al., 2009), com um pico acentuado em aproximadamente 500 °C. Quando a argila esmectita apresenta uma banda endotérmica nesta temperatura (500°C) é devido a alta quantidade de ferro presente na mesma (SOUZA SANTOS 1992). Analisando os resultados da argila foi possível observar termogramas bastante semelhantes com perfil de curva característico de argilas contendo argilominerais do grupo da esmectita. A perda total de massa foi de 15,23 % para a argila chocobofo.

6.1.2 Precursores inorgânicos

6.1.2.1 Concentrado de Magnesita

A composição química do concentrado de magnesita é apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 – Composição química do concentrado de magnesita.

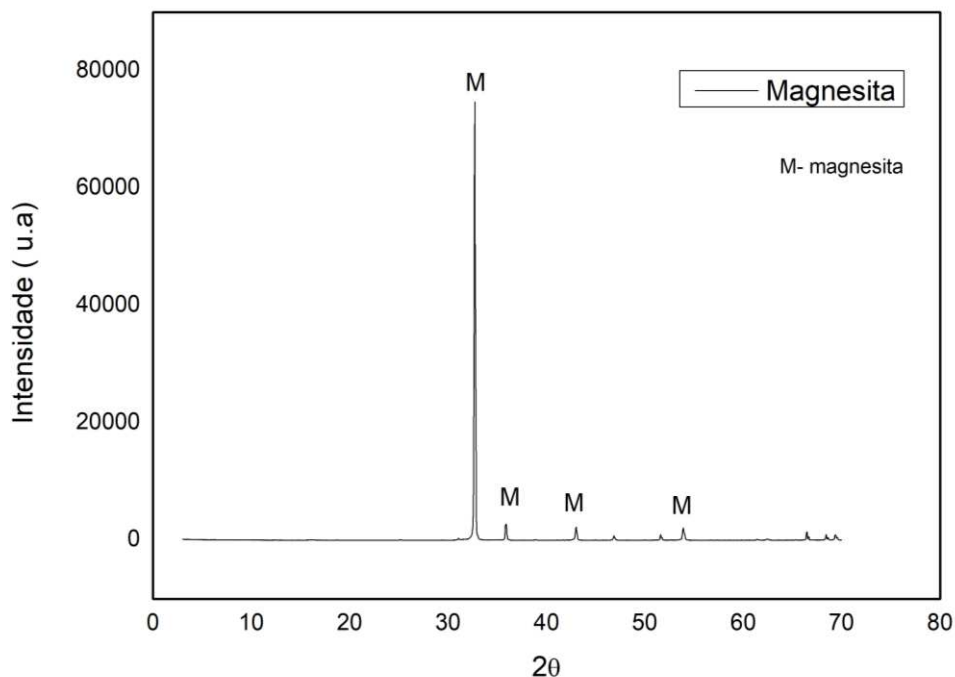
Composição Química	% mássica
MgO	98,32
Fe ₂ O ₃	0,38
Al ₂ O ₃	0,06
SiO ₂	0,26
MnO	0,1
CaO	0,88

Fonte: Própria (2021)

A partir dos resultados obtidos por FRX, pode ser visto claramente que ao concentrado de magnesita é composto principalmente de MgO e pequenas quantidades de outros óxidos como Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, MnO e CaO, que são inferiores a 2 %. Estes resultados se assemelham com os valores encontrados na literatura (GARCIA *et al.*, 2008).

Na Figura 14 está apresentado o difratograma de raios X do concentrado de magnesita.

Figura 14 – Difratoograma de raios X do concentrado de magnesita.

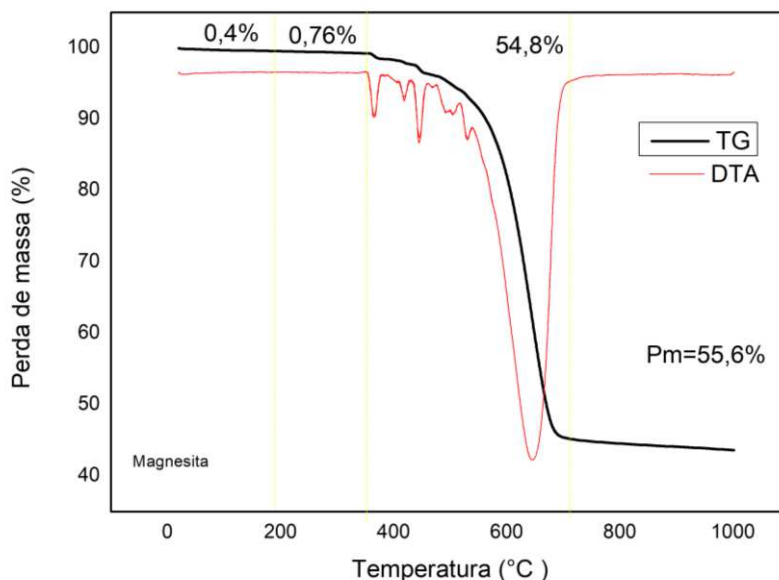


Fonte: Própria (2021).

A partir do difratograma do produto (Figura 14), pode ser observado que os picos de difração do produto correspondem ao óxido de magnésio (MgO, JCPDS 00-045-0946), e nenhuma outra impureza é detectada, indicando que o produto obtido é MgO, ou seja, o concentrado de magnesita usado neste trabalho apresenta um alto grau de pureza.

Na Figura 15 estão apresentadas as curvas TG e DTA do concentrado de magnesita.

Figura 15 – Curvas termo analíticas do concentrado de magnesita.



Fonte: Própria (2021).

Observando a curva termodiferencial do concentrado de magnesita é possível verificar que, a primeira perda de massa de 0,5 % em peso correspondeu à faixa de temperatura de 30 a 200 °C é devido à eliminação da água livre e absorvida. A principal perda de massa de 54,8 % observada entre 345 e 705 °C é resultante da decomposição do carbonato de magnésio. Esse fato pode ser confirmado pelo pico endotérmico (646 °C) na curva DTA.

6.1.2.2 Resíduo de Granito

A composição química do resíduo do granito é apresentada na Tabela 15.

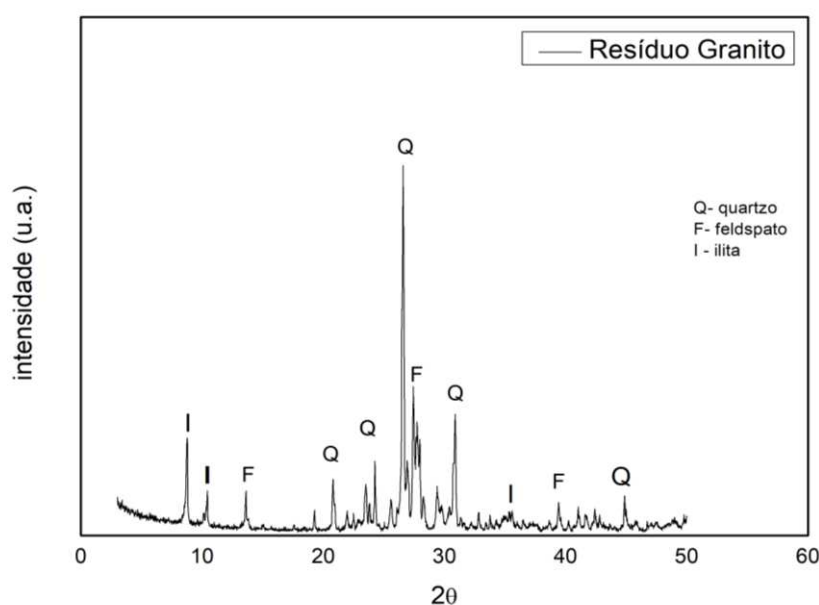
Tabela 15 – Composição química do resíduo de granito.

Composição Química	% mássica
SiO ₂	46,13
CaO	24,85
Fe ₂ O ₃	16,94
K ₂ O	8,32
TiO ₂	2,02
SO ₃	0,90
ZrO ₂	0,37
MnO	0,22
SrO	0,10

Fonte: Própria (2021)

Pode ser visto claramente que o resíduo de granito é composto principalmente de SiO₂, CaO e Fe₂O₃. Foi possível observar ainda teores significativos de K₂O (8,32 %) e TiO₂ (2,02 %). A sílica é derivada principalmente do quartzo presente na rocha granítica, o óxido de potássio é decorrente do feldspato (MENEZES et al., 2007).

O difratograma do resíduo de granito está apresentado na Figura 16.

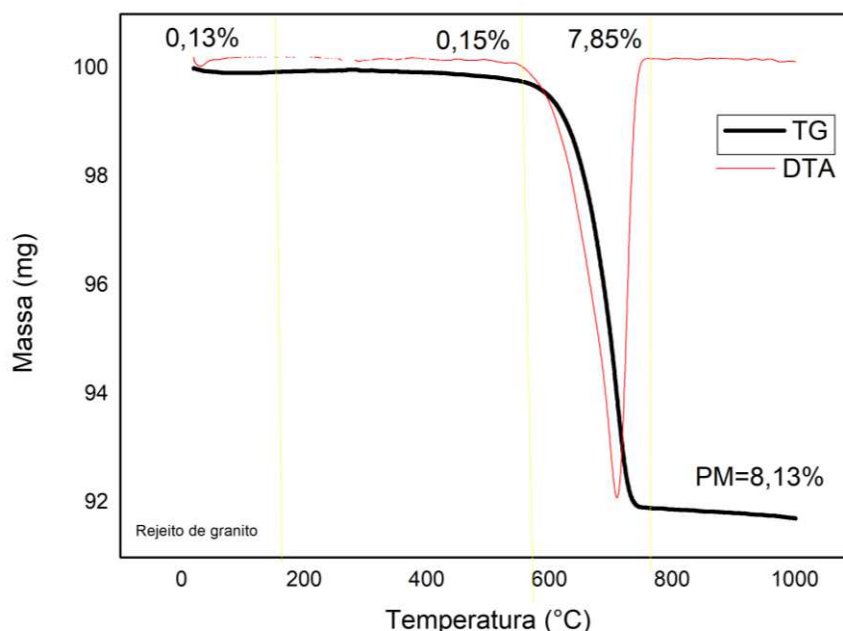
Figura 16 – Difratograma de raios X do resíduo do granito.

Fonte: Própria (2022).

A partir do difratograma, verifica-se os picos característicos de quartzo, feldspato e ilita, identificados de acordo com as fichas padrões JCPDS 01.086.1628, JCPDS 00.010.0393 e JCPDS 00.026.0911, respectivamente.

Na Figura 17 estão apresentadas as curvas TG e DTA do resíduo de granito.

Figura 17 – Curvas termo analíticas do resíduo de granito.



Fonte: Própria (2022).

Verifica-se que a primeira perda de massa foi de 0,13 % e ocorreu na temperatura máxima de 175,51 °C correspondente à presença de água livre e adsorvida no material. A segunda perda de massa foi de 0,15 % e ocorreu em torno de 556,79 °C referente à transformação do quartzo α em quartzo β . A maior perda de massa foi de 7,85 % ocorreu em 769,21 °C e está relacionado à presença de hidroxilas da mica. A partir da curva termogravimétrica, observa-se que a perda de massa total é de 8,13 % (LIMA, 2014).

6.1.2.3 Caulim

A composição química do Caulim está apresentada na Tabela 16.

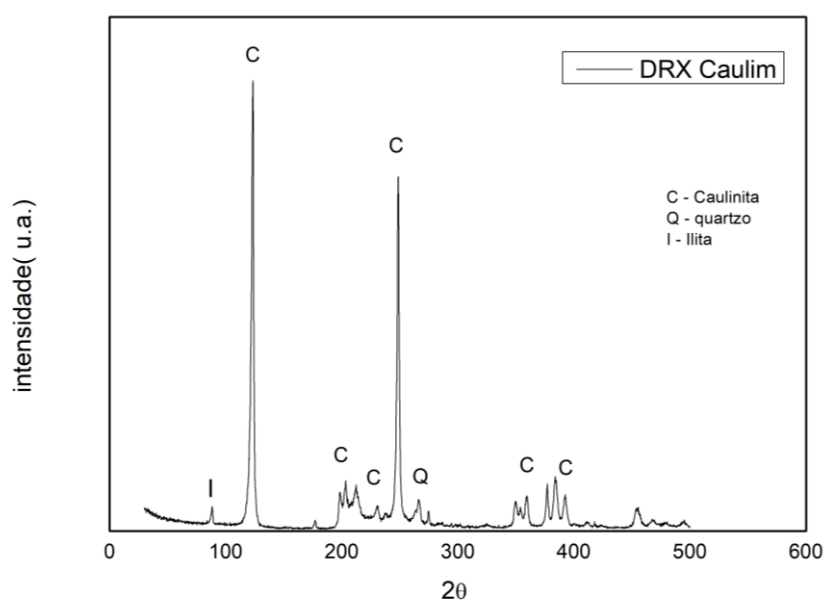
Tabela 16 – Composição Química do caulim.

Composição Química	%
SiO ₂	50,25
Al ₂ O ₃	47,62
Fe ₂ O ₃	0,34
K ₂ O	0,7
P ₂ O ₅	0,09
SO ₃	0,13
MgO	0,7

Fonte: Própria (2022).

A análise química do caulim é composta principalmente por 50,25 % de SiO₂ e 47,62 % de Al₂O₃ e pequenas quantidades de outros óxidos como Fe₂O₃, SO₃, K₂O, MgO e P₂O₅, que são inferiores a 2%.

Na Figura 18 está apresentado o difratograma do caulim. Constata-se que o caulim é formado essencialmente pelo argilomineral caulinita. Possui dois picos principais, intensos e bem definidos em aproximadamente 13 Å (001) e 25 Å (002) (MORAES *et al.*, 2000).

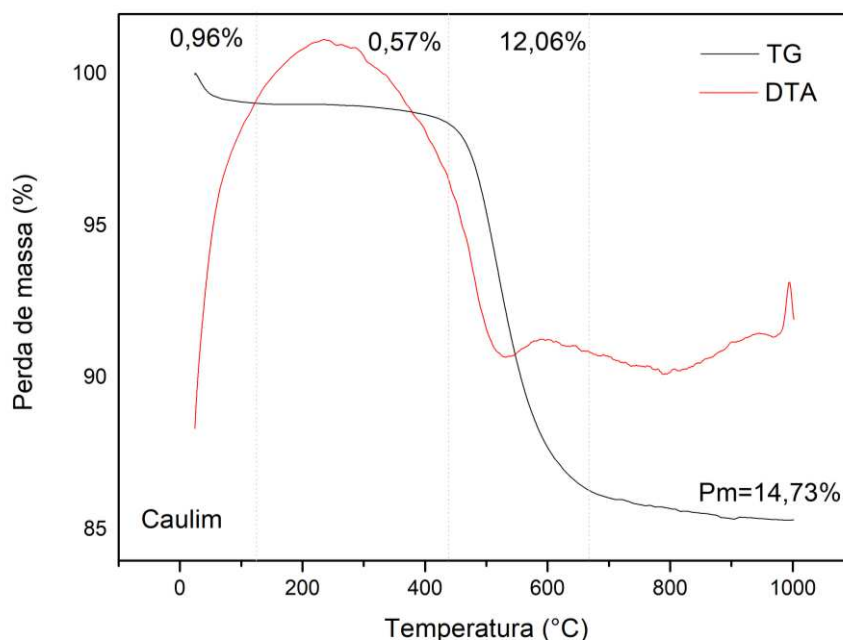
Figura 18 – Difratograma de raios X do caulim.

Fonte: Própria (2022).

São observados também, porém com picos menos intensos, outros argilominerais como o quartzo (SiO_2 – JCPDS 87-2096) e a ilita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ – JCPDS 2-0056) (MELO e RIELLA, 2010). As fases cristalinas desses argilominerais foram identificadas com o auxílio da biblioteca ICDD – JCPDS (*International Centre of Powder Diffraction Standards*) pelas fichas cristalográficas.

Na Figura 19 são mostradas as curvas TG e DTA do Caulim.

Figura 19 – Curvas termo analíticas do caulim.



Fonte: Própria (2022).

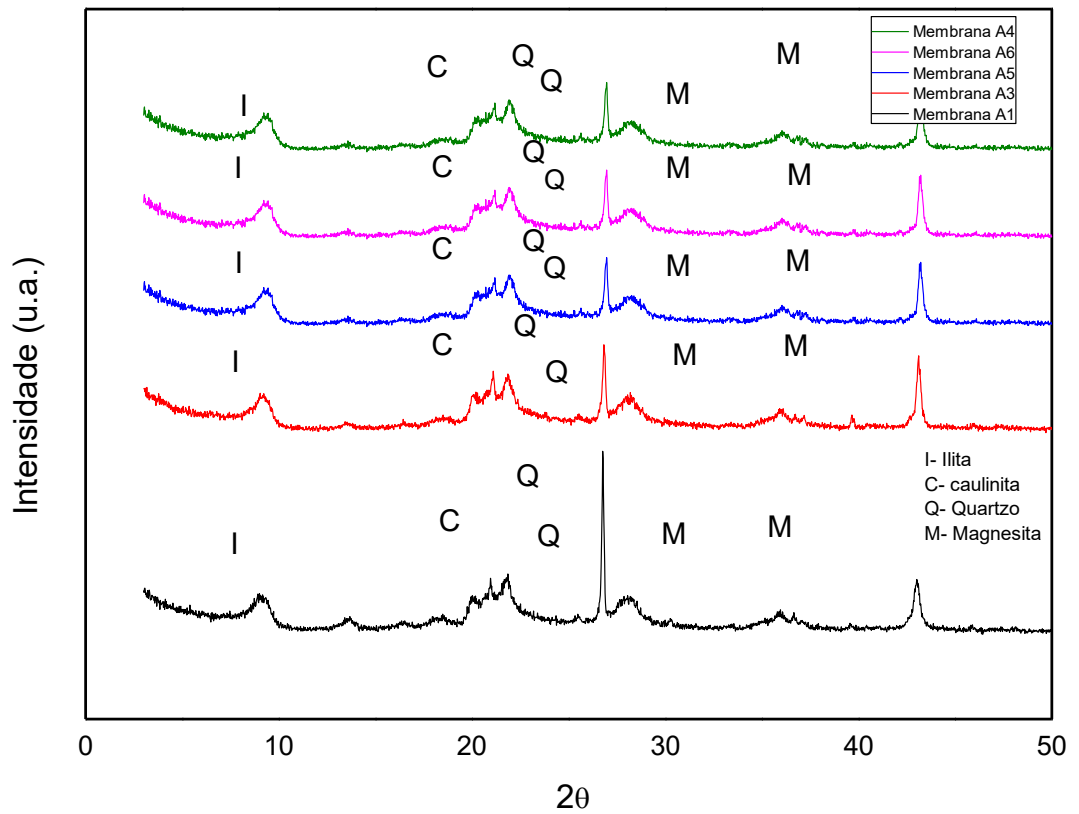
Observando a curva termodiferencial do caulim, verifica-se uma pequena perda de massa de 0,96 % na faixa de temperatura de 50-200 °C, que está associada à perda de água livre e adsorvida. Em seguida, um segundo pico, que corresponde a maior perda de massa registrada na faixa de temperatura de 438 -666 °C com pico endotérmico em 535 °C; este pico representa uma perda de massa de 12,06 % e corresponde a desidroxilação da caulinita que pode ser denominado da transformação do caulim em metacaulinita; esse processo ocorre na faixa de temperatura de 500–600 °C (RASHAD, 2013). É evidenciado um pico exotérmico, em torno de 993 °C que indica o início da nucleação da mulita.

6.2 MEMBRANAS

6.2.1 DRX

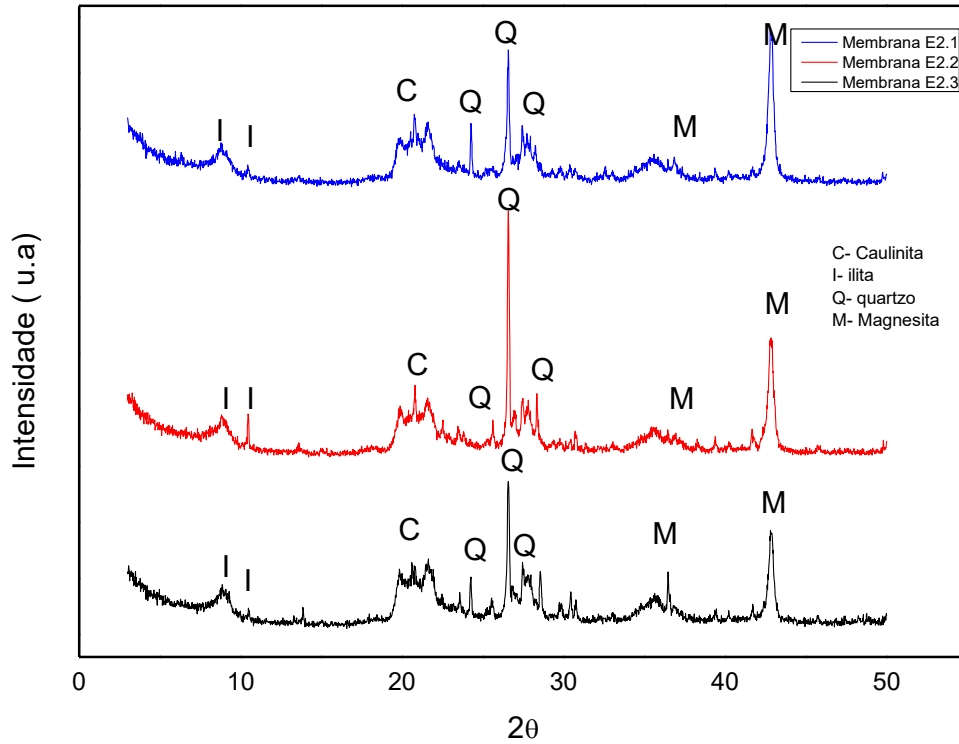
As Figuras 20 a 23 apresentam respectivamente os difratogramas de raios X das membranas cerâmicas com composições A e E após a sinterização com temperatura de 650 °C.

Figura 20 – Difratogramas de raios X das membranas (composição A).



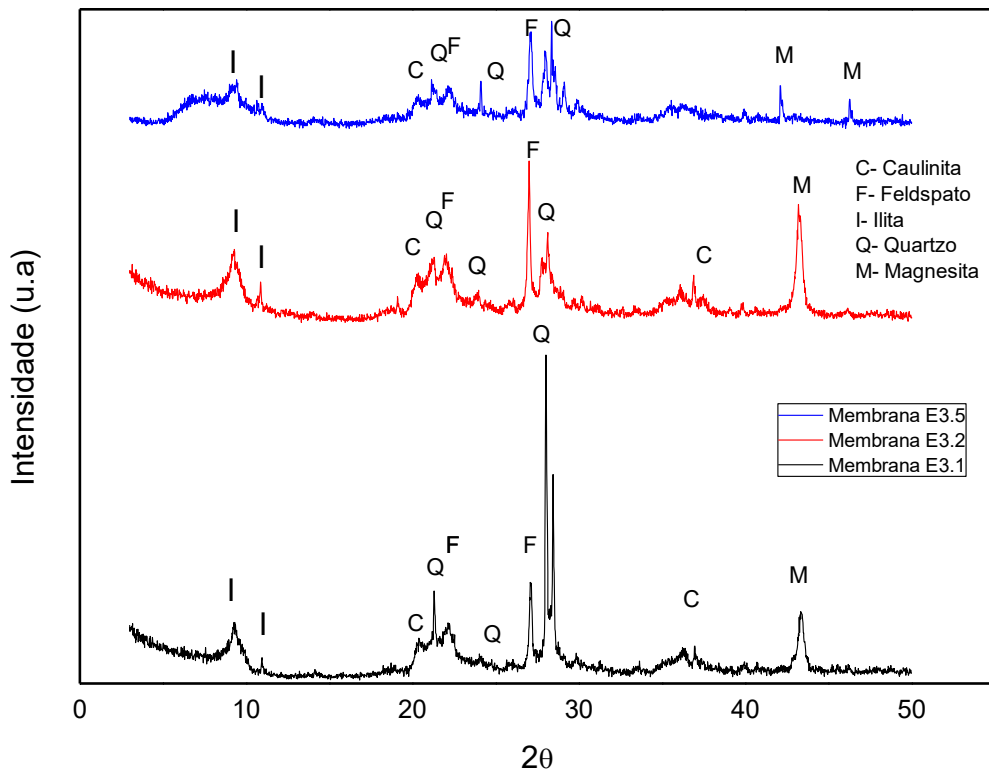
Fonte: Própria (2022).

Figura 21 – Difratomogramas de raios X das membranas (composição E2).

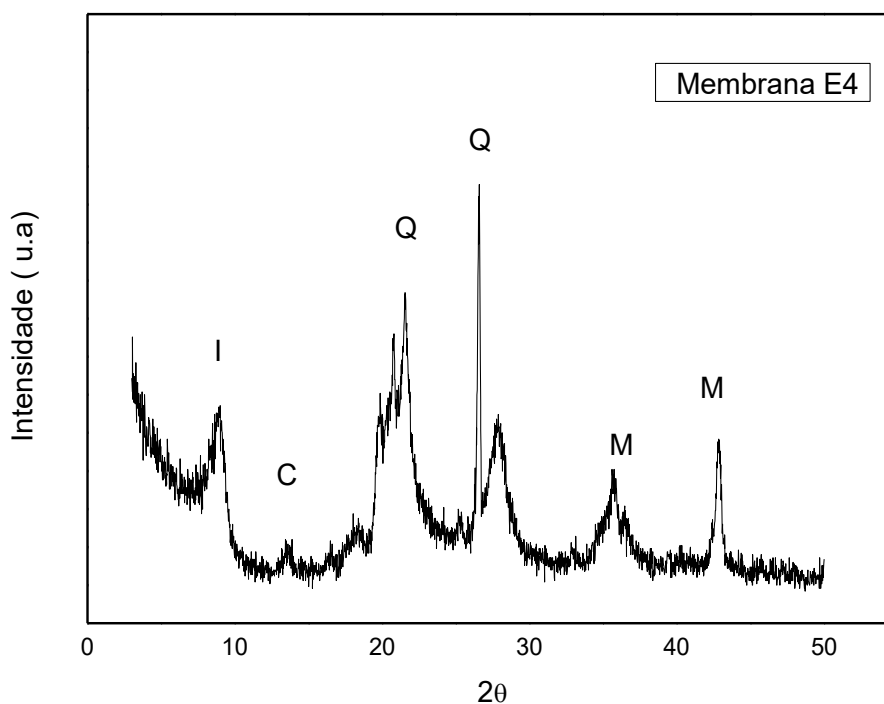


Fonte: Própria (2022).

Figura 22 – Difratomogramas de raios X das membranas (composição E3).



Fonte: Própria (2022).

Figura 23 – Difratoograma de raios X da membrana (composição E4).

Fonte: Própria (2022).

O método mais comum para modificar fisicamente um material cerâmico é por meio de tratamento térmico. A estrutura e a composição de argilominerais pode ser modificada por aquecimento em alta temperatura (HUSSIN et al., 2011). No aquecimento, todos os argilominerais passam através de uma faixa de temperatura na qual eles são desidratados para vários graus. Na região superior deste intervalo de temperatura, desidratação e desidroxilação podem se sobrepor. A desidratação causa mudanças que podem ser controladas e utilizadas (HELLER-KALLAI e BERGAYA 2006).

Comparando as Figuras 20 a 23 com a Figura 12, observou-se que tanto nas membranas das composições A, quanto nas da composição E, não pode mais ser percebida a fase mineralógica esmectita, anteriormente observada no difratograma da argila, fato esse, já esperado, uma vez que a esmectita começa a sofrer modificações em sua estrutura a partir de 300 °C, com a desidratação da montmorilonita e de forma acelerada a partir de 500 °C, de acordo com os autores (GARDOLINSKI et al., 2003), através do aumento da temperatura o teor de caulinita hidratada e a distância interplanar basal dos produtos intermediários são gradativamente reduzidos, até a

obtenção da caulinita com desordem estrutural, à temperatura de 250 °C (GARDOLINSKI et al., 2003; LIMA, 2014).

Ocorreram também a redução dos picos referentes ao quartzo e a detecção de picos referentes a illita, caulinita e a magnesita

6.2.2 Propriedades

Membranas Grupo A

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados dos testes de porosidade, testes de resistência mecânica, tamanho médio dos poros e fluxo de água sob pressão de 2 Mpa/

Tabela 17 – Resultados das propriedades das membranas grupo A.

Membranas	A	C	M	R	T _{mold} (s)	P _{mold} (t)	Porosidade (%)	R _{mec} (MPa)	Fluxo de água (L/m ² .h ¹)	T _{mp} (µm)
A0	95	0	0	0	120	5	60	15,4	500	0,42
A1	50	25	25	0	900	5	25	8,26	–	–
A6	50	25	25	0	120	5	23	3,10	–	–
A3	50	25	25	0	60	5	31	3,78	220	0,45
A4	50	25	25	0	45	5	28	3,79	30	0,17
A5	50	25	25	0	30	5	26	5,80	64	0,27

Fonte: Própria (2021).

Tempo de moldagem: T_{mold}; Pressão de moldagem: P_{mold}; Resistência Mecânica: R_{mec}; Tamanho médio dos poros: T_{mp}. A: argila; C: caulim; M: magnesita; R: resíduo de granito

Os melhores resultados de resistências mecânicas encontrados foram 8,26 e 5,80 MPa para as membranas A1 e A5, respectivamente com tempos de moldagem de 900 s e 30 s e pressão de 5 toneladas. Esses referidos valores estão dentro dos valores encontrados na literatura (MANNI et al., 2020).

Os valores de porosidades estão na faixa entre 23 a 60 % e são inferiores aos encontrados na literatura (WANG et al., 2015; MANNI et al., 2020).

Os resultados dos diâmetros médios dos poros das membranas do grupo A estão na faixa entre 0,17 - 0,42 µm.

As medidas dos diâmetros médios dos poros para as membranas A1 e A6 não foram possíveis de serem realizadas, aparentemente elas estavam com os poros muito fechados e conseqüentemente foi inviável as medidas.

Membranas Grupo E

Nas Tabelas 18, 19 e 20 estão apresentados os resultados das propriedades das membranas dos Grupos E3, E2 e E4.

Tabela 18 – Resultados das propriedades das membranas grupo E3.

Membranas	A	C	M	R	T _{mold} (s)	P _{mold} (t)	Porosidade (%)	R _{mec} (MPa)	Fluxo de Água (L/m ² .h)	T _{mp} (µm)
E3.1	60	0	20	20	60	1	49	0,61	70	0,19
E3.2	60	0	20	20	60	2	47	1,69	223	0,34
E3.5	60	0	20	20	60	5	44	3,01	221	0,36

Fonte: Própria (2021)

Tempo de moldagem: T_{mold}; Pressão de moldagem: P_{mold}; Resistência Mecânica: R_{mec}; Tamanho médio dos poros: T_{mp}: T_{mp}. A: argila; C: caulim; M: magnesita; R: resíduo de granito

Tabela 19 – Resultados das propriedades das membranas grupo E2.

Membranas	A	C	M	R	T _{mold} (s)	P _{mold} (t)	Porosidade (%)	R _{mec} (MPa)	Fluxo de Água (L/m ² .h)	T _{mp} (µm)
E2.1	50	0	25	25	60	1	39	0,55	200	0,37
E2.2	50	0	25	25	60	2	45	1,04	80	0,21
E2.5	50	0	25	25	60	5	47	0,87	26	0,09

Fonte: Própria (2021)

Tempo de moldagem: T_{mold}; Pressão de moldagem: P_{mold}; Resistência Mecânica: R_{mec}; Tamanho médio dos poros: T_{mp}: T_{mp}. A: argila; C: caulim; M: magnesita; R: resíduo de granito

Tabela 20 – Resultados das propriedades da membrana E4.

Membranas	A	C	M	Am	T _{mold} (s)	P _{mold} (t)	Porosidade (%)	R _{mec} (MPa)	Fluxo de Água (L/m ² .h ¹)	T _{mp} (µm)
E4	60	5	20	10	60	1	53	-	520	0,48

Fonte: Própria (2021)

Tempo de moldagem: T_{mold}; Pressão de moldagem: P_{mold}; Resistência Mecânica: R_{mec}; Tamanho médio dos poros: T_{mp} : T_{mp}. A: argila; C: caulim; M: magnesita; R: resíduo de granito

A faixa de valores de resistência mecânica encontrados para as membranas do Grupo E3 estão entre 0,61 e 3,01 MPa e para o Grupo E2 foram 0,55 e 1,04 Mpa, conforme tabelas 18 e 19.

Os valores encontrados das resistências mecânicas para as membranas do Grupo E2 foram muito inferiores aos encontrados na literatura (VASANTH, PUGAZHENTHI, e UPPALURI, 2011). Sobretudo porque a temperatura de sinterização neste trabalho (650 °C) é inferior a temperatura estudada na literatura (superior a 900 °C).

A faixa de valores das porosidades para as membranas do Grupo E3 estão entre 44 e 49 %, enquanto a faixa de valores para as membranas do Grupo E2 estão entre 39 e 47 %. Os valores das porosidades dos Grupos E3 e E2 estão próximos.

O intervalo de valores obtidos para os diâmetros médios de poros para as membranas do Grupo E3 estão entre 0,19 e 0,36 µm e para as membranas do Grupo E2 estão entre 0,09 e 0,37 µm.

Para a membrana E4 a porosidade foi de 53% obtendo fluxo de água igual a 520 L/m².h e tamanho médio de poros de 0,46 µm.

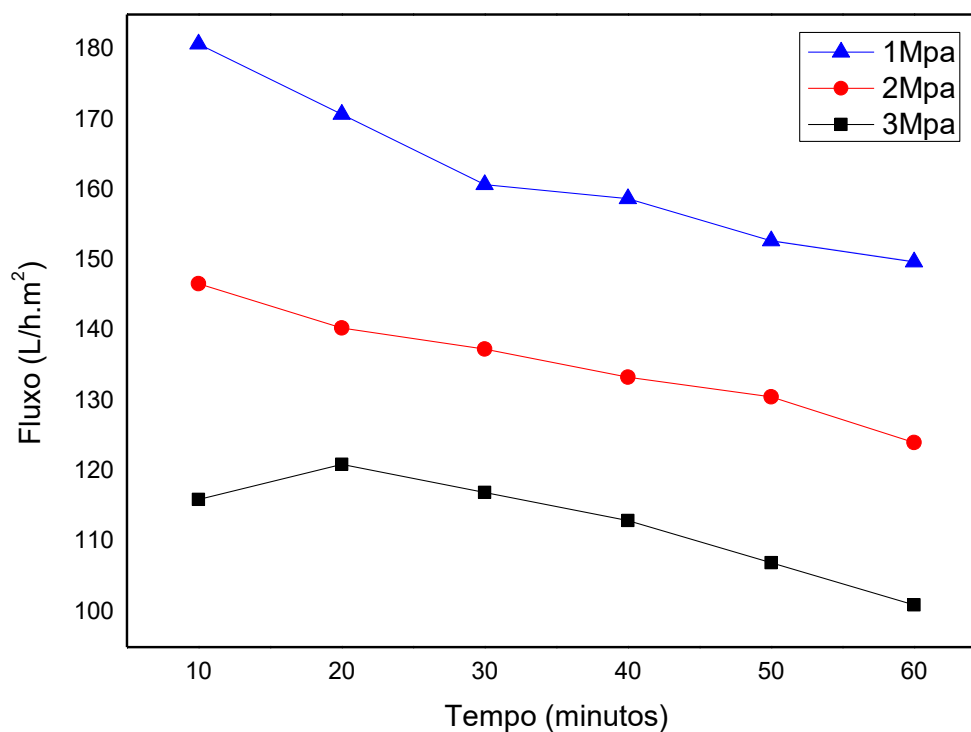
Os resultados das resistências mecânicas, porosidade e diâmetro médio de poros reflete nos resultados encontrados para as medidas de fluxo de água, porém as explicações não são tão simples, sobretudo porque são vários parâmetros envolvidos na preparação das membranas. Existem dificuldades de interpretar os dados, uma vez que não há relações diretas entre as propriedades das membranas e as medidas de fluxo de água, ou seja, as relações são complexas entre as propriedades e as medidas de fluxo de água.

6.2.3 Fluxos de Água

As medidas de fluxos de água para as membranas A1 e A6 não foram possíveis de serem realizadas, aparentemente elas estavam com os poros muito fechados e conseqüentemente a permeação da água não foi possível, conforme verificadas suas baixas porosidades 25% e 26% respectivamente.

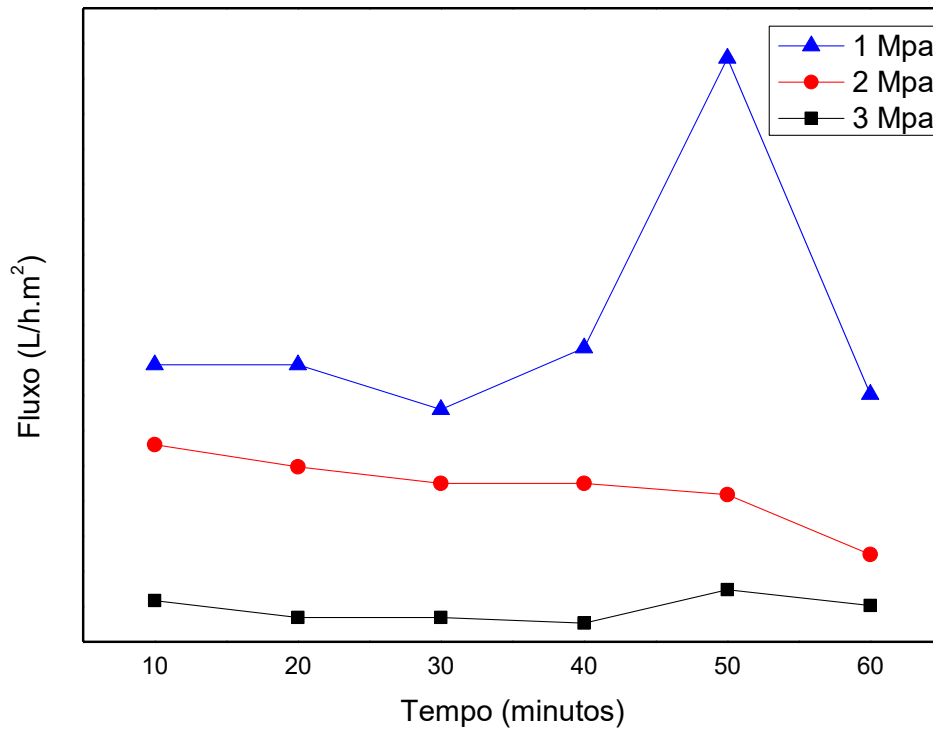
As curvas de fluxo de água destilada pura para as membranas do grupo A, exceto as membranas A1 e A6, estão apresentadas nas Figuras 24 a 26. As condições dos testes foram sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar), temperatura de 25 °C, durante 60 minutos.

Figura 24 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana A3.



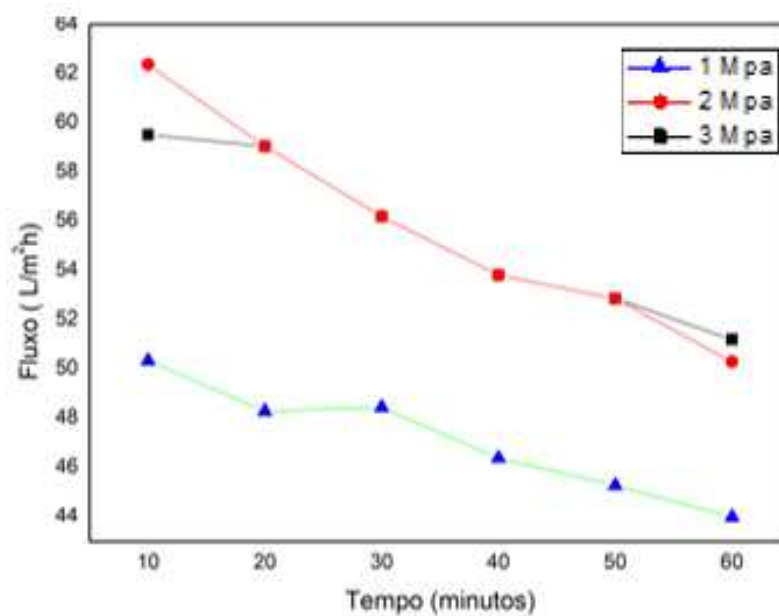
Fonte: Própria (2021).

Figura 25 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana A4.



Fonte: Própria (2021).

Figura 26 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana A5.



Fonte: Própria (2021).

As curvas apresentadas na Figura 24 (membrana A3) indica que a estabilidade inicia em 60 minutos. A composição da membrana A3 é 50 % de argila chocobofoe, 25% de caulim e 25 % de Magnesita, a pressão de moldagem é 5 toneladas e o tempo de prensagem é de 60 s.

A partir da Figura 25 constatou-se que a membrana A4 apresentou fluxo de 120 L/h.m² para a pressão de 1 Mpa, 220 L/h.m² para a pressão de 2 Mpa e 240 L/h.m² para a pressão de 3 Mpa.

Ao comparar os resultados de fluxo de água pura da membrana A3 com as membranas A4 e A5 é possível evidenciar que as propriedades (porosidade e tamanho médio dos poros) interferem nos resultados de fluxo de água pura. O valor encontrado para o tamanho médio dos poros para a membrana A3 foi de 0,45 µm que é superior aos valores encontrados para as membranas A4 e A5, que foram de 0,17 e 0,27 µm, respectivamente.

As curvas apresentadas nas Figuras 25 e 26 (membranas A4 e A5) indicam que a estabilidade das membranas inicia em 60 minutos. A composição das membranas A4 e A5 é a mesma, isto é, 50 % de argila chocobofoe, 25 % de caulim e 25 % de Magnesita, a pressão de moldagem é 5 toneladas e o que diferencia as membranas A4 e A5 é o tempo de moldagem, que foi 45 s e 30 s, respectivamente.

As performances das duas membranas são similares em função dos resultados de porosidade encontrados.

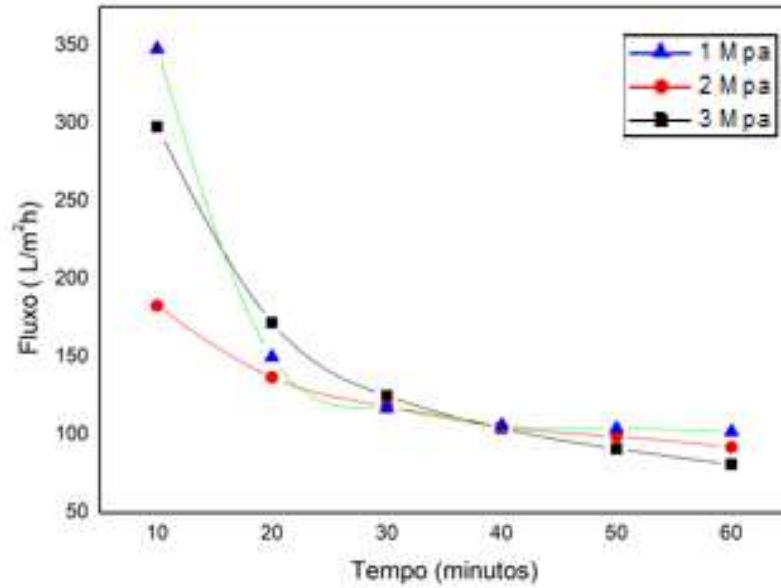
Com respeito as propriedades mecânicas, a resistência mecânica encontrada para a membrana A4 foi 3,79 MPa e para a membrana A5 foi 5,80 Mpa, enquanto os valores de porosidade foram 28 % e 26 %, respectivamente, conforme foram apresentados na Tabela 7.

A partir da Figura 25 constatou-se que a membrana A4 apresentou fluxo de 25 L/h.m² para a pressão de 1 Mpa, 29 L/h.m² para a pressão de 2 Mpa e 31 L/h.m² para a pressão de 3 Mpa.

A partir da Figura 26 constatou-se que a membrana A5 apresentou fluxo de 60 L/h.m² para a pressão de 1 Mpa, 62 L/h.m² para a pressão de 2 Mpa e 50 L/h.m² para a pressão de 3 Mpa.

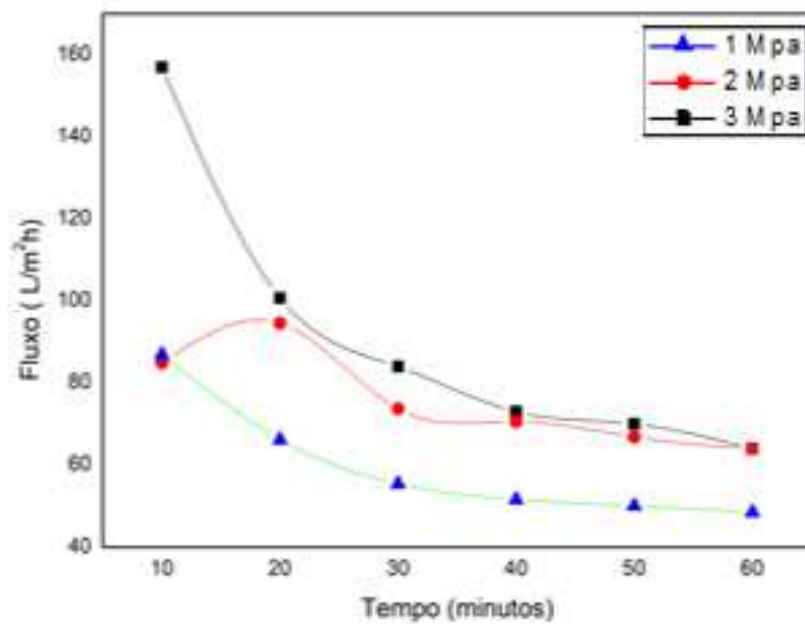
Assim como ocorreu com as membranas do grupo A, as membranas do grupo E2 foram testadas variando a pressão com um intervalo entre 1 e 3 bar. As curvas de fluxo de água destilada pura para as membranas do grupo E2 estão apresentadas nas Figuras 27 a 29.

Figura 27 - Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E2.1.



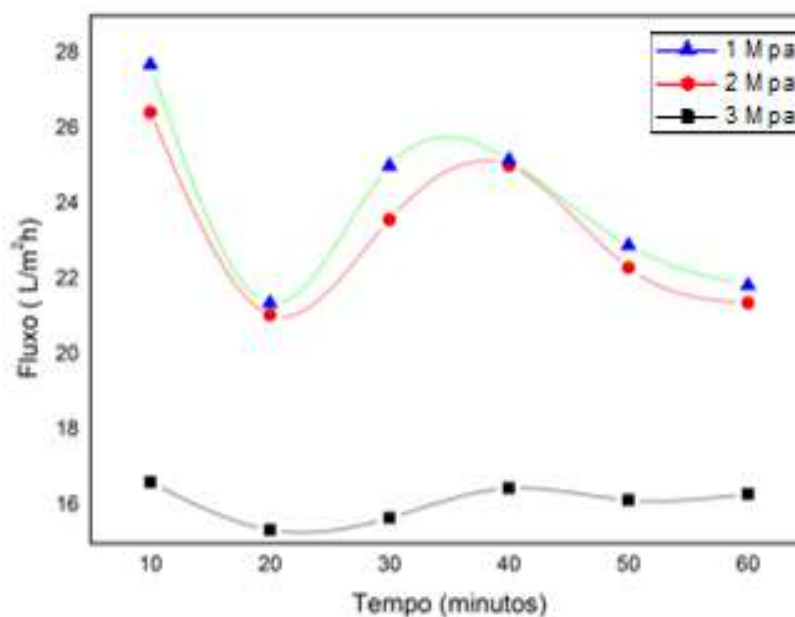
Fonte: Própria (2021).

Figura 28 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E2.2.



Fonte: Própria (2021).

Figura 29 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E2.5.



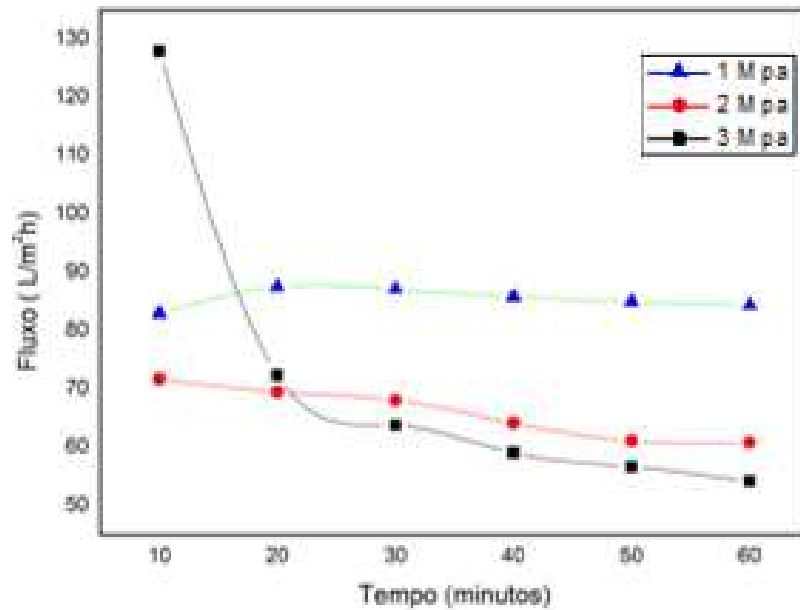
Fonte: Própria (2021).

A partir da Figura 27 constatou-se que a membrana E2.1 apresentou fluxo de 300 L/h.m² para a pressão de 1 Mpa, 170 L/h.m² para a pressão de 2 Mpa e 350 L/h.m² para a pressão de 3 Mpa. As curvas apresentadas na Figura 24 (membrana E2.1) indica que a estabilidade inicia por volta de 40 minutos.

Comparando os resultados de fluxo de água pura da membrana E2.1 com as membranas E2.2 e E2.5 verifica-se que a referida membrana mesmo possuindo porosidade inferior as membranas E2.2 e E2.5, possui fluxo de água superior, uma vez que seu diâmetro médio de poro é superior as demais membranas.

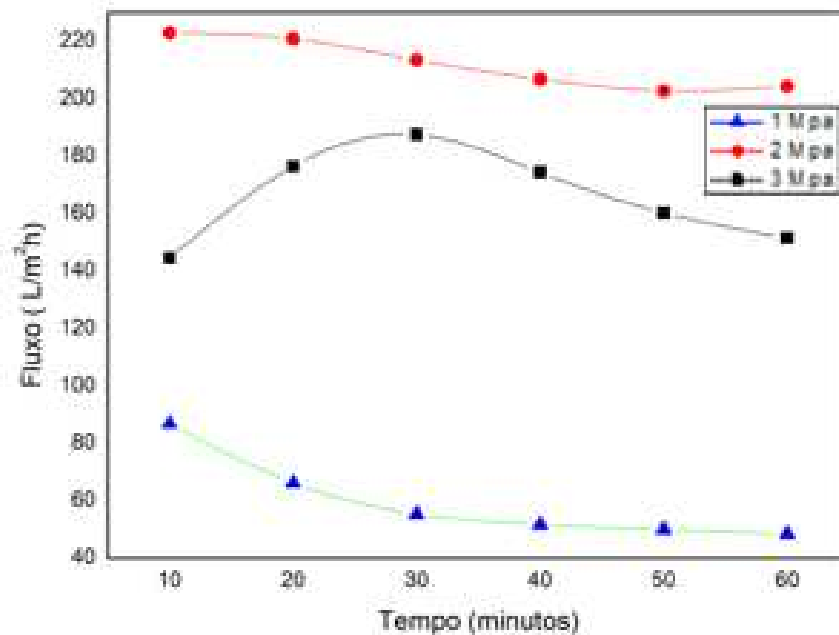
As curvas apresentadas nas Figuras 28 e 29 (membranas E2.2 e E2.5) indicam que a estabilidade das membranas inicia em 60 minutos. As membranas E2.2 e E2.5 possuem a mesma composição, isto é, 50 % de argila chocobofoe, 25 % de resíduo de granito e 25 % de Magnesita, o tempo de moldagem é de 60 segundos e o que diferencia as membranas E2.2 e E2.5 é a pressão de moldagem, que foi 2 t e 5 t, respectivamente.

Figura 30 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E3.1.



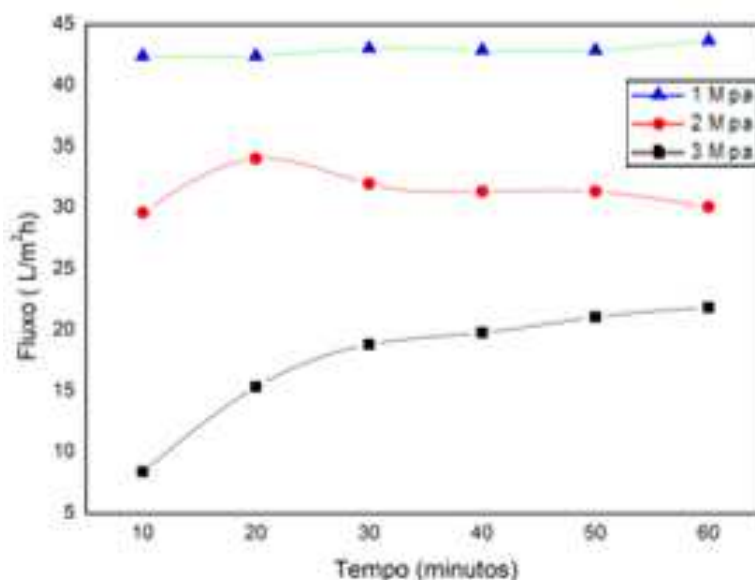
Fonte: Própria (2021).

Figura 31 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E3.2.



Fonte: Própria (2021).

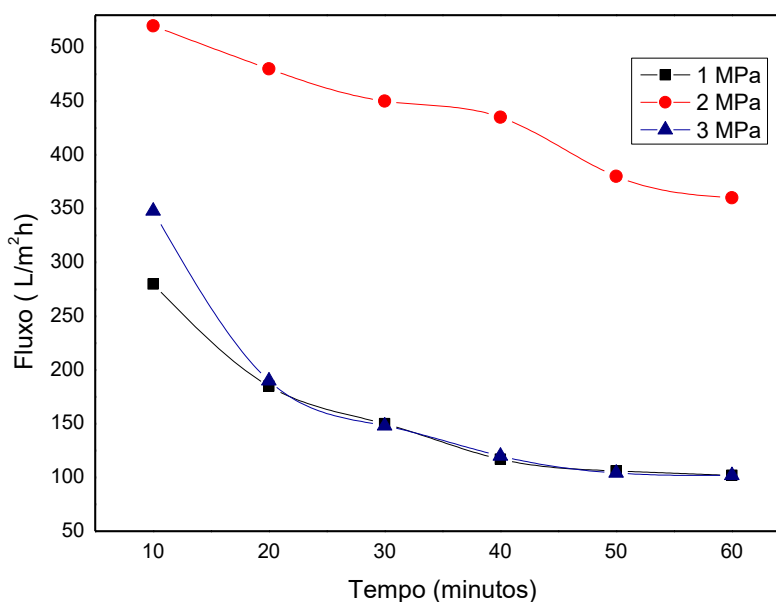
Figura 32 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E3.5.



Fonte: Própria (2021).

A composição das membranas E3.1, E3.2 e E3.5 é de 60 % de argila chocobofo, 20 % de resíduo de granito e 20 % de Magnesita, o tempo de moldagem é de 60 s variando a pressão de moldagem em 1 t, 2 t e 5 t.

Figura 33 – Fluxo de água pura como função do tempo sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) durante 60 minutos a Temperatura de 25 °C, membrana E4.



Fonte: Própria (2021).

A partir da Figura 30 constatou-se que a membrana E3.1 apresentou fluxo de aproximadamente 130 L/h.m² para a pressão de 1 Mpa, 70 L/h.m² para a pressão de 2 Mpa e aproximadamente 80 L/h.m² para a pressão de 3 Mpa.

Ao comparar os resultados de fluxo de água pura da membrana E3.2 com as membranas E3.1 e E3.5 é possível evidenciar que as propriedades (porosidade e tamanho médio dos poros) interferem nos resultados de fluxo de água pura. O valor encontrado para o tamanho médio dos poros para a membrana E3.5 foi de 0,36 µm que é superior aos valores encontrados para as membranas E3.1 e E3.2, que foram de 0,19 e 0,34 µm, respectivamente. As membranas E3.5 e E3.2 apresentam os valores de porosidade, e diâmetro médio dos poros aproximados e com isso também apresentam fluxos semelhantes.

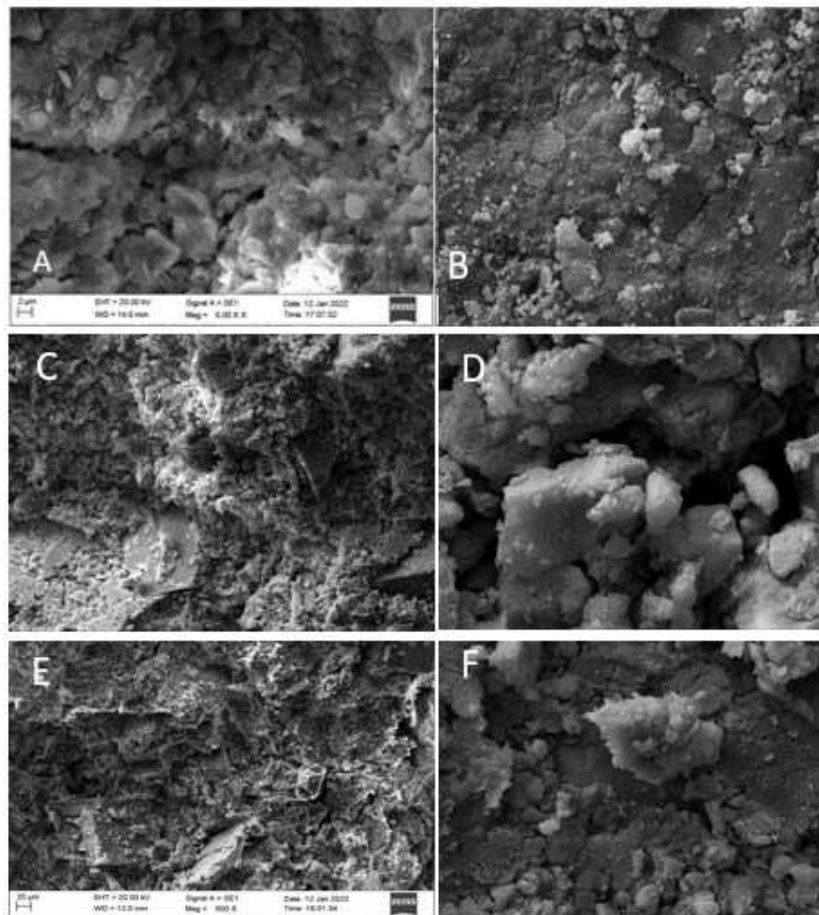
As curvas apresentadas nas Figuras 30 a 32 indicam que a estabilidade das membranas inicia por volta dos 30 minutos.

A partir da Figura 33 constatou-se que a membrana E4 apresentou fluxo de aproximadamente 500 L/h.m² para a pressão de 2 Mpa, 3500 L/h.m² para a pressão de 3 Mpa e aproximadamente 280 L/h.m² para a pressão de 1 Mpa. Apresentando, portanto, valores superiores as demais membranas mostradas, esse comportamento pode ser explicado pelo alto valor de porosidade que a membrana possui.

6.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 34 estão apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas A3 (A e B), E2.1 (C e D) e E3.2 (E e F).

Figura 34 – Imagens obtidas por MEV das Membranas A3 (A e B), E2.1 (C e D) e E3.2 (E e F).



Fonte: Própria (2022)

A partir das imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, pode-se perceber que a pressão de moldagem tem um efeito considerável na microestrutura da membrana, pois a mesma mostra uma alta densificação (A3). Para a membrana E2.1, a superfície é relativamente heterogênea, onde é possível visualizar claramente as partículas referentes ao rejeito do granito na superfície da membrana. As micrografias ilustradas apresentam ausência de fissuras ou trincas na estrutura da membrana sendo compatíveis com as micrografias apresentadas pelos autores (LIRA et al., 2017).

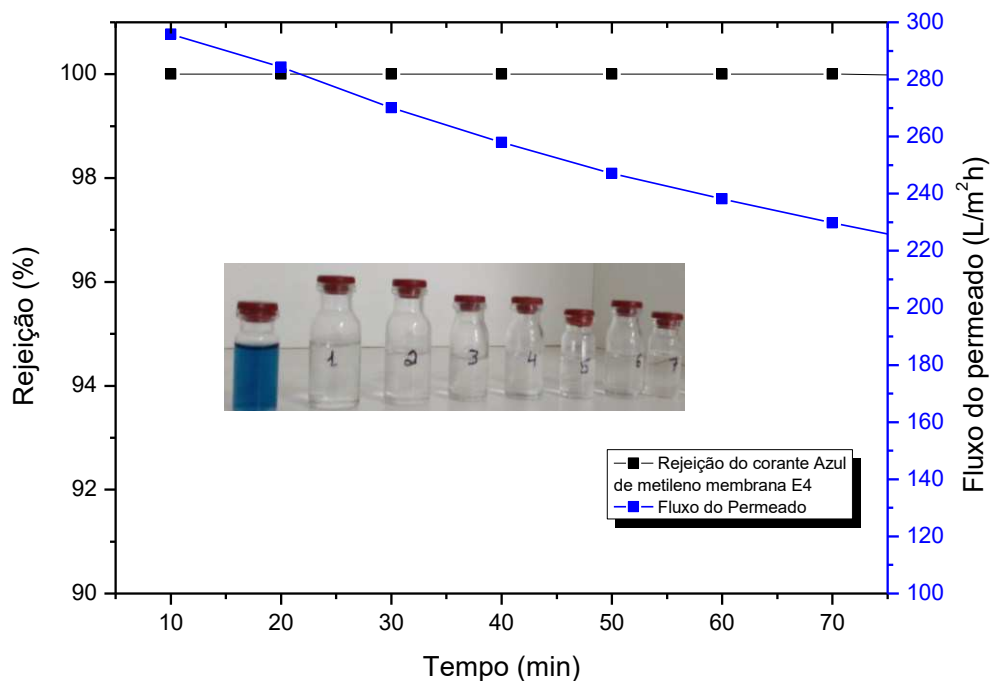
6.2.5 Avaliação da membrana cerâmica de baixo custo E4 no sistema de separação de Efluente Têxtil.

A membrana cerâmica de baixo custo E4 foi selecionada a partir das suas propriedades para ser avaliada no sistema de separação de corantes. Os ensaios de microfiltração foram realizados nas seguintes condições experimentais: concentração de cada solução de corante individual (azul de metileno ou azul reativo) no valor de 50 mg/L, temperatura ambiente (25 °C) e com pressão de 2 bar.

Normalmente, parâmetros como peso molecular, $\log K_w$ e pK_a , são usados para explicar a seletividade da membrana e o coeficiente de rejeição. No entanto, nos últimos anos, para tentar explicar o comportamento dos sistemas de microfiltração, com base nos dois parâmetros característicos, o fluxo permeado e o coeficiente de rejeição, a influência de parâmetros como estrutura química pode representar um fator importante a ser considerado.

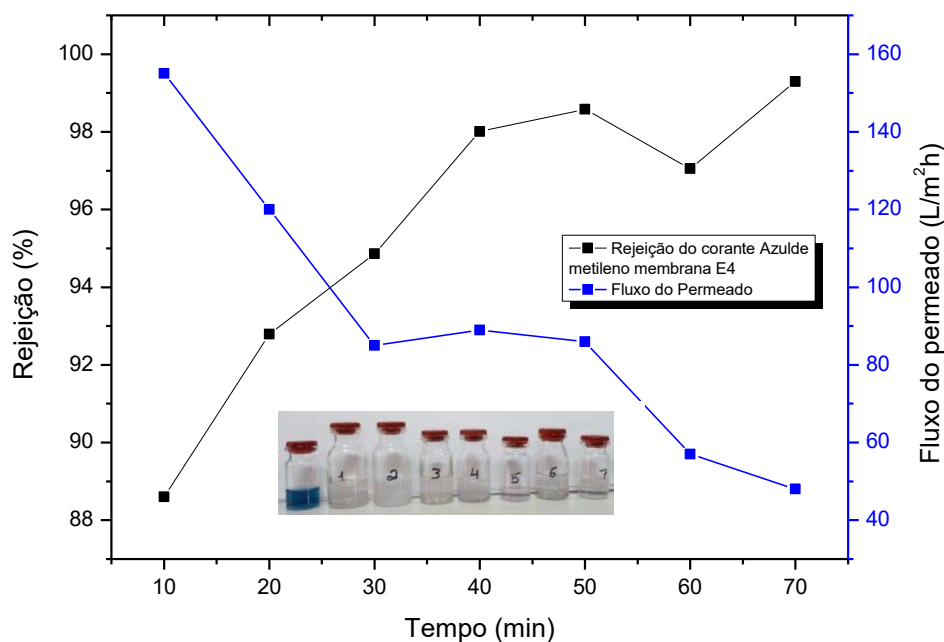
Nas Figuras 35 e 36 estão apresentados os resultados das avaliações da membrana cerâmica de baixo custo utilizando os dois corantes individualmente.

Figura 35 – Rejeição e Fluxo do corante azul de metileno utilizando a membrana cerâmica de baixo custo E4.



Fonte: Própria (2021).

Figura 36 – Rejeição e Fluxo do corante azul reativo utilizando a membrana cerâmica de baixo custo E4.



Fonte: Própria (2021).

A Figura 35 apresenta a curva do fluxo permeado em função do tempo para a membrana de baixo custo utilizando o corante azul de metileno. A partir desta Figura, é possível evidenciar uma leve redução do fluxo de 300 para 230 L/h.m². Os resultados da rejeição do corante azul de metileno foram registrados durante 70 minutos dos testes de separação e são apresentados também na Figura 35 evidenciando que a rejeição do corante azul de metileno foi de 100 %, comprovando desta forma a eficiência da membrana de baixo custo.

Na Figura 35, também está apresentada a foto da solução inicial do corante azul de metileno com concentração de 50 mg/L e permeados no experimento codificado como primeiro ciclo (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7). E a partir dessa imagem comprova-se visualmente um resultado positivo da aplicação desta membrana de baixo custo na rejeição do corante azul de metileno.

A Figura 36 apresenta a curva do fluxo permeado em função do tempo para a membrana de baixo custo utilizando o corante azul reativo. A partir desta Figura, é possível evidenciar uma redução do fluxo de 160 para 90 L/h.m² durante os primeiros 30 minutos, após esse tempo, verifica-se uma certa estabilidade até 50 minutos e na sequência uma redução de fluxo de 90 para 50 L/h.m². Os resultados da rejeição do

corante azul reativo foram registrados durante 70 minutos dos testes de separação e são apresentados também na Figura 36 evidenciando que o valor inicial da rejeição do corante reativo azul foi de 88 % e foi crescendo até o valor de 100 % nos 70 minutos, autenticando desta forma a eficiência da membrana de baixo custo.

Na Figura 36, também está apresentada a foto da solução inicial do corante azul reativo com concentração de 50 mg/L e permeados no experimento codificado como primeiro ciclo (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7). E a partir dessa imagem comprova-se visualmente um resultado positivo da aplicação desta membrana de baixo custo na rejeição do corante azul reativo.

Está claro que o desempenho da membrana cerâmica de baixo custo utilizando os dois diferentes corantes (azul de metileno e azul reativo) individualmente é bem distinto. As duas observações podem ser destacadas:

- i) Para o corante azul de metileno, constata-se uma melhor estabilidade tanto do fluxo quanto da rejeição, conforme observado na Figura 35.
- ii) Para o corante azul reativo, evidencia-se um comportamento decrescente para o fluxo, segundo curva apresentada na Figura 36.

A diferença do comportamento da membrana cerâmica de baixo custo com cada corante individual pode ser explicado pelas diferentes características de cada corante, tais como, estrutura química, caráter catiônico ou aniônico.

O corante azul de metileno é um corante catiônico e possui MM igual a 319,85 g/mol, totalmente solúvel em água, tem diâmetro mínimo de 0,8 nm e é acessível a poros com diâmetros maiores que 1,3 nm (YENISOY-KARAKAS et al., 2004).

O corante azul reativo é aniônico, possui MM igual a 1021,14 g/mol e é composto por um grupo cromóforo do tipo azo, responsável pela cor, e um grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante (KIMURA et al., 2000). Além disso, devido ao fato de possuir dois grupos reativos (vinilsulfona e monoclorotriazina), pertence à classe de corantes reativos bifuncionais (KOPRIVANAC et al., 2005).

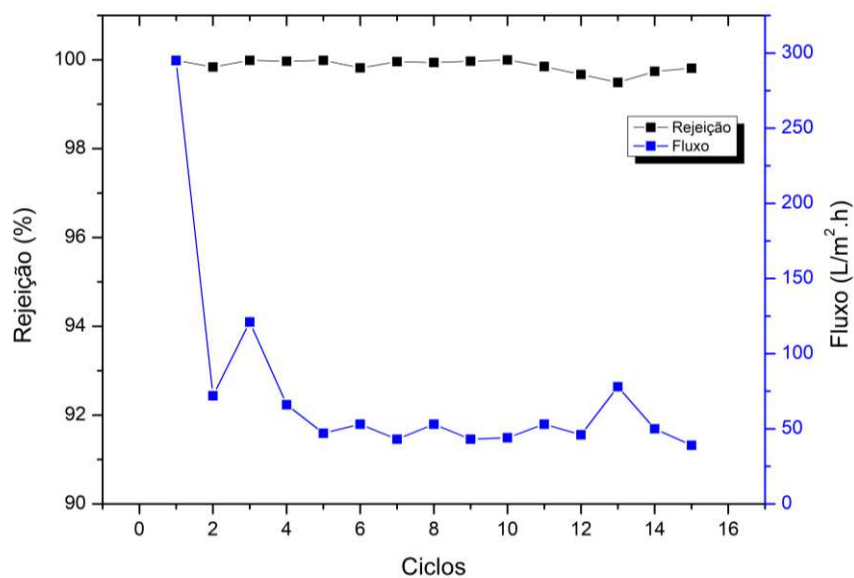
Além disso, as moléculas possuem estruturas químicas completamente diferentes. Portanto, ao comparar o desempenho da membrana cerâmica de baixo custo com os dois distintos corantes, é possível que as estruturas moleculares tenham interferido no processo.

6.2.7 Reciclabilidade

O fluxo e a rejeição de cada corante individualmente utilizando a membrana de baixo custo foi avaliada por filtração tangencial da solução de corante azul de metileno ou azul reativo com uma concentração inicial da solução de 50 mg/L com 6 pontos a cada ciclo de 60 minutos. As condições experimentais foram: Pressão de 2 bar e temperatura de 25 °C, 15 ciclos subsequentes.

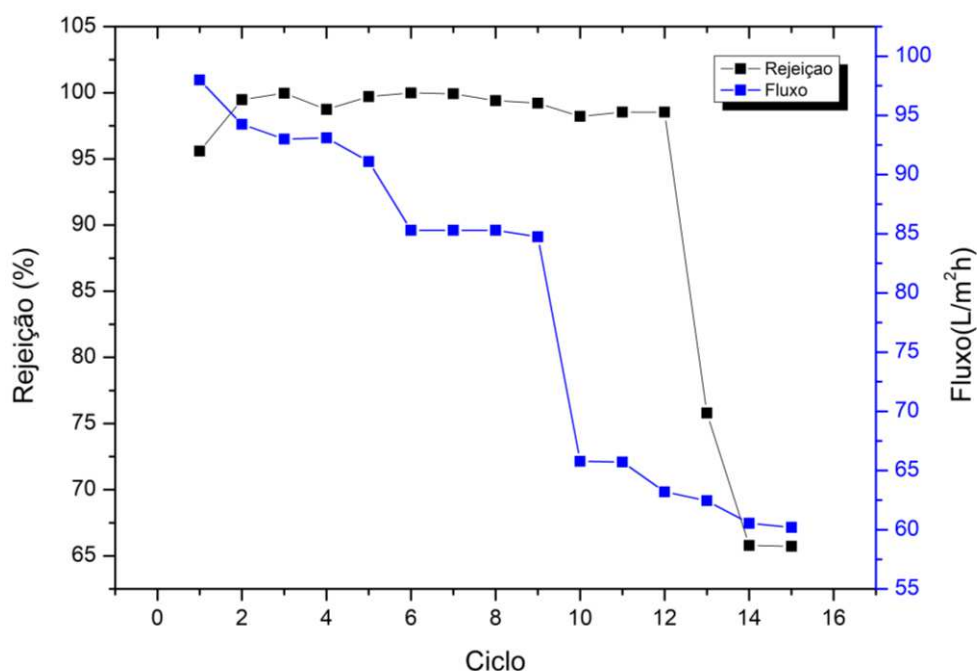
As Figuras 37 e 38 mostram os resultados de fluxo e rejeição em cada ciclo.

Figura 37 – Rejeição e Fluxo do corante azul de metileno utilizando a membrana cerâmica de baixo custo E4 durante 15 ciclos.



Fonte: Própria (2021).

Figura 38 – Rejeição e Fluxo do corante azul reativo utilizando a membrana cerâmica de baixo custo E4 durante 15 ciclos.



Fonte: Própria (2021).

Para o estudo de reciclabilidade também é observado comportamento diferente para cada corante individualmente. Conforme se pode constatar nas Figuras 37 e 38, os fluxos permeados em função do tempo foram decrescentes durante o processo.

Esse declínio pode estar associado à incrustação de moléculas dos corantes nos poros das membranas (fouling) e ao acúmulo de partículas retidas em suas superfícies, exercendo uma resistência adicional ao fluxo (MESTRE et al., 2019).

De acordo com os autores (GAMA, 2021) o tamanho médio da partícula do corante azul reativo é de 0,38 μm , o diâmetro medio do poro é de 0,45 μm , o que pode está causando o entupimento de moléculas de corantes nos poros da membrana (SAJA et al., 2021).

Com a membrana cerâmica de baixo custo E4 foi possível realizar a microfiltração com ambos os corantes fazendo 15 ciclos com cada.

Destaca-se diferenças nos comportamentos dos distintos corantes (azul de metileno e azul reativo) em função das diferentes características de cada um individualmente, conforme apresentado na seção anterior.

Destaca-se para a membrana cerâmica de baixo custo, no processo de tratamento de efluentes (corante azul de metileno) obteve-se média de rejeição dos 15 ciclos igual a 99,86 %, mantendo-se praticamente constante durante todo o processo (Figura 37). Enquanto para o tratamento de efluentes (corante azul reativo) nota-se um comportamento distinto (Figura 38). Ocorre uma certa estabilidade de rejeição (entre 95 e 100 %) até o 12 ciclo, a partir daí uma redução drástica de rejeição (13 ciclo com 75 %) e 14 ciclo e 15 ciclo um valor de rejeição de 65 %.

Resultados do desempenho da membrana preparada neste trabalho e de outras membranas cerâmicas usadas para a separação de corantes são mostradas na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados da microfiltração de membranas cerâmicas em sistemas utilizando corantes têxteis.

Membrana argila	Tsint (°C)	Fluxo do permeado (L/m ² h)	Fluxo do permeado (L/m ² h)	Rejeição (%)	Rejeição (%)	Ref.
		Azul reativo	Azul de metileno	Azul de metileno	Azul reativo	Este trabalho
Chocobofe, caulim, amido Magnesita	650	79,23	73,60	99,86	92,97	Este trabalho
Bofe, amido Magnesita	650		69,00	100,00		ARAÚJO, 2021
Bofe CBCA	650		128,00	99,05		ARAÚJO, 2022
			Efluente têxtil			
Ball-clay caulim	1000		23,62	100,00		SILVA, 2014
			Efluente industrial colorido			
Natural caulim			28,08	100,00		SHWETA, et al., 2017
			Corantes solúveis e suspensos			
Argila Magnesita	1100		104,00	99,90		MANNI, et al., 2020
				ácido laranja 74		
Argila amido	950		36,00	98,00		ELOMARI, et al., 2021
				RhB		
Argila bauxita	500		30,0	80,0		SAJA et al., 2020

perlita

Fonte: própria (2022)

Temperatura de sinterização: T_{sint}

Com base no teste de tratamento de efluentes têxteis, a membrana cerâmica de baixo custo E4 preparada neste trabalho foi eficiente, removendo até 99,86 % de corante azul de metileno e 92,97 % de corante azul reativo.

Resultados do desempenho de outras membranas cerâmicas usadas para a separação de corantes são mostradas na Tabela 21. Em comparação com os resultados encontrados na literatura (ELOMARI et al., 2021 e SAJA et al., 2020), os resultados da membrana produzida neste estudo foram satisfatórios.

Os valores de rejeição da membrana de baixo custo produzida neste trabalho são equivalentes aos valores encontrados na literatura (SILVA et al., 2014, SHWETA et al., 2017, MANNI et al., 2020; ARAÚJO, 2021; ARAÚJO, 2022).

Além do mais a membrana produzida neste trabalho foi sinterizada a temperatura de 650 °C, o que comprova um menor custo energético em relação as outras membranas apresentadas na literatura (SILVA et al., 2014, SHWETA et al., 2017, MANNI et al., 2020).

Nosso grupo de pesquisa publicou alguns trabalhos relacionados a membranas de baixo custo, inclusive para aplicação na separação de corantes (DO CARMO et al., 2020; ARAÚJO, 2021; ARAÚJO, 2022; DO CARMO, ARAÚJO e RODRIGUES, 2022).

CAPÍTULO 5

ANÁLISE DE CUSTOS

7 ANÁLISE DE CUSTOS

Dois aspectos são necessários para que qualquer tecnologia seja adequada para uso industrial: viabilidade técnica e viabilidade econômica. A produção de membranas cerâmicas de baixo custo tem se mostrado tecnicamente viável na literatura ao longo dos anos, conforme apresentado na revisão bibliográfica (seção 4.9). Mas, a literatura é escassa com relação a questão da viabilidade econômica da produção de membranas de baixo custo. Assim, foram realizadas estimativas do custo da produção das membranas de baixo custo.

De acordo com os autores (Suresh et al., 2016) um dos fatores primordiais no processo de preparação das membranas cerâmicas é o custo de fabricação. Deve-se considerar, principalmente, o custo de matérias primas, mão de obra, consumo energético e equipamento.

7.1 ESTIMATIVA DE CUSTOS DAS MATÉRIAS PRIMAS

Nas Tabelas 22 a 24, estão apresentadas a avaliação de estimativas de custos das matérias-primas utilizadas na preparação das membranas cerâmicas de baixo custo.

Tabela 22 – Estimativas de custos das matérias-primas das membranas cerâmicas de baixo custo (Grupo A).

Matéria-prima	Valor matéria-prima (Kg)	Valor matéria-prima (unidade)
Óxido de magnésio	112,00	0,20
Caulim	92,00	0,08
Argila	26,00	0,02
Custo total da matéria-prima	230,00	0,30

Fonte: Própria (2021)

Os custos das matérias-primas para a produção das membranas cerâmicas foram estimados em R\$ 230,00 e R\$ 0,30 por unidade.

Tabela 23 – Estimativas de custos das matérias-primas das membranas cerâmicas de baixo custo (Grupo E2).

Matéria-prima	Valor matéria-prima (Kg)	Valor matéria-prima (unidade)
Óxido de magnésio	112,00	0,10
Resíduo granito	0,00	0,00
Argila	26,00	0,04
Custo total da matéria-prima	136,00	0,14

Fonte: Própria (2021)

Os custos das matérias-primas para a produção das membranas cerâmicas foram estimados em R\$ 136,00 e R\$ 0,14 por unidade.

Tabela 24 – Estimativas custos das matérias-primas das membranas cerâmicas de baixo custo (Grupo E3).

Matéria-prima	Valor matéria-prima (Kg)	Valor matéria-prima (unidade)
Óxido de magnésio	112,00	0,10
Resíduo granito	0,00	0,00
Argila	26,00	0,04
Custo total da matéria-prima	136,00	0,14

Fonte: Própria (2021)

Tabela 25 – Estimativas custos das matérias-primas das membranas cerâmicas de baixo custo (Grupo E4).

Matéria-prima	Valor matéria-prima (Kg)	Valor matéria-prima (unidade)
Óxido de magnésio	112,00	0,10
Resíduo granito	0,00	0,00
Argila	26,00	0,04
Caulim	92,00	0,08
Amido	20,00	0,01
Custo total da matéria-prima	250,00	0,23

Os custos das matérias-primas para a produção das membranas cerâmicas foram estimados em R\$ 136,00 e R\$ 0,14 por unidade.

Ao comparar as membranas cerâmicas de baixo custo do grupo A com os grupos E2 e E3, identifica-se que o custo do grupo A foi superior ao grupo E. Este fato pode ser explicado pelas matérias-primas utilizadas. No caso do grupo E foi utilizado o resíduo de granito, conseqüentemente reduz o custo de preparação das membranas, uma vez que tem custo zero.

7.2 ESTIMATIVAS DE CUSTO ENERGÉTICO (COM BASE NO CUSTO DE ENERGIA)

Na Tabela 25 estão apresentadas as estimativas de custo energético para a produção das membranas cerâmicas de baixo custo dos grupos A, E2, E3 e E4.

O custo foi estimado com base no preço de matérias-primas e o custo de energia para secar e sinterizar.

Tabela 6 – Estimativas de custo energético para a preparação da membrana cerâmica de baixo custo para os grupos A, E2 e E3 e E4.

Equipamento	Potência do aparelho (Kw/h)	Tempo de utilização do equipamento (h)	Tarifa de consumo sem ICMS (R\$/Kw/h)	Custo energético do equipamento (R\$)
Moinho de bolas	0,15	2	0,48605	0,14
Estufa	0,82	24		9,56
Mufla	6,00	4		11,66
Custo energético Total (R\$)				21,66

Fonte: Própria (2021)

O custo energético para preparação das membranas (Grupos A, E2, E3 e E4) é de R\$ 21,66, no entanto, são preparadas 10 membranas por vez, logo, esse valor é dividido por 10, assim, o custo de preparação de cada membrana é de R\$ 2,16. Para o cálculo do consumo de energia elétrica foi utilizada a equação.

$$C = T.P.t \text{ (Equação 3)}$$

Em que: C: custo da energia elétrica consumida (R\$); T: tarifa de consumo sem ICMS (R\$/kwh); P: potência do aparelho utilizado (kw); t: tempo de utilização do equipamento (horas).

O custo de produção é avaliado como 0,18 US\$/membrana ou 97 US\$/m². Comparativamente, o custo da membrana relatado pelos autores é de 250 US\$/m² e os relatados pelos autores são 172 e 197 US\$/m². Além disso, as membranas preparadas são muito mais baratas do que as membranas cerâmicas comerciais feitas de α -alumina (US\$ 500-1000/m²) já que o preço da alumina é de cerca de 100 vezes maior que o caulim e requer temperatura de sinterização acima de 1600 °C. Neste estudo, a temperatura de sinterização foi muito menor do que 1200 °C, que contribui com uma redução de custo energético na produção da membrana.

CAPÍTULO 6

MONITORAMENTO TECNOLÓGICO

8 MONITORAMENTO TECNOLÓGICO

O monitoramento tecnológico foi empregado com o objetivo de mapear patentes que envolvam membrana cerâmica. As buscas foram realizadas empregando palavras-chave e/ou classificação internacional de patentes (International Patent Classification – IPC) como entrada para a ferramenta Questel Orbit®. Inicialmente, buscou-se como palavras-chave: “Membrana”, “cerâmica e “resíduo”, nos campos título, resumo e reivindicações, de forma a obter o maior número possível de documentos de 1998 a 2018.

Foram encontrados 45965 documentos de patentes a partir dos termos de busca. A análise dos documentos de patentes foi realizada com o intuito de extrair informações em três níveis diferentes: Macro, Meso e Micro.

A análise no nível Macro consiste em extrair as informações dos documentos de acordo com a série histórica de depósitos/publicações, a distribuição por países, por universidades, centros de pesquisa e empresas ligadas ao conhecimento científico e desenvolvimento da tecnologia, parcerias (internacionais e com empresas).

Na análise nível Meso, os documentos são categorizados de acordo com os aspectos mais relevantes em torno do tema estudado, considerando a seguinte taxonomia:

a) Processos e tecnologia: quando são identificados nos documentos etapas e tecnologias relacionadas ao tema;

b) Matéria -prima: com a identificação das principais matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da tecnologia estudada.

c) Equipamento: com identificação dos principais equipamentos utilizados para desenvolvimento da tecnologia estudada.

d)Análise de caracterização: com a identificação do interesse dos pesquisadores na caracterização do produto, avaliação de rendimentos e custos econômicos.

Por último, tem-se a análise nível Micro na qual são identificadas as particularidades e detalhamentos de cada taxonomia da análise Meso. É importante ressaltar que um mesmo documento pode estar incluído em mais de uma taxonomia.

Os estudos prospectivos tentam elucidar a natureza, o valor, a probabilidade e determinar o tempo de desenvolvimentos científicos e tecnológicos pertinentes.

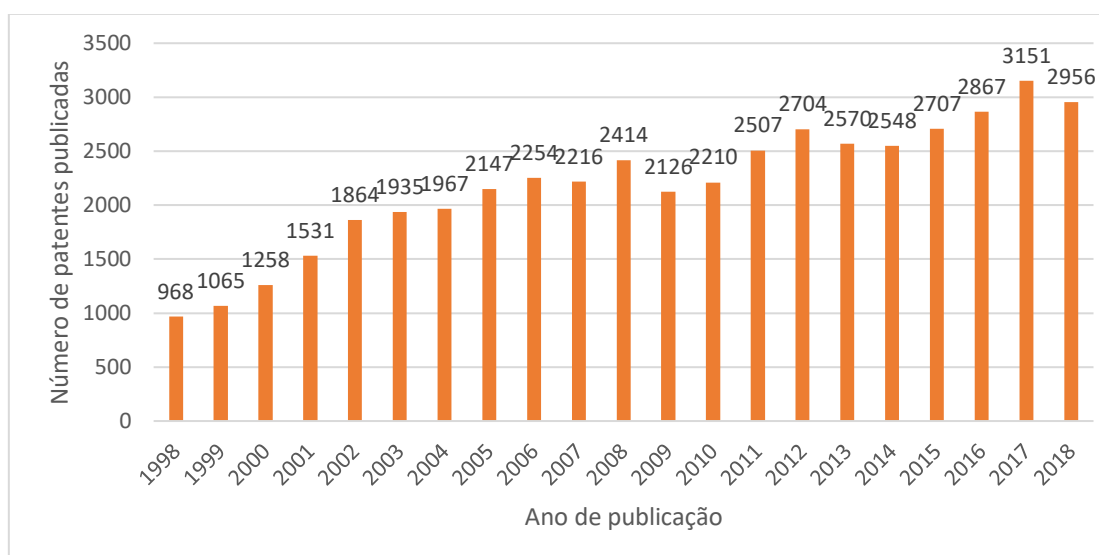
As atividades de prospecção devem estar estreitamente ligadas ao processo de formulação de políticas e estratégias das organizações, sejam elas privadas ou públicas. O procedimento metodológico consistiu em levantamento de dados da plataforma Questel Orbit®, que serviu de apoio para a extração de informações para este estudo.

8.1 ANÁLISE MACRO

Após a realização das buscas e leitura do conteúdo dos documentos de patentes, no espaço temporal de 1998 a 2018, selecionados a partir da metodologia aplicada, as informações extraídas foram analisadas nos três níveis de análise (macro, meso e micro).

Na Figura 39, pode-se observar a quantidade de patentes no período de 1998 a 2018 relacionada à utilização de membranas cerâmicas utilizando resíduos em número de patentes por ano.

Figura 39 – Número de patentes no período de 1998 a 2018 conforme plataforma Questel Orbit®.



Fonte: Dados da Pesquisa (2022).

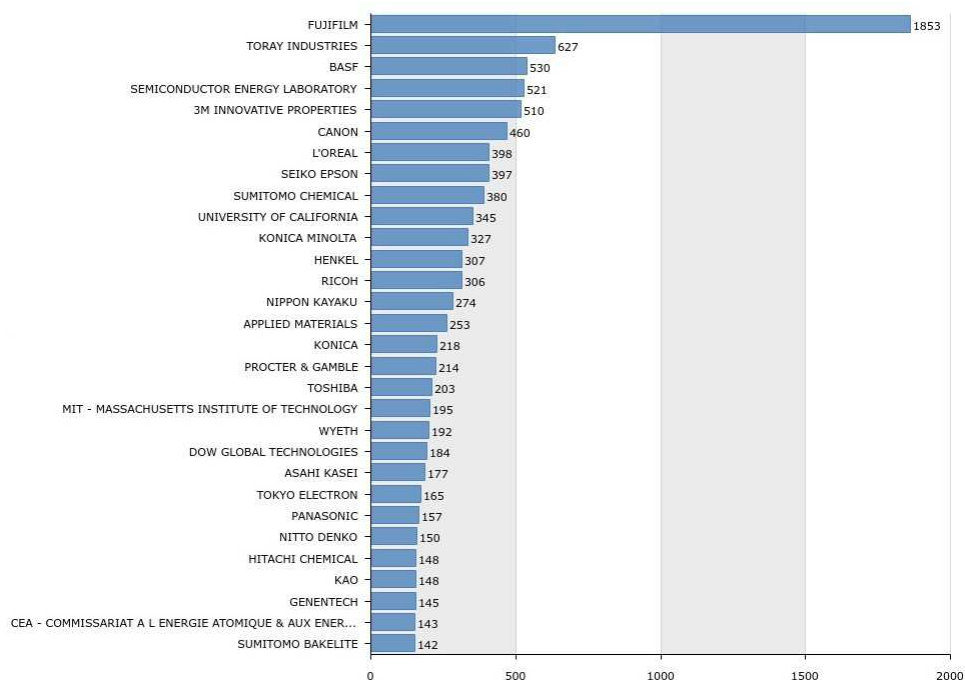
Pode-se observar um aumento exponencial do número de patentes registradas. O máximo registrado do ano de 2018, este bem recente, explicita a atualidade do tema, em que 2956 pedidos de patentes foram publicados. Este aumento pode estar correlacionado, principalmente, ao aumento na demanda do mercado por materiais

de baixo custo para minimizar o custo do processo de separação com membranas, dentre esses materiais estão as argilas e os resíduos industriais.

8.1.1 Distribuição de patentes por instituição

Na Figura 40, demonstra-se os resultados relativos às instituições que desenvolvem tecnologias relacionadas a membranas cerâmicas e pode-se constatar que dentre as empresas citadas a Fujifilm destaca-se como a empresa que mais depositou patentes, foram 1853. Em seguida, as empresas Toray industries, Basf, Semiconduction Energy Laboratory e JM innovative properties depositaram mais de 500 patentes cada. Conseqüentemente, estas informações demonstram a relevância do tema.

Figura 40 – Distribuição das patentes por instituição ou empresa conforme plataforma Questel Orbit®.



Fonte: Dados da Pesquisa (2022).

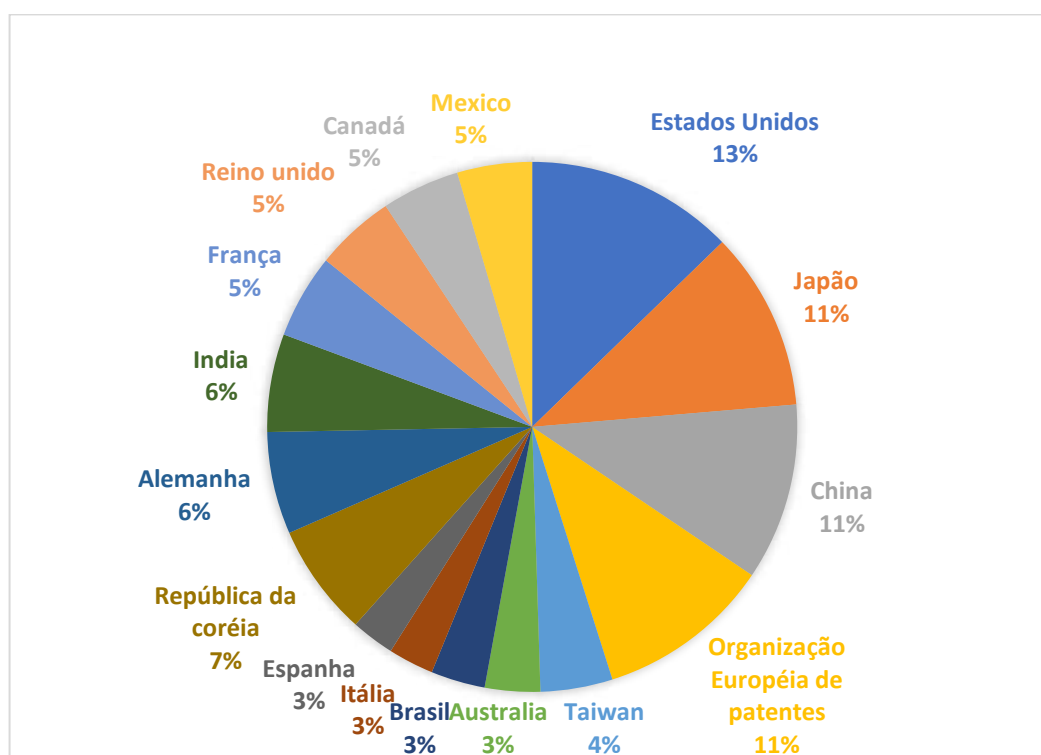
8.2 ANÁLISE MESO

8.2.1 Distribuição de Patentes por País

Em relação aos países de origem das instituições, destacam-se os Estados Unidos, o Japão, a China e a organização europeia de patentes, que juntas somam

quase 50 % do total de número de patentes. Na Figura 41, os índices apresentam a expressividade dos Estados Unidos e do Japão nos consideráveis avanços no campo científico, especificamente na área de tratamento de efluentes e fabricação de membranas cerâmicas. Evidencia-se também a Índia, Alemanha e a República da Coreia. A relevância do entendimento geralmente e do conhecimento tecnológico particularmente para uma sociedade nos planos políticos, econômicos, culturais e sociais é inegável. Quando se refere a sociedade ou país rico se está, principalmente se reportando a países que atingiram um elevado grau de desenvolvimento tecnológico.

Figura 41 – Quantitativo da distribuição das patentes por país conforme plataforma Questel Orbit®.



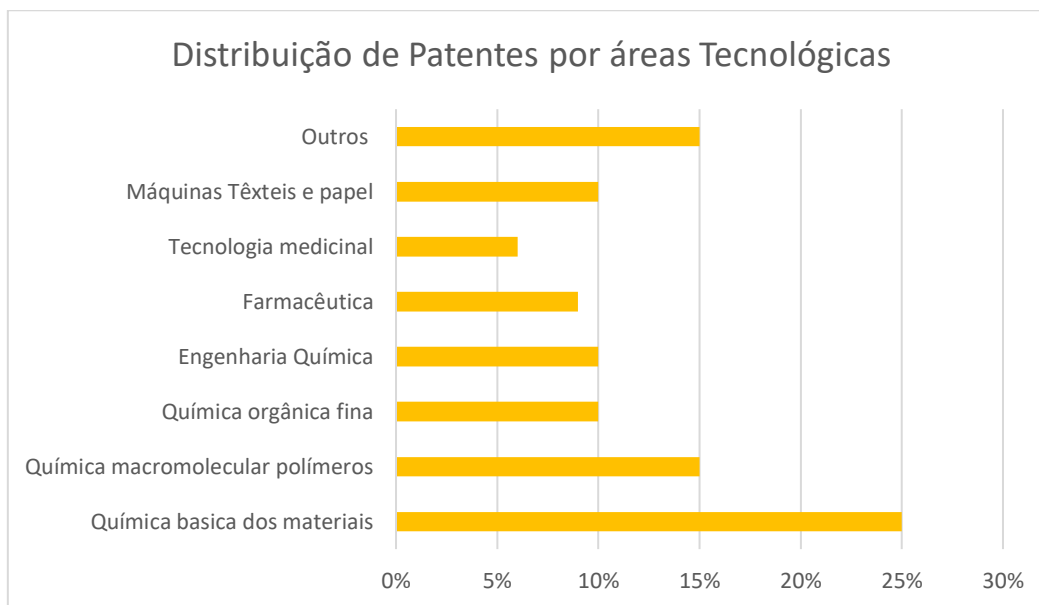
Fonte: Dados da Pesquisa (2022).

8.2.2 Distribuição do número de patentes por domínio tecnológico

Na Figura 42 são mostradas as áreas que apresentam maior percentual de patentes, pode-se destacar a tecnologia para a Química básica dos materiais, Química macromolecular (polímeros) e Química orgânica fina. Também foram mencionadas outras áreas de relevância como Engenharia química, química

medicinal e máquinas têxteis e papeis. Para análise meso foram investigados 3469 documentos de patentes.

Figura 42 – Distribuição das patentes por Domínio Tecnológico conforme plataforma Questel Orbit®.

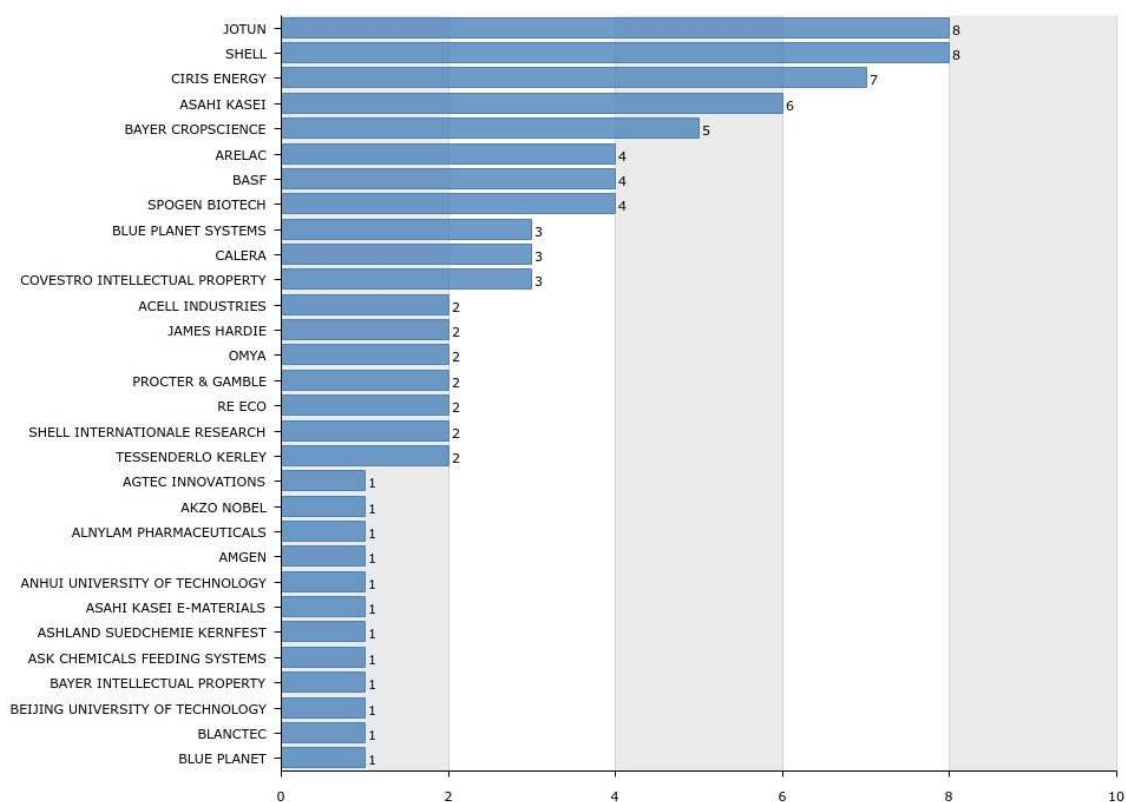


Fonte: Dados da Pesquisa (2022).

8.3 ANÁLISE MICRO

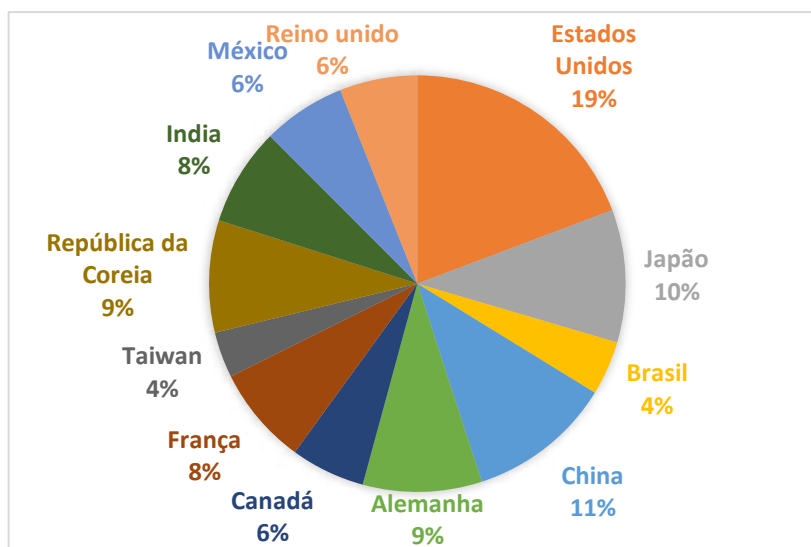
Na Figura 43, demonstra-se os resultados relativos às empresas que desenvolvem tecnologias relacionadas a utilização de Magnesita e pode-se constatar que dentre as empresas citadas a Jotun e a Shell destacam-se como as empresas que mais depositaram patentes, foram 8 cada de um total de 124 patentes. Em seguida as empresas Bayer, Asaki Kaseid e Ciris Energy depositaram 5, 6 e 7 patentes respectivamente.

Figura 43 – Distribuição das patentes por empresa conforme plataforma Questel Orbit®.



Fonte: Dados da Pesquisa (2022).

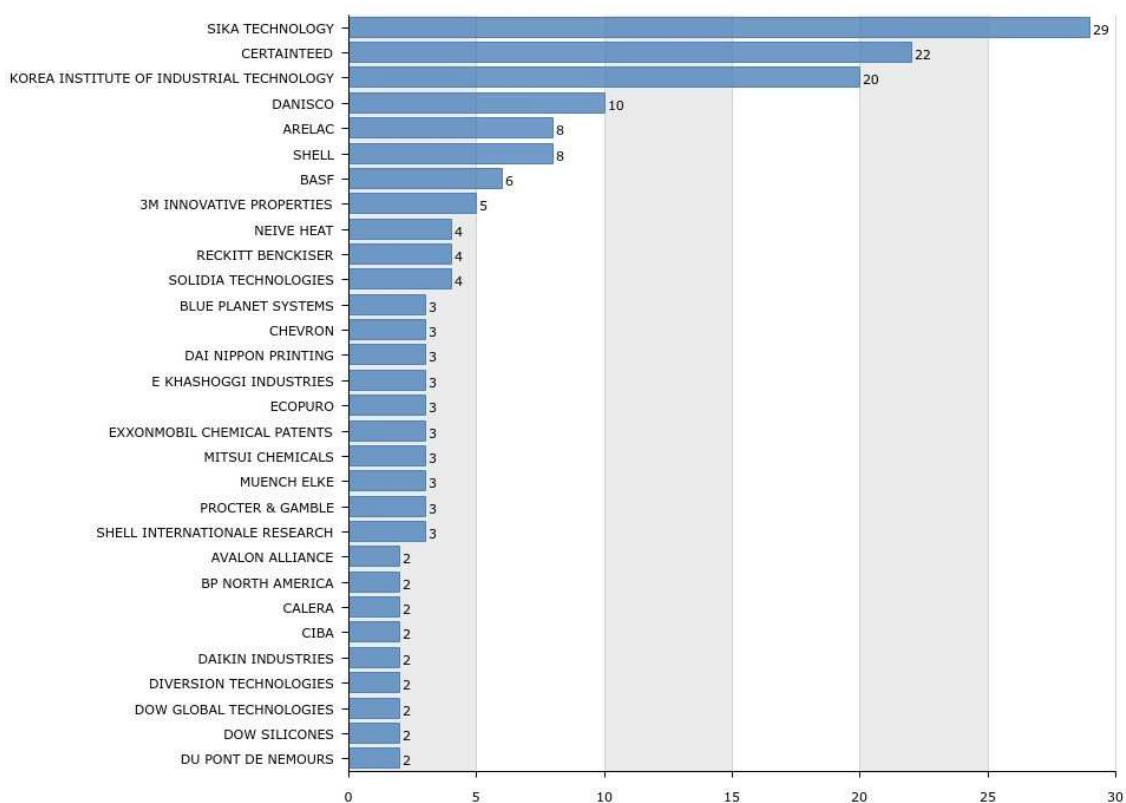
A Figura 44 apresenta os percentuais das patentes publicadas pelos países. É possível observar que os Estados Unidos, por exemplo, possuem 16 % das patentes publicadas de 1998 a 2018. Valor próximo dos percentuais de patentes depositadas por outros Países, como o Japão e China que possuem 10 % e 14 %, respectivamente.

Figura 44 – Distribuição do número de patentes por país de origem.

Fonte: Dados da Pesquisa (2022).

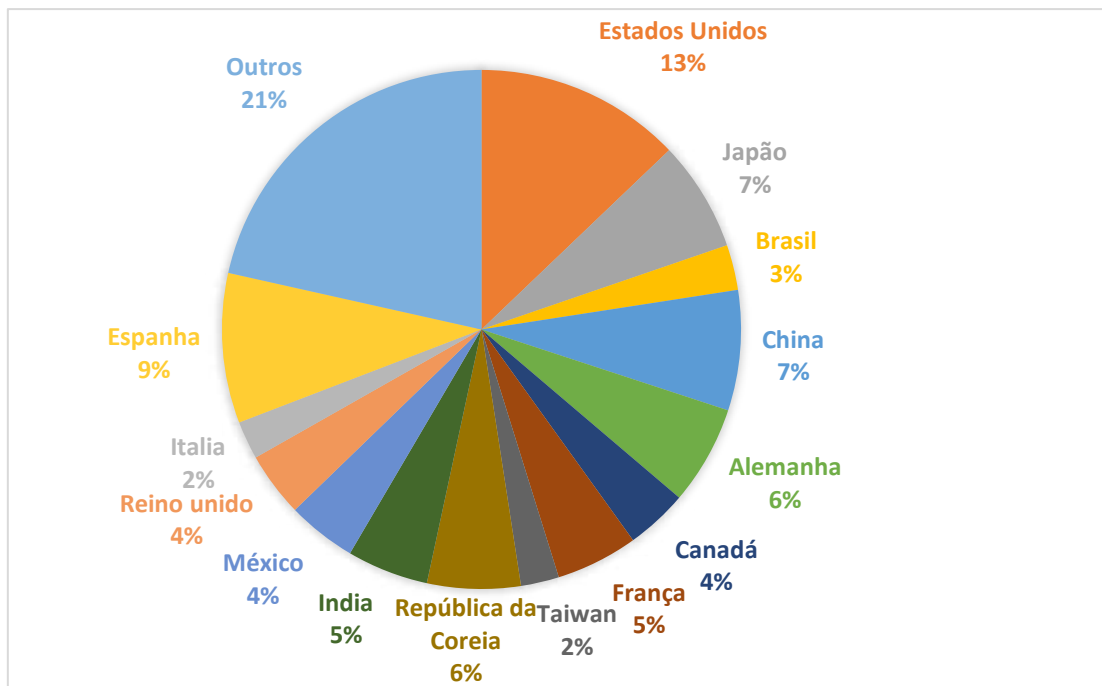
As instituições que desenvolvem tecnologias relacionadas a produção de Membranas cerâmicas utilizando granito foram classificadas em empresas e universidades/centros de pesquisas. Dentre essas, as empresas foram as que mais se destacaram no número de patentes. Essa distribuição está representada na Figura 45. Percebe-se que a empresa Korea Institute of Industrial Technology, Certainteed e Sika Technology, lideram o número de patentes publicadas com 20, 22 e 29 patentes cada respectivamente, em seguida temos a Danisco, a Arelac e Shell com 10 e 8 patentes publicadas cada.

Figura 45 – Distribuição das patentes por instituição ou empresa conforme plataforma Questel Orbit®.



Fonte: Dados da Pesquisa (2022).

A Figura 46 a seguir apresenta os percentuais das patentes publicadas pelos países, o qual é possível observar que os Estados Unidos, por exemplo, possuem 13 % das patentes publicadas de 1998 a 2018. Valor superior dos percentuais de patentes depositadas por outros Países, como o Japão e Espanha que possuem 7 % e 9 % respectivamente.

Figura 46 – Distribuição do número de patentes por país de origem.

Fonte: Dados da Pesquisa (2022).

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

9 CONCLUSÕES

Foram preparadas diversas composições das membranas cerâmicas de baixo custo via compactação uniaxial a seco e selecionada a que apresentou melhores características para ser avaliada no tratamento de efluentes contendo corantes (azul de metileno e azul reativo) em escala de laboratório.

A membrana selecionada contém na sua composição 65 % de argila chocobofo, 5 % de caulim, 20 % de concentrado de Magnesita e 10 % de amido e temperatura de sinterização de 650 °C. O valor da porosidade encontrado foi de 53 %, tamanho médio de poros de 0,48 µm e Fluxo de Água pura no valor de 520 L/m².h

Portanto, é possível concluir que membrana confeccionada a partir do uso das matérias-primas regionais e sinterizada na temperatura de 650 °C é promissora para o processo de fabricação de membranas cerâmicas de baixo-custo e que possui um baixo custo energético.

A membrana selecionada, codificada como membrana cerâmica de baixo custo E4, foi avaliada no processo de filtração com os corantes azul de metileno e azul reativo, evidenciando altos valores de rejeição.

A reutilização da membrana cerâmica de baixo custo E4 teve um bom desempenho com os corantes, após 15 ciclos sucessivos.

Portanto, a membrana cerâmica de baixo custo E4 pode ser usada como membrana eficaz para os corantes azul de metileno e azul reativo, e pode ser utilizada várias vezes sem regeneração, o que é relevante quando se considera seu uso potencial para aplicações no setor industrial, além de ser uma importante estratégia para a sustentabilidade ambiental.

A partir da prospecção tecnológica abordada nesta tese foi possível avaliar a evolução das tecnologias de produção de membranas cerâmicas e suas evoluções ao longo dos anos. A partir do estudo das patentes publicadas de 1998 a 2018, pode-se destacar que é considerada uma área relevante e estratégica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU ELELLA, M.H., SABAA, M.W., ELHAFEEZ, E.A., MOHAMED, R.R. Crystal violet dye removal using crosslinked grafted xanthan gum. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 137, p.1086-1101, 2019.

ACHIOU, B., ELOMARI, H., OUAMMOU, M., ALBIZANE, A., BENNAZHA, J., ALAMIYOUNSSI, S., EL AMRANI, I.E., AADDANE, A., 2016. Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan (Central Middle Atlas). **Journal of Materials and Environmental Science**. v.7 (1), p.196–204, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO – **ANM. Sumário mineral 2018** (ano base 2017). 2018. Disponível em: https://www.gov.br/anm/pt-br/centraisde-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economiamineral/sumario_mineral/pasta-sumario-brasileiromineral-2018/caulim_sm_2018. Acesso em 18 julho. 2021.

ALFTESSI, S.A.; OTHMAN, M.H.D.; ADAM, M.R.; FARANG, T.M.; Ismail, A.F.; RAHMAN, A.M.; JAAFAR, J.; HABIB, M.A.; RAJI, Y.O.; Hubadillah, S.K.; Novel Silica Sand Hollow Fibre Ceramic Membrane for Oily Wastewater Treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, p.104975, 2021.

ALVENTOSA-DELARA, E.; BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; IBORRA-CLAR, M.I. Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance. **Journal of Hazardous Materials**. v. 209–210 p. 492-500, 2012.

AMBIKA, S.; SRILEKNHA, v. Eco-safe chemico thermal conversion of industrial graphite waste to exfoliated graphene and evaluation as engineered adsorbent to remove toxic textile dyes. **Environmental Advances**. V.4, 2021.

AYGUN, A.; BILGEHAN, N.; SEVIMLI, M.F. Treatment of reactive dyebath wastewater by electrocoagulation process: Optimization and cost-estimation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 36(9), p.1441-1449, 2019.

BARAKA, N., SAFFAJ, N., MAMOUNI, R., LAKNIFLI, A., YOUNSSI, S., ALBIZANE, A., EL HADDAD, M. Elaboration of a new flat membrane support from Moroccan clay. **Desalination and water treatment**, v. 52, p. 1357–1361, 2014.

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Contaminants Removal in Waster water Using Membrane adsorbents zeolite Y/alpha-alumina. **Materials Science Forum**. v. 912 p. 12-15, 2018.

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

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation, **Desalination and water treatment**, n. 1, p. 1-8, 2015.

BARROUK, I., ALAMI YOUNSSI, S., KABBABI, A., PERSIN, M., ALBIZANE, A., TAHIRI, S. Elaboration and characterization of ceramic membranes made from natural and synthetic phosphates and their application in filtration of chemical pretreated textile effluent. **Journal of Materials and Environmental Science**. v.6 (8), p. 2190–2197, 2015.

BEJJAQUI, R.; BENHAMMOU, A.; NIBOU, L.; TANOUTI, B.; BONNET, J. P.; YAACOUBI, A.; AMMAR, A. Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 336-340, 2010.

BELIBI BELIBI, P.; NGUEMTCHOUIN, M.M.G.; RIVALLIN, M.; NDINSAMI, J.; SIELIECHI, J.; CERNEAUX, S.; NGASSOUM, M.B. ; CRETIN, M.; Microfiltration

ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment. **Ceramics . Intenational**. v.41, p. 2752–2759, 2015.

BELIBI, P. B.; NGUEMTCHOUI, M. M. G.; RIVALLIN, M.; NSAMI, J. N.; BENITO, J. M.; A.; RUBIO, F.; RODRIGUEZ, M. A. preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, **Journal of the European ceramic Society**, v. 25, p.1895-1903, 2005.

BENITO, J. M.; CONESA, A.; RODRÍGUEZ, M. A. Membranas cerâmicas. Tipos, Métodos de Obtención y caracterización. **Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 43, n. 5, p. 829-842, 2004.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, 2006.

BERRADI, M.; HSISSOU, R. HSISSOU.; KHUDHAIR, M.; LAKDIOUI, T.; BEKHTA, A.; EL GOURI, M.; RAFIK, M.; EL BACHIRI, A.; EL HARFI, A. Ultrafiltration of wastewater-models loaded with indigo blue by membranes composed of organic polymers at different percentages: comparative study, Moroc. **Journal Chemical**, v. 7, p. 230–235, 2019.

BHAVE, R. R., **Synthesis Characteristics and Applications. Inorganic Membranes**. Van Nostrand Renhold: New York, 1991.

BODDEKER, K. W. **Journal Membrane Science**., v. 100, p.65-68, 1995.

Bose S, Das C. Preparation and characterization of low cost tubular ceramic support membranes using sawdust as a poreformer. **Materials Letters**. v. 110, p. 152-155, 2013.

BOUAZIZI, A.; BREIDA, M.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; CALVO, J.I.; AADDANE, A.; et al. Removal of dyes by a new nano–TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on

low-cost support prepared from natural Moroccan bentonite. **Applied Clay Science**. v. 149 p. 127–135, 2017.

BOUAZIZI, A.; SAJA, S.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, Q.; CALVO, J.I.; AADDANE, A.; S.A. YOUNSSI, S.A. Elaboration and characterization of a new flat ceramic MF membrane made from natural Moroccan bentonite. Application to treatment of industrial wastewater. **Applied Clay Science**, v.132-133, p.33-40, 2016.

BRAGA, B.; HESPANHOL, E.; CONEJO, J. L. **Introdução a engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. v.2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BURGGRAAF, A. J., COT, L. **Fundamentals of Inorganic Membranes Science and Technology**, series 4, 1st Ed., Elsevier Science B. V, Amsterdam,1996. ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment. **Ceramics International**, v. 41, p. 2752–2759, 2015.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of Inorganic Membranes Science and Technology**. Elsevier, Amsterdam, 1996.

BURITI, B. M. A. B.; BURITI, J. S.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A. Estudo das propriedades estruturais, térmicas, químicas e granulométricas de argilas com perspectivas em tratamentos medicinais, terapêuticos e estéticos. **14º Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais**, Órgãos Artificiais e Engenharia de Tecidos - SLABO 5ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais - OBI 20 a 24 de agosto de 2017 - Maresias - SP – Brasil.

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

CARDOSO, W.; BAPTISTA, R. C.; MACHADO, T.A.P.; GALDINO, A.G.S.; FELICE, R. Avaliação da incorporação de resíduo de corte de mármore e granito em concreto para

produção de pisos intertravados para pavimentação. **Ifes ciência**, v. 7, n. 1 p. 01-17, 2021.

CETRULO, T.B.; MARQUES, R.C.; MALHEIROS, T.F.; CETRULO, N.M.; Monitoring inequality in water access: challenges for the 2030 agenda for sustainable development. **Science of the total environment**. v.727.p. 1-14, 2020.

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.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 fev. 2021.

COT, L.; GUIZARD, C.; JULBLE, A.; LARBOT, A. Inorganic Membranes: Preparation Characterization, Specific Applications. **Industrial Ceramics**, v. 8, n. 1, p. 53-57, 1988.

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

CUNHA, R. S. S. **Preparação e caracterização de membranas compósitas tubulares aplicadas a separação de emulsão óleo/água**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

DEL COLLE, R.; HANEDA, R. N.; LONGO, E.; GODINHO, M. J. & FONTES, S. R. Método de impregnação química aplicado em tubos microporosos e membranas tubulares para a microfiltração de emulsões e suspensões de bactérias. **Cerâmica**, v. 54, p. 21-28, 2008.

DICKHOUT, J.M.; MORENO, J.; BIESHEUVEL, P.M.; BOELS, L.; LAMMERTINK, R.G.H.; VOS, W.M. Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. **Journal of Colloid and Interface Science** v.487, p. 523–534, 2017.

DO CARMO, E. S.; ARAÚJO, A. B. F.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de membrana cerâmica a base de argila chocobofe e resíduos industriais. **Conjecturas**, ISSN: 1657-5830, Vol. 22, Nº 1, 2022.

DO CARMO, E. S.; SILVA, L. R. B.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Produção de membranas cerâmicas de baixo custo: influência da temperatura de sinterização. In **Tecnologia, investigação, sustentabilidade e os desafios do século XXI**, p. 812–826, 2020.

EL-NEMR, A. **Non-Conventional Textile Waste Water Treatment**. 1 ed. Nova Science Publishers. New York, 2012.

ELOMARI, H., ACHIOU, B., OUAMMOU, M., ALBIZANE, A., BENNAZHA, J., ALAMI YOUNSSI, S., ELAMRANI, I. Elaboration and characterization of flat membrane supports from Moroccan clays. Application for the treatment of wastewater. **Desalination Water Treatment**. p. 1-9, 2015.

ELOMARI, H., ACHIOU, B., OUAMMOU, M., ALBIZANE, A., BENNAZHA, J., ALAMI YOUNSSI, S., ELAMRANI, I. Preparation and characterization of low-cost zirconia/clay membrane for removal of acid orange 74 dye. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

EOM, J.H., YEOM, H.J., KIM, Y.W., SONG, I.H. Ceramic membranes prepared from a silicate and clay-mineral mixture for treatment of oily wastewater. **Clay Clay Minerals**, v. 63, p. 222–234, 2015.

FANE, A. G.; WANG, R.; JIA, Y.; **Membrane Technology: Past, Present and Future**. In: Wang, L. K.; Chen, J. P.; Shaman, N. k. membrane and desalination Technologies. **Springer Science + Business Media**, LLC, p. 1 – 38, 2011.

FANG, J., QIN, G., WEI, W., ZHAO, X., JIANG, L. Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-inwater emulsion. **Desalination**, v. 311, p. 113–126, 2013.

FONSECA, C. G.; DE CARVALHO, G. S. G.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 132-140, 2016.

GARCIA, L.R.; BRANDÃO, P.R.G.; LIMA, R.M.F. (eds.). **Rochas e Minerais Industriais - CETEM**, p.490-511, 2005.

GAVIRIA-ARROYAVE, M. I.; OSORIO-ECHAVARRÍA, J.; GÓMEZ-VANEGAS, N.A. Evaluación del escalamiento de un reactor para el tratamiento de efluentes textiles usando Bjerkandera sp. **Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia**, v.88, p. 80-90, 2018.

Ghosh D, Sinha MK, Purkait MK. A comparative analysis of low-cost ceramic membrane preparation for effective fluoride removal using hybrid technique. **Desalination**. v. 327, p. 2-13, 2013.

GONZÁLEZ, G.; FRANCO, Z. A.; TAVARES, A. F. C.; DIBAI, A. J. V.; PORTO, J. H. S. **Emulsões e borras (parte 1): teoria da formação e quebra das emulsões**. Boletim Técnico. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, v. 31, p. 95-103, 1988.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.; Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUPTA, H.V.; KLING, H.; On typical range, sensitivity, and normalization of Mean Squared Error and Nash-Sutcliffe Efficiency type metrics. **Water Resources Research**, V.47 n. 10 (W10601), 2011.

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

HAQUE, S.M.D.; NAHAR, N.; SAYEM, M.D, S. Industrial water management and sustainability: Development of SIWP tool for textile industries of Bangladesh. **Water Resources and industry**, v.25, 2021.

HARABI, A., ZENIKHERI, F., BOUDAIRA, B., BOUZERARA, F., GUECHI, A., FOUGHALI, L., A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, 1329–1340, 2014.

HARABI, A.; ZENIKHERI, F.; BOUDAIRA, B.; BOUZERARA, F.; GUECHI, A.; FOUGHALI. A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p.1329–1340, 2014.

HOSSAIN, L.; KHAN, M.S. Blue and grey water footprint assessment of textile industries of Bangladesh, **Proceedings of 5th International Conference on Chemical Engineering**. p. 437–449, 2017.

ISSAOUI, M.; LIMOUSY, L. Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications. **Comptes Rendus Chemie**, v. 22, p. 175-187, 2019.

JEDIDI, I., KHEMAKHEM, S., LARBOT, A., BEN AMAR, R. Elaboration and characterization of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes. **Ceramics International**, v. 35, p.2747–2753, 2009.

KAMOUN , N.; HAJJEJI ,W.; ABID , R.; RODRIGUEZ , M. A. .; JAMOSSI, F. Elaboration and properties of low-cost ceramic microfiltration membrane from local Tunisian clay for wastewater treatment. **Cerâmica** v. 66 p. 386-393, 2020.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S.Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal Environmental Chemical Engineering**. v. 6, p. 4676-4697, 2018.

KAUR, H.; BULASARA, V.K.; GUPTA, R.K. Preparation of kaolin-based low-cost porous ceramic supports using different amounts of carbonates. **Desalination Water Treatment**, p.1-10, 2015.

KAUR, H.; KUMAR, V.; RAJ, B.; GUPTA, R.K. Effect of carbonates composition on the permeation characteristics of low-cost ceramic membrane supports. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, p.185-194, 2016.

KIMURA I. Y.; FÁVERE V. T. DE; LARANJEIRA M. C. M.; JOSUÉ A.; NASCIMENTO A. Do. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. *Acta Scientiarum*. v. 22, p. 1161-1166, 2000.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; VUJEVIC, D.; PETERNEL, I.; LOCKE B. R. Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. *Journal of Hazardous Materials*. v. 117, p. 113-119, 2005

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

KOSTOV I. **Mineralogia**. Embrey e J. Phemister. Edinburgh (Oliver e Boyd), 1968. 587 p. 505, 1968. <https://doi.org/10.1180/minmag.1969.037.288.27>

LI, C.; SUN, W.; LU, Z.; AO, X.; LI, S. Ceramic Nanocomposite Membranes and Membrane inlay: A review, **Water Research**, 2020.

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

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

LIMA, R. C. O. ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A.; SILVA, M. C. ; FRANÇA, K. B. Use of ceramic membrane for indigo separation in effluent from textile industry. **Materials Science Forum**, v. 798-799, p. 537-541, 2014.

LIMA, R. C. O., NEVES, G. A., CARVALHO, J. B. Q. *Aproveitamento de Resíduo de Serragem de Granito em Paredes Monolíticas de Solo-Cimento*. In: **XVII Simpósio de Engenharia da Produção**, Bauru - SP. 2010.

LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de Zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel. **Scientia Plena**, v.8, p.1-3, 2012.

LIU, J.; WANG, N.; ZHANG, H.; BAEYENS, J. Adsorption of Congo red dye on $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles. **Journal of Environmental Management**. v.238, p. 473-483, 2019. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.009. Epub.2019. PMID: 30877940.

MANNI, A.; ACHIOU, B.; KARIM, A.; HARRATI, A.; SADIK, C.; OUAMMOU, M.; ALAMI, S.; YOUNSSI.; EL BOUARI, A. New low-cost ceramic microfiltration membrane made from natural magnesite for industrial wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8, p. 103906 (2020).

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.

MONASH, P; PUGAZHENTHI, G. Development of Ceramic Supports Derived from Low-Cost Raw Materials Membrane Applications and its Optimization Based on

Sintering Temperature. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 8, p. 227–238, 2011.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N.; Degradation and Toxicity Reduction of Textile Effluent by Combined Photocatalytic and Ozonation. **Processes. Chemical**, v. 40, p. 369 – 373, 2000.

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 5, p. 97-107, 2011.

MOUIYA, M.; ABOURRICHE, A.; BOUAZIZI, A.; BENHAMMOU, A.; EI HAFIANE, Y.; ABOULIATIM, Y.; NIBOU, L.; OUMAM, M.; OUAMMOU, M.; SMITH, A.; HANNACHE, H. Flat Ceramic Microfiltration Membrane Based on Natural Clay and Moroccan Phosphate for Desalination and industrial wastewater treatment. **Desalination**, v. 427, p. 42-50, 2018.

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

NASCIMENTO, A.S .; SANTOS, C.P .; MELO, F.M.C .; OLIVEIRA, V.G.A .; OLIVEIRA, R.M.P.B .; MACEDO, Z.S .; OLIVEIRA, H.A. Produção de argamassa de gesso com incorporação de resíduos de corte de granito. **Journal of Cleaner Production**. v. 265 , 2020.

OLIVEIRA G. C. **Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Performance of natural sodium Clay treated with ammonium salt in the separation

of emulsified oil in water. **Brasilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 6, p. 171-183, 2012.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento de Recursos Hídricos - **Água para um mundo sustentável**. 2015. Disponível em: <http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015ExecutiveSummary_POR_web.pdf>. Acesso em: 20 agosto. 2021.

PADAKI, M.; MURALI, R, S.; ABDULLAH, MS.; MISDAN, N.; OSLEHYANI, A.; KASSIM, M.; HILAL, N.; ISMAIL, AF. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**. v, 357, p.197–207, 2015.

PALACHE, C.; BERMAN, H.; FRONDEL, C. Dana's System of Mineralogy, New York: **John Wiley & Sons**, Inc., vol. II, 7th. ed. 1124p, 1963.

PEREIRA, L.; ALVES, M.; **Capítulo 4: corantes - impacto ambiental e remediação** A. Malik , E. Grohmann (Eds.) , Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability , **Springer Science + Business Media BV** ., p. 111 - 154 , 2012.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 1-8, 2007.

POHL, W. **Comparative geology of magnesite deposits and occurrences. Magnesite**. Geol. Mineral. Geochem. Form. Mg-Carbonates, p. 1-13, 1989.

POZO-ANTONIO, J.S.; DIONÍSIO, A.; VAZQUEZ, C. Effects of staining agents on an ornamental granite. **Journal of Building Engineering** v.44, 2021.

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, n. 1-2, p. 229-239, 2005.

RASHAD, M.A. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, v.41, p.303–318, 2013.

RAUF, M.A.; ASHRAF, S. Survey of Recent Trends in Biochemically Assisted Degradation of Dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 520-530, 2012.

REED, J. S. **Introduction to the principles of ceramic processing**. Wiley Interscience. p. 128. 1988.

RICHARD, W. BAKER.; **Membrane Technology and applications: Overview of Membrane**. Science and Technology. In: Richard W. baker.; Ed. Jonh Wiley & Sons – USA- 2012.

RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petrol industry. **Materials Science Forum**, v. 660, p. 1037-1042, 2010 (a).

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Performance or organophilic Clay as adsorbent in the oil/water separation process. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 4, p. 49-58, 2010 (b).

RONDON, G.G.; MARCONDES, M.A.; SOUZA, V.A.F.; ITAYA, N.M.; GONÇALVES, A.M.M. Implantação de sistema de aproveitamento de água pluvial para fins não potáveis em residências na cidade de São Paulo. **Atas de Saúde Ambiental - ASA** (São Paulo, Online), v.3, p. 60-65, 2015.

ROSA, J. M., BAPTISTA, E. A., SANTANA, J. C. C. Reuso de Efluentes Têxteis Gerados por Tingimentos de Algodão Efetuados com Corantes Pretos, **Revista Química Têxtil**, v.33, 2010.

SAHINKAYA, E.; SAHIN, A.; YURTSEVER, A.; KITIS, M. Concentrate minimization and water recovery enhancement using pellet

precipitator in a reverse osmosis process treating textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 222, p.420–427, 2018.

SAJAA, S.; BOUAZIZIA, A.; B. ACHIOUB, B.; OUADDARIA, C.H.; KARIMA, A.; OUAMMOUA, M.; AADDANEA, A.; BENNAZHAA, J.; YOUNSSI, A.A. Fabrication of low-cost ceramic ultrafiltration membrane made from bentonite clay and its application for soluble dyes removal. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 40 p. 2453–2462, 2020.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH M.H.; RENE, E.R.; FIROOZBAHR. M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process safety and Environmental protection**, v.143 p.138-163, 2020.

SAUFI, H.; ALOUANI, M.E.; ARIDE, J.; TAIBI, M.H. **Biossorção de rodamina B a partir de solução aquosa usando pós de Eichhornia crassipes: estudos isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos**. **Chemical Data Collection**, v. 25, 2020.

SCHEIBLER, J. R.; SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process. **Desalination and water treatment**, v. 52, n. 1, p. 1-7, 2014.

SCHEIBLER, J. R.; SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process. **Desalination and water treatment**, v. 56, p. 3561-3567, 2014.

SHANNON, M.A.; BOHN, P.W.; ELIMELECH, M.E.; GEORGIADIS, J.G.; MARIÑAS, B.J.; MAYES, A.M. Ciência e tecnologia para purificação de água nas próximas décadas. **Nature**, v.452, p. 301–310 2008.

SHEM, Y. H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. **Chemosphere**, v. 44, p. 989-995, 2001.

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

SILVA, A.A., **Estudo de Membranas Cerâmicas na Separação de Água/Óleo** MONOGRAFIA ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, Campina Grande, 2003.

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, R. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Obtenção de membrana cerâmica para tratamento de efluente da indústria têxtil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2 p. 81–85, 2014.

SILVA, L. R. B.; SILVA, F. A. DE. S.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Low cost ceramic membrane for treatment of oily effluents. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 13, e 253101321071, 2021.

SOUZA CUNHA, R.S.; MOTA, J.D.; MOTA, M.F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F., preparation and characterization of tubular composite membranes and their application in water flow measurements, **Materials Science Forum**, v. 912, p. 263-268., 2018.

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

SONWANI, R.K.; SWAIN, G.; GIRI, B.S.; SINGH, R.S.; RAI, B.N.; Biodegradation of Congo red dye in a moving bed biofilm reactor: Performance evaluation and kinetic modeling. **Bioresource Technology**. v.302, p.122811, 2020. doi: 10.1016/j.biortech.2020.122811. Epub 2020. PMID: 32000130.

Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulky Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water – Designation: **ASTM C 20 (2000)**.

TUNDISI, J. G. Limnologia e gerenciamento integrado de recursos hídricos. Avanços conceituais e metodológicos. In: **Ciência & Ambiente**. Gestão das Águas e Uso Múltiplo. v. 1, n. 21. Santa Maria: UFSM. Jul. 1990, p. 09-20.144 _____. Água no século XXI: enfrentando a escassez. São Carlos: RiMa, IIE, 2003.

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

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

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **Journal Colloid Interface Science**, v. 280, p. 27-35, 2004.

WANG, C.; JIANG, X.; ZHOU, L.; GUANGQIANG X.; CHEN ZHENG, J.; MING D.; X, I. A. J. The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v.219, p.469-477, 2013.

YEOM, H.J., KIM, S.C., KIM, Y.W., SONG, I.H., Processing of alumina-coated claydiatomite composite membranes for oily wastewater treatment. **Ceramics International**, v. 42, p. 5024–5035, 2016.

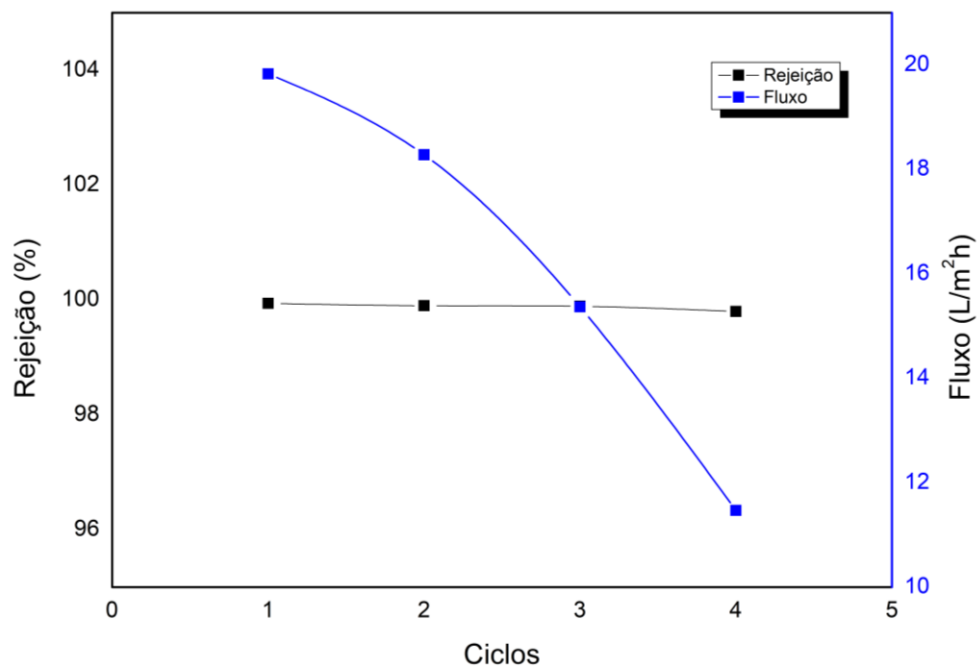
ZAWRAH, M. F.; KHATTAB, R. M.; GIRGIS, L.G.; SHEREEFY, E. E. E.; SAWAN, S. E. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5299-5305, 2014.

ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.

ZHANG, Z.H.; ZHU, H.J.; ZHOU, C.H.; WANG, H. Geopolymer from kaolin in China: An overview. **Applied clay Science** v. 119, p.31-41, 2016.

ZOU, D.; FAN, Y. State-of-the-art developments in fabricating ceramic membranes with low energy consumption. **Ceramics International**, v. 47, p. 14966-14987, 2021.

Anexo I :Rejeição e Fluxo do Corante Azul de metileno para a Membrana A3.



Anexo II: Rejeição e Fluxo do Corante Azul Reativo para a Membrana E3.2

