



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADEMICA DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES COM  
RESÍDUO DE GRANITO PARA SEPARAÇÃO DE ÍNDIGO EM EFLUENTE DA  
INDÚSTRIA TÊXTIL**

**ROSA DO CARMO DE OLIVEIRA LIMA**

Campina Grande-PB

Fevereiro/ 2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES COM  
RESÍDUO DE GRANITO PARA SEPARAÇÃO DE ÍNDIGO EM EFLUENTE DA  
INDÚSTRIA TÊXTIL

Rosa do Carmo de Oliveira Lima

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito para a obtenção do  
título de DOUTORA EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadores: Prof. Hélio de Lucena Lira, Ph.D

Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Agência Financiadora: CNPQ

Campina Grande

2014

## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- L732d      Lima, Rosa do Carmo de Oliveira.  
Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares com residuo de granito para separação de indigo em efluente da indústria têxtil / Rosa do Carmo de Oliveira Lima. – Campina Grande, 2014.  
138 f. : il. Color
- Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
- "Orientação: Prof. Hélio de Lucena Lima, Ph.D , Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".
- Referências:
1. Membranas Cerâmicas. 2. Residuo de Granito. 3. Efluente da Indústria Têxtil. I. Lima, Hélio de Lucena. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.
- CDU 666.3.022.5 (043)

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS TUBULARES USANDO  
RESÍDUO DE GRANITO PARA SEPARAÇÃO DE INDIGO NO EFLUENTE DA  
INDÚSTRIA TEXTIL.

ROSA DO CARMO DE OLIVEIRA LIMA

Tese Aprovada em 14/02/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes  
membros:



Dr. Hélio de Lucena Lira  
(Orientador)  
UAEMA/UFCG



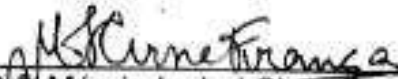
Dr. Gelmires de Araújo Neves  
(Orientador)  
UAEMA/UFCG



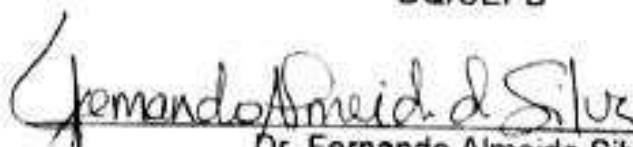
Dr. Normanda Lino de Freitas  
(Examinadora Interna)  
UATEC/UFCG



Dr. Kepler Borges França  
(Examinador Externo)  
UAEQ/UFCG



Dr. Márcia Izabel Cirne França  
(Examinadora Externa)  
DQ/UEPB



Dr. Fernando Almeida Silva  
(Examinador Externo)  
UAEM/UFCG

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais **Mário Lúcio e Jandira Tavares**, porque os principais valores da vida eu aprendi com eles.

Ao meu esposo **Franklin Riccelli** por caminhar ao meu lado pacientemente por todo este caminho.

A minha filha **Laura Riccelli** por alegrar minha vida de uma forma que nunca imaginei.

E a minha sobrinha **Dâmaris Helena**, por seu carinho tão grande.

## AGRADECIMENTOS

*Bem melhor do que navegar sozinho, bem melhor do que caminhar sem par, muito mais do que só se olhar no espelho ou ver a própria sombra... (Gladir Cabral)*

Ao meu Deus toda minha gratidão, minha adoração e meu louvor, porque acima de tudo Ele é Deus.

Aos meus pais Mário Lúcio e Jandira Tavares, pelo apoio, incentivo e preciosos ensinamentos que me acompanham desde a mais tenra idade.

Ao meu esposo, Franklin Riccelli, pelo amor, pela paciência e pela mão amiga em todos os momentos, sem ele este trabalho não seria possível.

A minha filha, Laurinha, maior presente de Deus, que veio a mim bem no meio desta jornada e deu a minha vida um novo propósito.

A minha sobrinha, Dâmaris Helena, cuja ausência tornou esta caminhada mais difícil, mas mesmo de longe seu carinho nunca me faltou.

Aos meus orientadores, Prof. Hélio de Lucena Lira e Prof. Gelmires de Araújo Neves, que me orientaram pelos caminhos da ciência e da pesquisa e se tornaram para mim o exemplo de professor que desejo seguir.

Ao professor Kepler Borges França pelas preciosas contribuições que fez a esta pesquisa e por todo apoio que tem me dado.

As empresas GranFugi Minérios Ltda, na pessoa do diretor comercial Sr. Antônio Augusto Pereira de Souza e a Santana Textiles Ltda, na pessoa do Dr. Danilo Queiroz pela colaboração e parceria que tornou possível o desenvolvimento deste trabalho.

À coordenação do PPG-CEMat, nas pessoas do coordenador, Prof. Gelmires e da secretária, Marcia pela gentileza com que sempre nos atendeu.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo fomento.

Aos amigos dos Laboratórios de Reciclagem (RESILAB) e do Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) pelos bons momentos que compartilhamos.

Aos funcionários Emanuel, Everaldo, Baiano, Joletito e Kelly, pelo apoio nos momentos necessários.

A todos que estiveram ao meu lado nestes anos de pesquisa e trabalho,

Muito obrigada.

*“Não a nós, Senhor, nenhuma glória para nós, mas sim ao teu nome, por teu amor e por tua fidelidade!”*

*Salmos 115:1*



## PUBLICAÇÕES RELACIONADAS

**LIMA, R. C. O.** ; GUIMARAES, I. S. ; LIRA, H. L. ; ARAÚJO NEVES, G. ; SILVA, C. D. ; da SILVA, M. C. F. . Development of Ultrafiltration Tubular Ceramic Membrane Using in their Composition Granite Residue. *Materials Science Forum (Online)* v. 727-728, p. 652-656, 2012.

**LIMA, R. C. O.** ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. ; SILVA, M. C. ; SILVA, C. D. . Aproveitamento do Resíduo de Serragem de Granito para Fabricação de Membranas Cerâmicas de Baixo Custo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFMG)*, v. 6, p. 163-169, 2011.

CHAVES, A. C. ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. ; SILVA, F. A. ; **LIMA, R. C. O.** ; FRANCA, K. B. . Obtenção e Caracterização de Membranas Cerâmicas Tubulares a partir de Massas incorporadas com argila, caulim e quartzo. *Cerâmica (São Paulo. Impresso)*, v. 59, p. 192-197, 2013.

**LIMA, R. C. O.** ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. ; FRANCA, K. B. . Uso de Membranas Cerâmicas para separação de índigo em efluente da indústria têxtil. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal-RN. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

**LIMA, R. C. O.** ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. ; FRANCA, K. B. . Estudo de Composições variando o teor de resíduo de granito para fabricação de membranas cerâmicas. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal-RN. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

**LIMA, R. C. O.** ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. ; SILVA, C. D. . Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares de baixo custo para tratamento de efluentes. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas-PE. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.

SILVA, M. C. ; **LIMA, R. C. O.** ; SILVA, M. C. ; LIRA, H. L. ; SILVA, F. A. ; FREITAS, N. L. . Effect of temperature in the tubular ceramic membrane sintering obtained with kaolin and ball clay. In: 21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011, Natal - RN. Green Mechanical Engineering, 2011.

**LIMA, R. C. O.** ; GUIMARAES, I. O. ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. ; SILVA, C. D. ; SILVA, M. C. . Development of ultrafiltration tubular ceramic membrane using in their composition granite residue. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis - SC. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011.

SILVA, M. C. ; SILVA, F. A. ; **LIMA, R. C. O.** ; LIRA, H. L. ; FREITAS, N. L. . Tubular ceramic membrane from low cost raw materials. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis - SC. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011.

SILVA, M. C. ; **LIMA, R. C. O.** ; LIRA, H. L. ; FREITAS, N. L. . Obtenção e Caracterização de membranas cerâmicas tubulares: comparação de composições. In: VIII Congresso Ibero-Americano enCiencia y Tecnología de Membranas - CITEM 2012, 2012, Salta - Argentina. VIII Congresso Ibero-Americano enCiencia y Tecnología de Membranas,, 2012. p. 49-50.

**LIMA, R. C. O.** ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. ; SILVA, M. C. ; GUIMARAES, I. O. ; CHAVES, A. C. . Indigoseparation using microfiltration and ultrafiltration ceramic membrane. In: VIII Congresso Ibero-Americano enCiencia y Tecnología de Membranas - CITEM 2012, 2012, Salta - Argentina. VIII Congresso Ibero-Americano enCiencia y Tecnología de Membranas,, 2012.

**LIMA, R. C. O.** ; GUIMARAES, I. O. ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. . Influence of sintering temperature in the average pore diameter of the tubular ceramic membranes. In: IV Portuguese-Spanish Congress on Ceramics and Glasses, 2011, Aveiro-Portugal. Livro de Resumos IV CLECV, 2011. p. 159-159.

**LIMA, R. C. O.** ; LIRA, H. L. ; NEVES, G. A. ; SILVA, F. A. ; FREITAS, N. L. . Characterization the granite sawing wast to prepare tubular ceramic membrane. In: 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Material, 2011, Gijón - Spain. Book of Abstract of 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Material, 2011. v. 01. p. 190-190.

## RESUMO

Membranas são classicamente definidas como barreiras semipermeáveis, que sob determinada força motriz, permitem a passagem preferencial de uma ou mais espécies ou componentes presentes numa solução. Membranas cerâmicas podem ser utilizadas em ambientes com larga faixa de pH, bem como na presença de vários solventes orgânicos, ampliando assim suas possibilidades de aplicações. Por serem imunes ao ataque biológico, minimizam a possibilidade de que microrganismos fiquem incrustados e se multipliquem na superfície da membrana durante o processo de separação. O desenvolvimento de membranas incorporadas com resíduos é recente e ainda bastante incipiente. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares com resíduo de granito em duas composições diferentes, para serem testadas na separação de índigo em efluente da indústria têxtil. Primeiramente as matérias primas foram caracterizadas física e mineralogicamente por análise granulométrica a laser, análise química (EDX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e análise termodiferencial (ATD). As membranas foram fabricadas com argila bentonita, resíduo de granito e quartzo, foram conformadas por extrusão e queimadas a 750, 800, 850 e 900°C e em seguida caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), porosimetria por intrusão de mercúrio e análise de fluxo tangencial com água deionizada. Foi realizado um estudo preliminar onde as membranas foram testada com solução de índigo simulando o efluente da indústria têxtil. Por fim as membranas que apresentaram melhor desempenho foram testadas com efluente real de índigo em fluxo tangencia. As membranas apresentaram diâmetro equivalente médio dos poros entre 0,06  $\mu\text{m}$  e 0,60  $\mu\text{m}$  e porosidade próximo de 29%. Os fluxos com água deionizada aumentaram com o aumento do diâmetro equivalente dos poros e com a pressão de através das membranas. As membranas foram eficazes na retenção de índigo, embora tenha-se observado uma diminuição do fluxo tangencial devido ao entupimento com moléculas de índigo.

**Palavras-chave:** Membranas cerâmicas, resíduo de granito, efluente da indústria têxtil, índigo.

## ABSTRACT

Membranes are classified as semipermeable, which under certain driving force, allows the preferential passage of one or more species or components present in a solution. Ceramic membranes can be used in environments with a wide range of pH and in the presence of various organic solvents, thus expanding its scope of application. Because they are immune to biological attack, minimizes the possibility that micro-organisms become encrusted and multiply on the membrane surface during the separation process. The development of membranes incorporated with waste is recent and still very low. The objective of this work was the development of tubular ceramic membranes with granite waste in two different compositions to be tested in the separation of indigo in textile industry effluent. First the raw materials were characterized physically and mineralogically by laser particle size analysis, chemical analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA). The membranes were made of bentonite clay, granite waste and quartz, were processed by extrusion and fired at 750, 800, 850 and 900 °C and then characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), porosimetry mercury intrusion analysis and tangential flow with deionized water. It was performed a preliminary study where the membranes were tested with indigo solution simulating the textile industry effluent. Finally the membranes showed better performance were tested with real indigo in effluent flow tangency. The membranes showed equivalent average pore diameter between 0.06 μm at 0.60 μm porosity close to 29%. Deionized water flows increased with increasing the equivalent pore diameter and the pressure through membranes. The membranes were effective in retaining indigo, although it was observed a decrease in the permeate flow due to the fouling by indigo blue molecule on the membrane surface.

**Keywords:** Membrane ceramics, granite waste, effluent from textile, indigo.

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas..... | 26 |
| Figura 2 - Esquema das operações de escoamento tangencial e de filtração frontal. ....   | 29 |
| Figura 3 - Esquema de extrusora com parafuso sem-fim simples. ....   | 36 |
| Figura 4 - Mudanças microestruturais durante o processo de sinterização. ....  | 37 |
| Figura 5 - Diferença entre densificação e preenchimento de poros versus formação de poros pela migração de líquido. ....   | 39 |
| Figura 6 - Etapas do beneficiamento de granito. ....   | 45 |
| Figura 7 - Resíduo de granito descartado a céu aberto. ....  | 46 |
| Figura 8 - Síntese de Pflieger do índigo. ....   | 51 |
| Figura 9 - Redução do índigo à forma leuco. ....   | 52 |
| Figura 10 - Etapas da Fabricação de jeans. ....  | 54 |
| Figura 11 - Rio Capibaribe contaminado por efluente de lavagem de Jeans (acima). Fábrica de Jeans em Toritama-PE (abaixo). ....                                  | 55 |
| Figura 12 - Etapas de desenvolvimento da pesquisa. ....  | 60 |
| Figura 13 - Granulômetro a laser, equipamento modelo 1064 da CILAS. ....   | 62 |
| Figura 14 - Equipamento XRD 6000 da Shimadzu para difração de raios X. ....  | 63 |
| Figura 15 - Analisador térmico RB 3000. ....   | 64 |
| Figura 16 - Extrusora a vácuo modelo 051 (Verdés). ....  | 66 |
| Figura 17 - Curva de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas. ....  | 67 |
| Figura 18- Determinação dos limites de liquidez (esquerda) e plasticidade (direita) ....   | 68 |
| Figura 19 - Sistema para análise de fluxo tangencial. ....   | 70 |
| Figura 20 - Preparação do Efluente. (a) Início da redução do índigo (b) Forma leuco-índigo (c) reoxidação do índigo ....   | 72 |
| Figura 21 - Distribuição granulométrica da argila bentonita. ....  | 77 |
| Figura 22 - Distribuição granulométrica do quartzo. ....   | 78 |
| Figura 23 - Distribuição granulométrica do resíduo de granito ....   | 79 |
| Figura 24 - Difratogramas de raios X da argila bentonita, quartzo e resíduo de granito. ....   | 81 |
| Figura 25 - Curvas Termogravimétrica e termodiferencial da argila bentonita. ....  | 83 |
| Figura 26 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial do quartzo ....  | 84 |
| Figura 27 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial do resíduo de granito. ....  | 85 |
| Figura 28 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica da composição I ....   | 86 |
| Figura 29 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica da composição II ....  | 87 |
| Figura 30 - Difratograma de raios X das massas cerâmicas das composições I e II. ....  | 89 |
| Figura 31 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial da massa cerâmica da composição I ....   | 91 |
| Figura 32 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial da massa cerâmica da composição II ....  | 92 |
| Figura 33 - Membranas cerâmicas tubulares da composição I (esquerda) e composição (direita), sinterizadas às temperaturas máximas de 750, 800, 850 e 900°C ....  | 94 |
| Figura 34 - Difratograma de raios X das membranas cerâmicas da composição I após às queimas às temperaturas máximas de 750, 800, 850 e 900°C ....                | 96 |
| Figura 35 - Difratograma de raios X das membranas cerâmicas CII antes da queima e após às queimas à temperaturas máximas de 750, 800, 850 e 900°C ....           | 97 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 36 - Micrografias das membranas cerâmicas CI, sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C, seções transversais e longitudinais. Ampliação de 1000X. (a): 750 – seção transversal. (b): 750 - seção longitudinal. (c): 800 – seção transversal. (d): 800 - seção longitudinal. (e): 850– seção transversal. (f): 850– seção longitudinal. (g): 900 – seção transversal. (h): 900– seção longitudinal .....  | 98  |
| Figura 37 - Micrografias das membranas cerâmicas CII, sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C, seções transversais e longitudinais. Ampliação de 1000X. (a): 750 – seção transversal. (b): 750 - seção longitudinal. (c): 800 – seção transversal. (d): 800 - seção longitudinal. (e): 850– seção transversal. (f): 850– seção longitudinal. (g): 900 – seção transversal. (h): 900– seção longitudinal ..... | 100 |
| Figura 38 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição I queimadas até 750°C .....   | 102 |
| Figura 39 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição I queimadas até 800°C .....   | 102 |
| Figura 40- Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição I queimadas até 850°C .....  | 103 |
| Figura 41 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição I queimadas até 900°C .....   | 103 |
| Figura 42 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição II queimadas até 750°C .....  | 106 |
| Figura 43 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição II queimadas até 800°C .....  | 107 |
| Figura 44 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição II queimadas até 850°C .....  | 107 |
| Figura 45 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição II queimadas até 900°C .....  | 108 |
| Figura 46 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I, sinterizadas a 750°C, para as pressões de fluxo de 2, 3 e 4 Bar. ....   | 110 |
| Figura 47 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I, sinterizadas a 800°C, para as pressões de fluxo de 2, 3 e 4 Bar. ....   | 111 |
| Figura 48 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I, sinterizadas a 850°C, para as pressões de fluxo de 2, 3 e 4 Bar. ....   | 111 |
| Figura 49 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I, sinterizadas a 900°C, para as pressões de fluxo de 2, 3 e 4 Bar. ....   | 112 |
| Figura 50 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição II, sinterizadas a 750°C, às pressões de trabalho variando de 2, 3 e 4 Bar. ....   | 114 |
| Figura 51 - Medidas de fluxo tangencia com água deionizada através das membranas da composição II, sinterizadas a 800°C, às pressões de trabalho variando de 2, 3 e 4 Bar. ....  | 115 |
| Figura 52 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição II, sinterizadas a 850°C, às pressões de trabalho variando de 2, 3 e 4 Bar. ....   | 115 |
| Figura 53 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição II, sinterizadas a 900°C, às pressões de trabalho variando de 2, 3 e 4 Bar. ....   | 116 |
| Figura 54 - Variação do fluxo $J_0$ em função da variação da pressão através das membranas ( $\Delta P$ ), para as membranas da composição I. ....   | 118 |
| Figura 55 - Variação do fluxo estabilizado $J_0$ em função da variação da pressão através das membranas ( $\Delta P$ ), para as membranas da composição II. ....   | 119 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 56 - Curva granulométrica das partículas em suspensão da solução de índigo. ....                                       | 120 |
| Figura 61 - Solução de índigo e permeados através das membranas da composição I. ....   | 124 |
| Figura 62 - Solução de índigo e permeados através das membranas da composição II.....   | 124 |
| Figura 63 - Fluxo com efluente de tingimento para as membranas da composição I<br>queimadas a 850°C.....                      | 125 |
| Figura 65 - Efluente de tingimento da indústria têxtil antes de passar pelas membranas e<br>após passar pelas membranas. .... | 126 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1 - Proporção de materiais empregados na fabricação das membranas. ....  | 65  |
| Tabela 2 - Resumo dos diâmetros nominais das matérias-primas empregadas na fabricação das membranas. ....   | 80  |
| Tabela 3 - Composição química das matérias-primas empregadas na fabricação das membranas.....   | 82  |
| Tabela 4 - Diâmetros nominais das partículas das massas cerâmicas de composição I e II  | 88  |
| Tabela 5 - Composição química das massas cerâmicas das composições I e II .....   | 90  |
| Tabela 6 - Índices de Atterberg das massas cerâmicas das composições I e II.....  | 93  |
| Tabela 7 - Retração das membranas das composições I e II, após a sinterização .....   | 95  |
| Tabela 8 – Diâmetro equivalente médio dos poros e porosidade das membranas das composições I sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C.....  | 104 |
| Tabela 9 - Diâmetro equivalente médio dos poros e porosidade das membranas das composições II sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C.....   | 109 |
| Tabela 10 - Fluxos tangenciais com água deionizada das membranas da composição I sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C (Unidade: L/h.m <sup>2</sup> ).....   | 113 |
| Tabela 11 - Comparação entre os fluxos permeados de água deionizada através das membranas das composições II, para as temperaturas e pressões estudadas. ....   | 117 |
| Tabela 12 - Concentração de índigo e turbidez da solução .....  | 121 |
| Tabela 13 - medidas de fluxo tangencial com solução de índigo para as membranas das composições I e II respectivamente, para todas as temperaturas de queima estudadas. A pressão de ensaio foi 3 Bar e a unidade de fluxo é dada em L/h.m <sup>2</sup> ..... | 121 |
| Tabela 14 - fluxos relativos J1/J0 das membranas das composições I e II .....   | 122 |
| Tabela 15 - Concentração de índigo e turbidez do permeado após passar através das membranas da composição I.....  | 123 |
| Tabela 16 - - Concentração de índigo e turbidez do permeado após passar através das membranas da composição II .....  | 123 |
| Tabela 17 - Parâmetros físico-químicos do efluente antes de passar pelas membranas e do permeado após passar pelas membranas e os parâmetros de referencia.....   | 127 |

## SIMBOLOS E ABREVIACOES

|       |  |
|-------|--|
| CI    | Composição I                                 |
| CII   | Composição II                                |
| DRX   | Difracção de raios X                         |
| DS    | Diálise                                      |
| DTA   | Análise Termodiferencial                     |
| MEV   | Microscopia Eletronica de Varredura          |
| MF    | Microfiltração                               |
| NF    | Nanofiltração                                |
| OI    | Osmose inversa                               |
| TG    | Termogravimetria                             |
| UEAMa | Unidade Academica de Engenharia de Materiais |
| UF    | Ultrafiltração                               |
| UFCG  | Universidade Federal de Campina Grande       |



## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>20</b> |
| 1.1 ABORDAGEM GERAL .....   | 20        |
| 1.2 OBJETIVOS .....   | 22        |
| 1.2.1 Objetivo Geral .....  | 22        |
| 1.2.2 Objetivos específicos .....   | 22        |
| <b>II FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>  | <b>23</b> |
| 2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE MEMBRANAS.....  | 23        |
| 2.1.1 Definição .....   | 23        |
| 2.1.2 Histórico .....   | 24        |
| 2.1.3 Classificação das membranas.....  | 25        |
| 2.1.4 Processos de separação por membranas.....                                     | 27        |
| 2.1.5 Materiais empregados na fabricação de membranas.....                          | 30        |
| 2.2 MEMBRANAS CERÂMICAS.....  | 32        |
| 2.2.1 Características das Membranas Cerâmicas .....                                 | 33        |
| 2.2.2 Processamentos de membranas cerâmicas .....                                   | 34        |
| 2.2.3 Caracterização de membranas cerâmicas .....                                   | 39        |
| 2.2.4 Aplicação das membranas cerâmicas.....  | 41        |
| 2.2.5 Incorporação de resíduos na fabricação de membranas cerâmicas.....            | 42        |
| 2.3 RESÍDUO DE GRANITO .....  | 43        |
| 2.3.1 Beneficiamento de granito .....   | 43        |
| 2.3.2 Impactos ambientais .....   | 45        |
| 2.3.3 Aproveitamento do resíduo de serragem de granito.....                         | 47        |
| 2.4 EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL .....  | 49        |
| 2.4.1 Corante Índigo.....   | 50        |
| 2.4.2 Utilização do índigo na indústria têxtil .....                                | 53        |
| 2.4.3 Impactos ambientais .....   | 53        |
| 2.5 Tratamento de efluente da indústria têxtil utilizando membranas cerâmicas. .... | 56        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                | <b>57</b> |
| 3.1 MATERIAIS.....   | 57        |
| 3.1.1 Matérias primas empregadas na fabricação das membranas ..... | 57        |
| 3.1.2 Materiais empregados nos testes com as membranas.....        | 59        |
| 3.2 MÉTODOS.....   | 60        |
| 3.2.1 Caracterização das matérias-primas.....                      | 61        |
| 3.2.2 Preparação das matérias-primas.....                          | 64        |
| 3.2.3 Fabricação das membranas cerâmicas tubulares.....            | 65        |
| 3.2.4 Caracterização das massas cerâmicas.....                     | 67        |
| 3.2.5 Caracterização das membranas cerâmicas.....                  | 68        |
| 3.2.6 Estudos preliminares com solução de índigo.....              | 72        |
| <br>   |           |
| <b>IV RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                            | <b>76</b> |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....                       | 76        |
| 4.1.1 Análise granulométrica .....                                 | 76        |
| 4.1.2 Análise mineralógica .....                                   | 80        |
| 4.1.3 Análise química.....   | 82        |
| 4.1.4 Análises térmicas.....                                       | 83        |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS .....                      | 86        |
| 4.2.1 Análise Granulométrica .....                                 | 86        |
| 4.2.2 Análise Mineralógica .....                                   | 89        |
| 4.2.3 Análise química.....   | 90        |
| 4.2.4 Análises térmicas.....                                       | 91        |
| 4.2.5 Limites de Atterberg .....                                   | 93        |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS.....                    | 94        |
| 4.3.1 Análise dimensional .....                                    | 94        |
| 4.3.2 Análise mineralógica .....                                   | 95        |
| 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....              | 98        |
| 4.3.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio .....                  | 101       |
| 4.3.5 Medidas de fluxo com água deionizada.....                    | 110       |
| 4.3.6 Permeabilidade das membranas das composições I e II.....     | 118       |
| 4.4 ESTUDOS PRELIMINARES COM SOLUÇÃO DE ÍNDIGO .....               | 120       |
| 4.4.1 Caracterização da solução de índigo .....                    | 120       |
| 4.4.2 Medidas de Fluxo com solução de índigo .....                 | 121       |

|  |            |
|--|------------|
| 4.4.3 Separação de Índigo .....                      | 123        |
| 4.5 TESTE DAS MEMBRANAS COM EFLUENTE DE ÍNDIGO ..... | 125        |
| <b>CONCLUSÕES .....</b>                              | <b>129</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                             | <b>131</b> |

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

No capítulo I será apresentada numa abordagem introdutória o tema desta pesquisa, as razões para a escolha do mesmo e os objetivos geral e específicos.

#### 1.1 ABORDAGEM GERAL

Membranas são barreiras semipermeáveis que atuam nos processos de separação de fases. As membranas podem ser de origem natural ou sintética. As membranas sintéticas podem ser produzidas com materiais poliméricos, metálicos ou cerâmicos. As membranas poliméricas são as mais comercializadas, especialmente devido a baixa densidade, elevada resistência ao choque e custos de produção acessíveis. Já as membranas cerâmicas apesar de frágeis e economicamente mais caras, apresentam diversas vantagens, tais como maior vida útil, elevada resistência a temperaturas acima de 200°C e elevada resistência química que permite maior facilidade de limpeza, por isso as membranas cerâmicas vem a cada ano conquistando mais mercado.

As membranas cerâmicas podem ser utilizadas em diversos setores desde a indústria alimentícia, para clarificação de vinhos e sucos de frutas, até o tratamento de água e esgoto. As membranas cerâmicas podem ser empregadas de maneira eficiente e eficaz no tratamento de efluentes industriais especialmente por resistirem bem a ambientes hostis, com ampla variação de pH.

No estudo de novos materiais e suas aplicações é indispensável a abordagem da sustentabilidade ambiental e no caso das membranas não é diferente, como por exemplo no uso matérias primas ecologicamente eficientes. Entretanto, o estudo da incorporação de resíduos na produção de membranas cerâmicas é recente e bastante escasso, destacando-se apenas alguns trabalhos desenvolvidos na

Universidade Federal de Campina Grande (SILVA, et al, 2011; GUIMARÃES, et al, 2012). Já emprego específico do resíduo de granito para fabricação de membranas cerâmicas é uma pesquisa inédita e baseia-se, além do já exposto, no fato de que diversos estudos já apontaram o potencial deste resíduo para uso em cerâmica vermelha (NEVES, 2002; CORDEIRO, et al, 2004; FEITOSA, 2004; MENEZES, et al, 2007; LIMA, et al, 2010; MOTA, et al, 2010), e o Brasil é um dos grandes produtores mundiais de granito, produzindo anualmente milhares de toneladas de resíduo que podem e devem ser aproveitados. O resíduo de granito é a massa cinzenta originada durante a serragem e polimento das rochas graníticas, seu emprego na fabricação de membranas cerâmicas é uma inovação tecnológica desenvolvida neste trabalho.

No estudo das membranas cerâmicas, a sustentabilidade pode ser percebida também em suas diversas aplicações. Por causa de sua elevada resistência química torna-se apropriada para tratamento de efluentes diversos da indústria. O uso de membranas cerâmicas para tratamento de efluentes da indústria têxtil, por exemplo, vem crescendo nas últimas décadas. A produção de tecido passa por diversas etapas nos quais são gerados resíduos característicos. Durante a fase de tingimento é produzido grande quantidade de rejeito líquido rico em corantes, que são geralmente depositados diretamente no ambiente.

As membranas desenvolvidas nesta pesquisa apontam para o viés da sustentabilidade não apenas na escolha das matérias primas como também na aplicação final, sendo testadas e aplicadas para separação de índigo em efluentes da indústria têxtil. Este efluente foi escolhido primeiramente, do ponto de vista técnico, pela compatibilidade entre o diâmetro equivalente dos poros obtidos nas membranas e o diâmetro equivalente das partículas de índigo. E também do ponto de vista ambiental, por ser este um dos setores de grande preocupação da economia mundial. O índigo é o corante empregado no tingimento do denim para fabricação de jeans, é, portanto o corante mais utilizado em todo o mundo. O índigo presente no efluente de tingimento, mesmo em concentrações muito baixas torna a solução bastante escura prejudicando a fotossíntese dos corpos hídricos que o recebe e causando sérios impactos ambientais, sua separação é, portanto, necessária para a sustentabilidade deste setor.

## **1.2OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver membranas cerâmicas tubulares, para aplicação em separação de índigo em efluentes da indústria têxtil, utilizando em sua composição, resíduo de serragem de granito.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

Para alcançar o objetivo principal foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- definir e preparar composições de massas cerâmicas, com diferentes teores de resíduo de granito, para fabricação das membranas cerâmicas;
- estudar diferentes temperaturas de sinterização;
- realizar estudo preliminar com solução de índigo, produzida em laboratório, para simular o efluente de tingimento da indústria têxtil;
- testar as membranas com efluente de índigo da indústria têxtil, nas condições que apresentarem melhores resultados;
- caracterizar o efluente da indústria têxtil antes e após o teste com as membranas.

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

No capítulo II será apresentada uma breve revisão teórica acerca dos principais temas tratados nesta pesquisa. Inicialmente será feita uma abordagem acerca do desenvolvimento de membranas sintéticas, dos processos de separação por membranas e dos tipos de membranas, enfatizando-se as membranas cerâmicas. Em seguida serão abordados os processos de beneficiamento de granito no Brasil, destacando-se a geração de resíduos e os impactos ambientais decorrentes desta atividade, será apresentado também um breve estado da arte referente ao aproveitamento de resíduo de granito na fabricação de cerâmicas. Por fim será explanado um breve histórico sobre o uso do índigo na indústria têxtil, suas propriedades e composições e as formas de tratamento de seu efluente.

#### **2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE MEMBRANAS**

##### **2.1.1 Definição**

Membrana é a barreira semipermeável, que sob determinada força motriz, permite a passagem preferencial de uma ou mais espécies ou componentes presentes numa certa mistura (HSIEH, 1996). As espécies rejeitadas pelas membranas são chamadas “concentrado” ou “soluto”, enquanto que as espécies que passam através da membranas são chamadas “permeado” ou simplesmente “solvente”.

As membranas estão presentes na natureza e são parte importante da fisiologia animal e vegetal, atuam diretamente nas atividades celulares de respiração, digestão e reprodução, como revestimento de órgãos, entre outros.

### 2.1.2 Histórico

Na tentativa de reproduzir as características únicas de seletividade e permeabilidade das membranas naturais surgiram em 1867 as primeiras membranas sintéticas, criadas por Moritz Traube (1826-1894). Os estudos de processos de separação por membranas, porém, se iniciaram um século antes, em 1748, com os estudos do abade francês Jean Antoine Nollet (1700-1770) quando seu famoso experimento com bexiga animal evidenciou, pela primeira vez, as características de permeabilidade e seletividade de uma membrana. (HABERT, et al., 2006).

Por volta de 1829 o químico escocês Thomas Graham (1805-1869) estudou a permeação de gases através de borrachas e efetuou as primeiras medidas experimentais de diálise, utilizando membranas sintéticas. Entretanto, os fenômenos que ocorrem em membranas só foram melhor compreendidos com a descoberta da lei de difusão em 1877, pelo fisiologista alemão Adolf Eugen Fick (1829-1901), que ficou conhecida como Lei de Fick (BACKER, 2004).

Já no início do século XX foram desenvolvidas membranas de celulose regenerada, que foram utilizadas para filtrar soluções contendo partículas coloidais dispersas, processo que atualmente se conhece por microfiltração. Em 1913 surgiu uma técnica chamada de vividifusão aplicada em animais que levou ao desenvolvimento da hemodiálise atual. O primeiro hemodializador foi desenvolvido em 1944 por WillelmKolf(1911-2009)(OSADA & NAKAGAWA, 1992).

Até a primeira metade do século XX o uso de membranas sintéticas estava restrito especialmente às aplicações de laboratório, apoiando os diversos estudos da física e química. Somente com fim da II Guerra Mundial foi possível perceber de maneira significativa a aplicação de membranas sintéticas na indústria, nesta ocasião para suprir a urgente necessidade de água potável nas grandes comunidades (BACKER, 2004). A partir da década de 1950 intensificaram-se nos



Estados Unidos pesquisas acerca dos processos de separação por membranas com a realização de pesquisas em dessalinização de águas. Foram feitas importantes descobertas sobre os processos de osmose inversa (REID & BRETON, 1959). E o aperfeiçoamento da técnica para preparo da membrana, que mais tarde ficou conhecida como técnica de inversão de fase por imersão-coagulação (LOEB & SOURIRAJAN, 1960).

O desenvolvimento rápido na aplicação industrial dos processos de ultrafiltração foi percebido na década de 1970 com a projeção de várias plantas para a concentração de proteínas. Ainda na década de 1970 foram testados pela indústria eletroquímica, vários polímeros para separação de gases (HOWELL, et al, 1993). Nos anos 80 os diversos processos de separação por membranas já estavam estabilizados em quase todo o mundo e na década seguinte se observou a larga aplicação das membranas sintéticas nos mais variados setores industriais: processamento de alimentos, farmacêutica, processos biomédicos, têxteis, químicos, dessalinização de água, tratamento de águas residuárias e de efluentes industriais (BAKER et al, 1990).

Nos últimos anos novas pesquisas têm sido desenvolvidas e novos potenciais de aplicações estão sendo criadas. O estudo de membranas e sua utilização estão em plena ascensão indicando horizontes promissores para o futuro desta tecnologia.

### **2.1.3 Classificação das membranas**

As membranas podem ser classificadas quanto à origem, ao tipo de material empregado em sua fabricação, a estrutura e a morfologia.

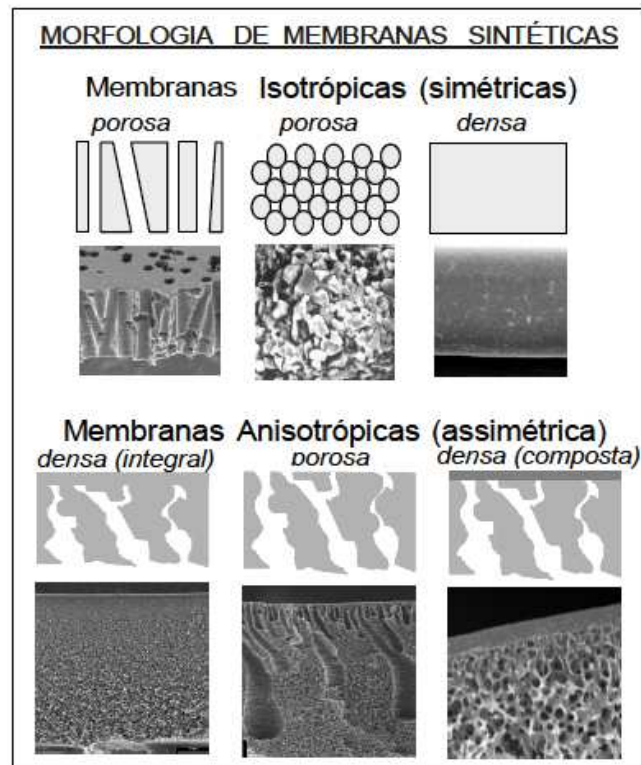
Em relação à origem, as membranas podem ser naturais ou sintéticas. Quanto aos materiais empregados podem ser orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (metálicas e cerâmicas) (ANADÃO, 2010).

Quanto à estrutura, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. Quando a membrana possui estrutura uniforme ao longo de toda espessura é chamada simétrica ou isotrópica, em geral o fluxo através desse tipo de membrana é mais baixo, já que toda a estrutura contribui para resistência do transporte. Quando a

estrutura varia ao longo da espessura da membrana esta é chamada assimétrica ou anisotrópica. Acima da membrana anisotrópica é possível depositar uma fina camada de outro material, formando uma membrana composta.

Quanto à morfologia, as membranas se classificam ainda em densas ou porosas e tanto uma como a outra podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT et al., 2006). Os diferentes tipos de morfologia das membranas estão ilustrados na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas.



(Fonte: HABERT et al., 1997)

....

### 2.1.4 Processos de separação por membranas

De maneira geral os processos de separação com membranas são extremamente simples do ponto de vista operacional em relação a outros processos de separação. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão-de-obra (GEAFILTRATION, 2009).

Segundo Mulder (1991) a capacidade que as membranas têm de separar fases depende tanto da morfologia da membrana, que definirá se o transporte será por mecanismo de convecção ou de difusão; quanto da atuação de uma força motriz agindo sobre ela.

A força motriz pode ser: diferença de potencial químico, que pode se referir tanto à diferença de pressão, diferença de concentração e/ou diferença de temperatura. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração; e diferença de potencial elétrico. (HABERT, et al, 2006).

Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade de seletividade esta diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (DS).

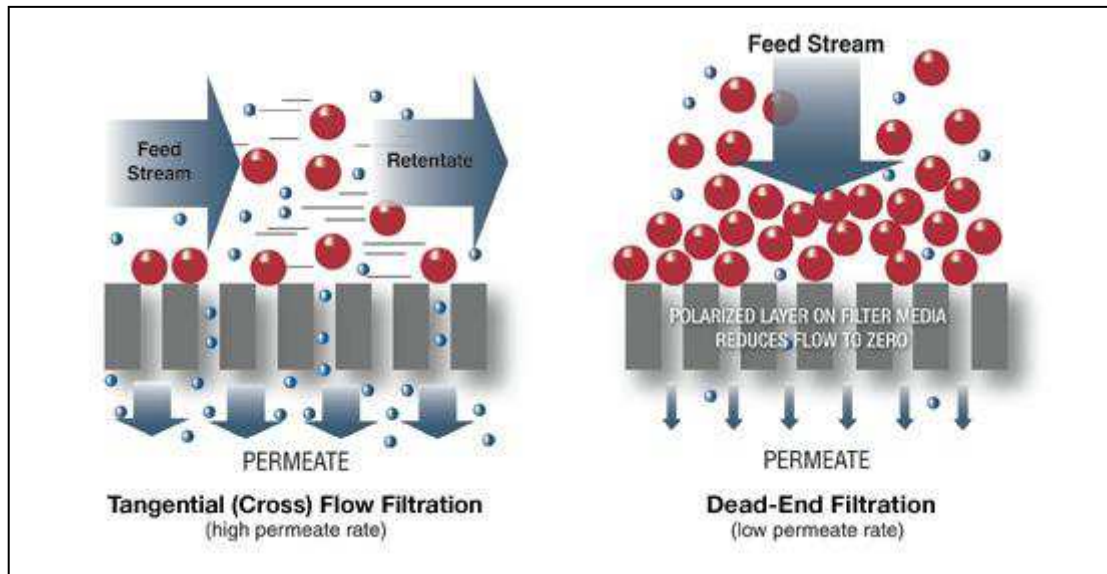
A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica, é usada para separar pequenas partículas insolúveis, bactérias e materiais em suspensão de córregos aquosos. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ . As membranas de microfiltração apresentam porosidade variando de 5 a 70%. O fluido passa através de canais tortuosos, enquanto as partículas são barradas na superfície da membrana. A força motriz desse processo é o gradiente de pressão entre os dois lados da membrana (ANADÃO, 2010). A eficiência de uma membrana de microfiltração depende

diretamente da uniformidade do tamanho dos poros, densidade dos poros e a espessura da camada na qual os poros têm diâmetro mínimo (camada ativa).

Assim como os processos de microfiltração, os processos de ultrafiltração se baseiam na exclusão por tamanho. Ele envolve somente o bombeamento de fluidos. A pressão força o solvente através da membrana, cujos poros possuem diâmetro entre  $0,001\ \mu\text{m}$  e  $0,1\ \mu\text{m}$ , ou seja, retraindo moléculas com massa molar entre 300 e 500.000 Dalton. A força motriz utilizada é a diferença de pressão transmembrana, conseqüentemente o fluxo permeado é convectivo. A ultrafiltração vem sendo bastante empregada na indústria alimentícia, na produção de bebidas e laticínios, tratamento de água, concentração e purificação de proteínas, recuperação de corantes e pigmentos, etc. (SILVA, 2009)

Li (2007) destaca que há dois tipos de operação possíveis nos processos de microfiltração e ultrafiltração, são elas: filtração frontal e filtração por fluxo tangencial. As operações com fluxo tangencial podem ser utilizadas em concentrações mais elevadas, já que as partículas depositadas na superfície das membranas durante o processo vão sendo varridas pelo próprio fluxo que passa paralelo à superfície. A filtração frontal torna-se apropriada apenas nos casos onde as concentrações dos sólidos em suspensão são mais baixas. A Figura 2 ilustra as operações de filtração frontal e escoamento tangencial.

Figura 2 - Esquema das operações de escoamento tangencial e de filtração frontal.



Fonte: (SPECTRUM, 2009)

Outro processo de separação por membranas é a nanofiltração. A nanofiltração refere-se ao processo capaz de efetuar separações de moléculas de peso molecular médio entre 500 e 5000 Dalton, situando-se, portanto, entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa (HABERT, et al., 2006). Na nanofiltração os poros variam entre 0,1 e 1,0 nm. Embora geralmente muito similar a osmose inversa em termos químicos da membrana, a nanofiltração permite a difusão de certas soluções iônicas, tais como sódio e cloretos, predominantemente íons monovalentes, bem como água. Espécies iônicas maiores, incluindo íons bivalentes e multivalentes, e moléculas mais complexas são amplamente retidas (GEAFILTRATION, 2008). A nanofiltração é também um processo movido pela diferença de pressão, que pode variar entre 5 e 25 bar. Algumas aplicações típicas da nanofiltração são a dessalinização, concentração de produtos de fermentação, purificação de enzimas, entre outros.

A osmose é um processo natural, no qual a água passa através de uma membrana semipermeável. Neste caso não há fluxo de um soluto de um lado de menor concentração para um lado de maior concentração. Para reverter o fluxo de água, uma diferença de pressão maior que o gradiente de pressão osmótica é aplicada, assim a separação da água dos solutos se torna possível. O processo de

osmose inversa é empregada em membrana densa semipermeável, altamente permeável à água e altamente impermeável a microrganismos, colóides, sais dissolvidos e orgânicos. As forças motrizes envolvidas são o gradiente de potencial químico do soluto e o gradiente de potencial químico da água. Uma vez que essas quantidades não são mensuráveis, as forças motrizes para a osmose inversa são relacionadas, geralmente à diferença de concentrações e de pressão na membrana.

Além destes, destacam-se ainda processos de separação por diálise, pervaporação e permeação de gás, dentre outros. O Quadro 1 relaciona os principais processos de separação por membranas, a morfologia da membrana, força motriz empregada e os mecanismos de separação.

Quadro 1 - Principais processos de separação por membranas e suas características.

| Processo de separação | Morfologia               | Força motriz                       | Mecanismo de separação    |
|-----------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Microfiltração (MF)   | Porosa                   | Pressão                            | Retenção por tamanho      |
| Ultrafiltração (UF)   | Porosa                   | Pressão                            | Retenção por tamanho      |
| Nanofiltração (NF)    | Porosa                   | Pressão                            | Retenção por tamanho      |
| Osmose Inversa (OI)   | Densa                    | Pressão                            | Retenção por tamanho      |
| Diálise               | Densa/porosa             | Concentração                       | Retenção por tamanho      |
| Eletrodiálise         | Aniônicas/<br>catiônicas | Gradiente do<br>potencial elétrico | Exclusão pela<br>membrana |
| Pervaporação          | Densa                    | Concentração                       | Solução/ difusão          |
| Permeação de gás      | Densa                    | Concentração                       | Solução/ difusão          |

Fonte: Própria, 2014

### 2.1.5 Materiais empregados na fabricação de membranas

É muito importante conhecer o material que compõe a membrana especialmente para casos em que o fator que determina a separação é a afinidade penetrante/material; além de determinar condições de preparo (processamento) e a morfologia das membranas, sendo assim fundamental para otimizar as propriedades de transporte e influenciar nas condições de operação e desempenho na separação. As membranas podem ser de materiais poliméricos, metálicos ou cerâmicos.

### **A - Membranas poliméricas**

Polímeros são materiais formados por macromoléculas de carbono onde predominam as ligações covalentes. Essas macromoléculas são formadas por unidades chamadas meros, que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia, essa estrutura confere sua identidade química e sua flexibilidade (CALLISTER, 2008). Dependendo da flexibilidade e da temperatura é possível verificar o movimento difusional de outras moléculas ao longo da cadeia.

As membranas poliméricas são as mais produzidas e comercializadas atualmente. Elas se destacam por sua facilidade de processamento, baixo custo de fabricação e variedade de aplicações. Entretanto, em meios hostis, a elevadas temperaturas e larga variação de pH, as membranas poliméricas podem ser danificadas, diminuindo assim seu tempo de vida útil e sua capacidade de separação (BERTOLDO, 2005).

### **B - Membranas metálicas**

Os materiais metálicos se caracterizam por suas propriedades de alta condutividade, plasticidade, elevada resistência mecânica e propriedades químicas catalíticas, que permitem o uso destes materiais como membranas. As propriedades dos metais decorrem principalmente do tipo de ligação Interatômica, chamada ligação metálica, na qual os elétrons de valência não estão ligados a qualquer átomo em particular no sólido, encontram-se mais ou menos livres formando uma “nuvem de elétrons” (CALLISTER, 2008). No preparo de membranas metálicas, os elementos mais comuns são o paládio, prata, tungstênio e molibdênio, que podem ser empregados puros ou em ligas com níquel, rádio e outros.

Membranas feitas com liga de paládio e prata têm sido utilizadas há décadas para o processo de separação do hidrogênio, entretanto o elevado custo das ligas impede sua aplicação em escala comercial (SILVA, 2009).

### **C - Membranas cerâmicas**

As cerâmicas consistem basicamente de óxidos de silício, alumínio, zircônio ou titânio. Distintamente dos materiais poliméricos, acredita-se que as membranas

cerâmicas pouco participam do processo de transporte das moléculas permeantes. Sua importância maior reside no fato que permitem a fabricação de estruturas porosas bem variadas com um bom controle de distribuição de tamanho de poros. As principais características das membranas cerâmicas são elevada resistência térmica e química e baixa plasticidade. Estas propriedades são devidas à natureza altamente cristalina destes materiais, onde predominam ligações Inter atômicas muito estáveis, principalmente iônicas e intermediárias entre iônicas e covalentes. Incluem-se ainda na categoria geral de cerâmicos, vários tipos de vidros e grafite (HABERT, et al., 2006).

## 2.2 MEMBRANAS CERÂMICAS

As membranas cerâmicas foram desenvolvidas a partir de 1940 em aplicações nucleares para separação de isótopos de urânio por processo de difusão gasosa para aplicação do hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ). Nestes casos eram utilizadas membranas de alumina e de zircônia (GILLOT, 1991 & HSIEH, 1996). Somente no final da década de 1970 as membranas cerâmicas passaram a ter aplicações comerciais (HOWELL, et al, 1993). Atualmente, o uso de membranas cerâmicas está em ampla ascensão, estima-se um crescimento anual de 15%, apesar de ser ainda restrito o conhecimento a respeito de suas aplicações comerciais (SILVA & LIRA, 2006).

O Quadro 2 apresenta comparativamente os tipos membranas usadas comumente e suas propriedades.

Quadro 2 - Principais processos de separação por membranas e suas características.

| Material                  | Aplicação  | Temperatura máxima aproximada de trabalho (°C) | pH (intervalo) |
|---------------------------|------------|--|----------------|
| POLIMÉRICAS               |            |  |                |
| Acetato de celulose       | OI, UF, MF | 50   | 3 – 7          |
| Poliamidas Aromáticas     | OI, UF     | 60 - 80  | 3 – 11         |
| Polímeros de fluorcarbono | OI, UF, MF | 130 - 150                                      | 1 – 14         |
| Poliamidas                | OI, UF     | 40   | 2 – 8          |



|                       |        |           |        |
|-----------------------|--------|-----------|--------|
| Polisulfona           | UF, MF | 80 - 100  | 1 - 13 |
| Nylons                | UF, MF | 150 - 180 |        |
| Policarbonatos        | UF, MF | 60 - 70   |        |
| Cloreto de Polivinila |        | 120 - 140 |        |
|                       | UF     | 130 - 150 |        |
| <b>CERÂMICAS</b>      |        |           |        |
| Alumina (gama)        | UF     | 300       | 5 - 8  |
| Alumina (alfa)        | MF     | > 900     | 0 - 14 |
| Vidro                 | OI, UF | 700       | 1 - 9  |
| Zircônia              | UF, MF | 400       | 1 - 14 |
| <b>METÁLICAS</b>      |        |           |        |
| Prata                 | MF     | 370       | 1-14   |
| Aço inoxidável        | MF     | > 400     | 4 - 11 |

Fonte: Adaptado de HSIEH, 1996

### 2.2.1 Características das Membranas Cerâmicas

A expansão do uso de membranas cerâmicas deve-se especialmente a uma série de vantagens que esse tipo de membrana apresenta, dentre as quais se destacam:

- **Resistência a altas temperaturas:** Ao contrário das membranas poliméricas, cujo uso limita-se a temperaturas inferiores a 250°C, as membranas cerâmicas podem ser empregadas em temperaturas bem mais elevadas como nos processos de separação de gases, especialmente em combinação com reações químicas, onde a membrana é usada como barreira seletiva para remover um dos componentes formados (BHAVE, 1991; SANTOS et al, 2005).
- **Estabilidade química:** As membranas cerâmicas podem ser aplicadas em ambientes hostis, com ampla faixa de pH, bem como para vários solventes orgânicos, ampliando assim suas possibilidades de aplicações (SANTOS et al, 1996 *apud* SILVA, 2009).
- **Estabilidade biológica:** Os materiais cerâmicos são imunes aos ataques biológicos, oferecem maior resistência de que possíveis microrganismos

fiquem incrustados e se multipliquem na superfície da membrana durante o processo de separação (SILVA, 2009).

- Longa vida operacional: Apesar de ser um material frágil e quebradiço, as membranas cerâmicas, se manuseadas cuidadosamente e observada a manutenção preventiva adequada, apresentam um tempo de vida útil bem mais elevado que as membranas poliméricas (MULDER, 1991).
- Facilidade de limpeza: Especialmente em processos como microfiltração e ultrafiltração é comum ocorrer o fenômeno de entupimento dos poros “*foullings*”. As obstruções nos poros das membranas provocam um decréscimo rápido no fluxo, fazendo-se necessárias limpezas constantes. As membranas cerâmicas permitem a utilização de todos os tipos de agentes de limpeza, e ainda o processo de retrolavagem, que consiste em direcionar o fluxo no sentido contrário ao do processo normal de funcionamento do sistema (BURGGRAAF & COT, 1996).

Uma desvantagem, porém das membranas cerâmicas, em relação às membranas poliméricas é seu elevado custo de fabricação, sobretudo devido às matérias primas-primas serem importadas e sintéticas, por exemplo, zircônia, titânia, alumina e sílica, além de outros materiais, como mulita e cordierita (SILVA e LIRA, 2006).

### **2.2.2 Processamentos de membranas cerâmicas**

Vários métodos podem ser empregados na fabricação de membranas cerâmicas, dentre os quais destacam-se: processo sol-gel, oxidação anódica e sinterização.

#### **A - Processo sol-gel**

O processo sol-gel envolve a obtenção de uma matriz inorgânica através da formação de um sol e sua transformação em um gel úmido, que após a retirada do

líquido forma o gel seco e poroso que pode ser sintetizado em um sólido denso e amorfo. O aparecimento de trincas nas membranas durante a etapa da secagem pode ser minimizado com aditivos químicos de controle da secagem adicionados ao sol, que também reduzem o tempo de processamento. Membranas cerâmicas obtidas pelo método sol-gel apresentam propriedades únicas, tais como, distribuição uniforme de poros e estrutura controlada (LENZA & VASCONCELOS, 2002).

### **B - Oxidação anódica**

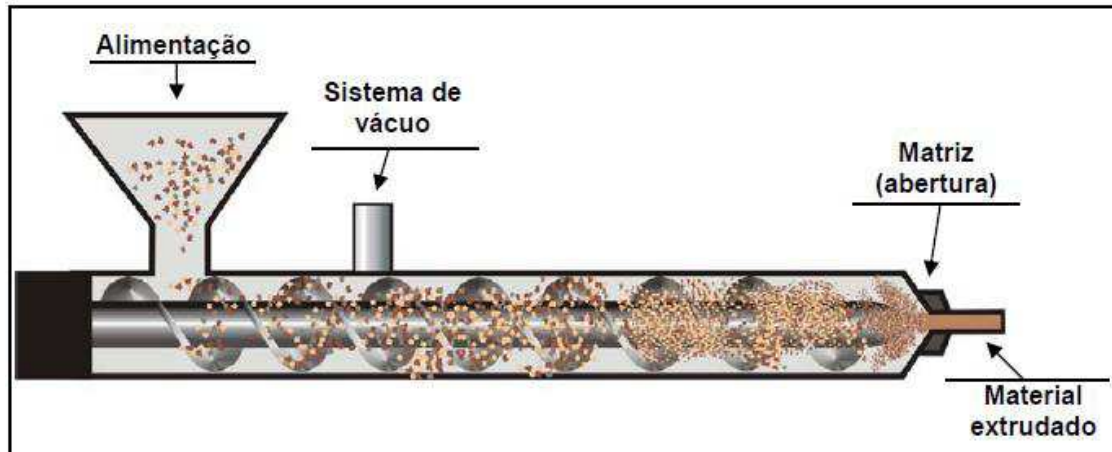
Membranas de oxidação anódica são feitas a partir da liberação do substrato de alumínio através de ataque químico, tanto por dissolução da folha de alumínio ou por dissolução de um filme de alumina formando uma camada contínua da superfície do alumínio durante o crescimento do filme da alumina. Estas membranas têm uma estrutura planar com poros uniformes e paralelos de formato hexagonal, sem interseção e altamente reproduzível (LIRA & PATERSON, 2002).

### **C - Sinterização**

A obtenção de membranas por sinterização compõe-se de quatro etapas: homogeneização, conformação, secagem e queima (ou sinterização propriamente dita). Inicialmente a massa cerâmica é misturada com água e aditivos líquidos até se tornar bem homogênea e adequada ao processo de conformação, que pode ser prensagem ou extrusão.

No processo de extrusão a massa plástica é colocada numa extrusora, onde é compactada e forçada por um pistão ou eixo helicoidal, através de bocal com determinado formato, obtendo-se uma coluna extrudada, geralmente tubular, com seção transversal com o formato e dimensões desejadas, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Esquema de extrusora com parafuso sem-fim simples.



Fonte: França, 2006

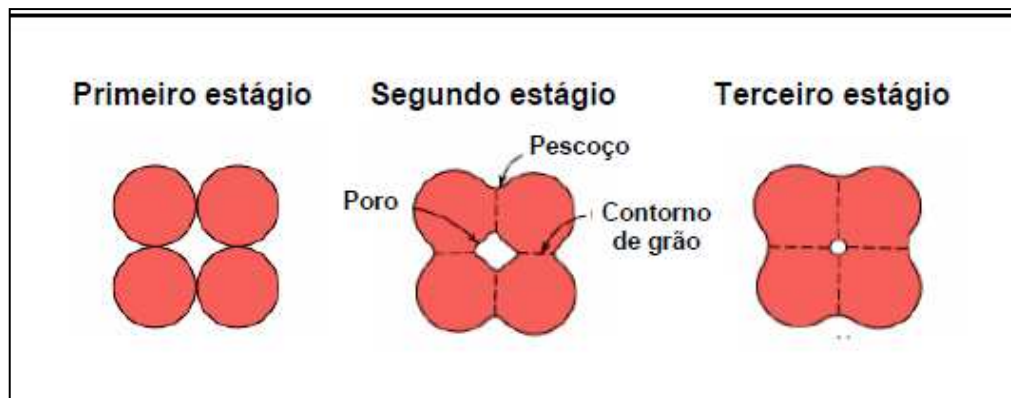
O processo de extrusão é contínuo e o material extrudado posteriormente é cortado no comprimento desejado, após a secagem. Com este processo se consegue produzir peças tanto de formato simples, como de formatos complexos. Porém, os equipamentos têm custo elevado e, se os parâmetros de regulação do processo não forem bem controlados, as peças produzidas poderão apresentar uma série de defeitos como fissuras longitudinais, trincas superficiais, encurvamento, etc. Com este processo se consegue produzir membranas tubulares com os mais variados perfis (SILVA, 2009).

Antes da queima a massa extrudada é seca em temperatura ambiente ou em estufa a fim de se retirar a água e outros produtos líquidos presentes nos materiais sólidos porosos, o calor penetra no interior da peça e vaporiza a água e os líquidos de suspensão e de interpartículas transportando-os para fora da peça.

A queima se dá em três etapas: aquecimento, sinterização propriamente dita e resfriamento. A sinterização propriamente dita é um processo através do qual um conjunto de partículas apenas em contato mútuo liga-se umas às outras em decorrência da transferência de átomos de uma partícula à outra por difusão. Na etapa de sinterização podem ocorrer alterações de porosidade, diminuição e/ou remoção de poros entre as partículas e retração dimensional. Observa-se um aumento do nível de densificação e das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos em função do aumento da temperatura final de sinterização (SANTOS et al, 2005).

A sinterização propriamente dita pode ocorrer tanto em fase sólida como em fase líquida. Na sinterização em fase sólida durante o processo de aquecimento e isoterma, nenhum dos materiais sob sinterização está presente na forma líquida. O mecanismo de sinterização é a difusão atômica em estado sólido. Assim, regiões das partículas que possuem altas áreas superficiais específicas (energia por unidade de massa) devem ter suas formas suavizadas, ou seja, seus perfis tornam-se mais arredondados. Na área de contato entre as duas partículas forma-se o pescoço (THÜMLER, 1994) como mostrado no esquema da Figura 4.

Figura 4 - Mudanças microestruturais durante o processo de sinterização.



Fonte: Callister, 2008)

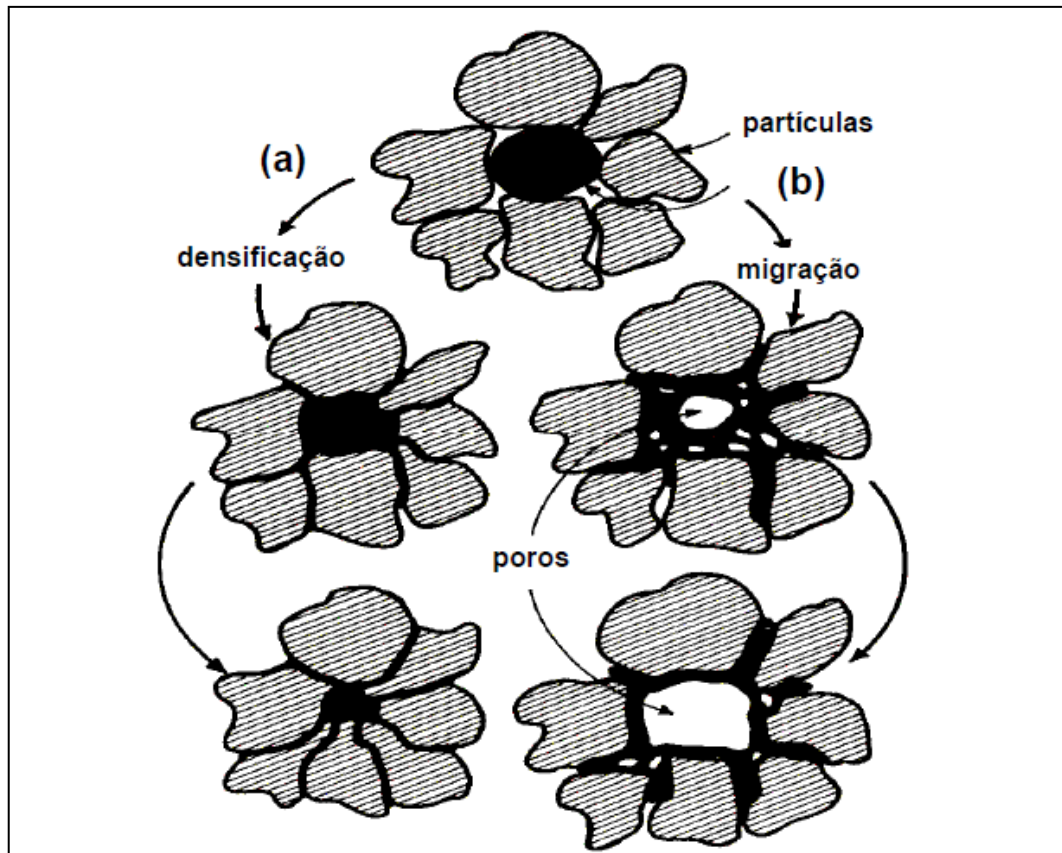
Na sinterização com fase líquida há, pelo menos, dois materiais diferentes misturados, A determinada temperatura surge uma fase líquida em consequência da fusão de um dos componentes ou de uma reação entre eles. É esta fase líquida a responsável pela queda da energia superficial do sistema e pela diminuição da porosidade, provocando o enrijecimento da estrutura quando a temperatura é abaixada e o líquido é solidificado (LEE & RAINFORTH, 1994). Assim que o líquido é formado, ele se espalha e molha as partículas sólidas. A quantidade de líquido formada é um parâmetro importante, já que, quanto mais líquido, maior será o efeito de sua penetração pela estrutura porosa.

A presença da fase líquida pode acelerar o transporte de massa porque pode transportar mais material em menos tempo, se comparado com os processos difusionais, os quais se dão em escala atômica. A fase líquida é capaz de dissolver

algumas partículas sólidas e produz um caminho de transporte que utiliza o sistema de poros abertos e os contornos de grão. Se a viscosidade  $\eta$  da fase líquida é adequada e o líquido molha a fase sólida, ele penetrará nos contatos entre as partículas e produzirá o rearranjo das partículas, contribuindo para a densificação do corpo que está sinterizando. As cerâmicas tradicionais sinterizam com fase líquida, como é o caso das porcelanas e da maioria das cerâmicas tradicionais.

Forma-se uma fase vítrea que "cola" as partículas. Quando o corpo resfria, esta fase líquida solidifica-se como fase vítrea que une o conjunto das partículas que compõem a peça sinterizada. Esse processo depende do tamanho das partículas, as partículas menores tendem a dissolver mais que as partículas maiores. Existe ainda um tamanho de partícula crítico além do qual, ao invés de serem dissolvidas as partículas recebem materiais e crescem, ou seja, material é re-precipitado sobre elas. Isto faz com que as partículas menores tendam a diminuir de tamanho e serem consumidas pelas partículas maiores que, devido a este fenômeno, tendem a aumentar de tamanho, aumentando assim o diâmetro do poro (GERMAN, 1996), este fenômeno está ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Diferença entre densificação e preenchimento de poros versus formação de poros pela migração de líquido.



Fonte: German, 1996

Após a queima as membranas devem ser resfriadas a uma taxa de resfriamento suficientemente lenta para evitar o surgimento de vários defeitos, tais como, trincas, deformações e até mesmo quebras. Nesta fase a peça também pode sofrer retração.

### 2.2.3 Caracterização de membranas cerâmicas

A caracterização das membranas é importante para conhecer suas propriedades, definir sua aplicação e prever seu comportamento durante seu processamento e uso. No caso das membranas cerâmicas as propriedades mais relevantes são porosidade, tamanho médio dos poros, distribuição de tamanho de poros, tortuosidade, área superficial específica e espessura. Para membranas cerâmicas compostas e/ou assimétricas além das características da pele, que é a

parte ativa da membrana cerâmica, as características do suporte poroso também devem ser investigadas.

Os principais métodos de caracterização das membranas cerâmicas são: Micrografia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio, permeabilidade e coeficiente de rejeição.

- Microscopia Eletrônica de Varredura: permite uma caracterização rápida e precisa da estrutura porosa das membranas, com esta técnica é possível obter imagens bem definidas de poros na faixa de micron até aproximadamente 10 nm, o que é suficiente para caracterização de membranas de microfiltração e de ultrafiltração (LIRA & PATERSON, 2002).
- Porosimetria por intrusão de mercúrio: este procedimento tem sido considerado um dos métodos mais confiáveis para descrever a distribuição de tamanho de poros. O método é baseado na observação que o volume de mercúrio que penetra nos poros de uma membrana seca é função da pressão externa aplicada (HSIEH, 1996).
- Permeabilidade: A permeabilidade é um parâmetro tipicamente utilizado para indicar a capacidade da membrana para processos de permeação; uma alta permeabilidade indica uma taxa de transferência alta (HSIEH, 1996).
- Coeficiente de rejeição: O coeficiente de rejeição expressa a porcentagem de espécies rejeitadas que “escapa” das membranas. De modo geral considera-se apropriado um coeficiente de rejeição entre 95 e 99% (HSIEH, 1996). O Coeficiente de rejeição é dado pela Equação 1:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_r}(1)$$

Onde:

R = coeficiente de rejeição;

C<sub>p</sub> = concentração do soluto no permeado;

C<sub>r</sub> = concentração de soluto no concentrado.



Existem, ainda, outros métodos para caracterização de membranas porosas, são eles: adsorção e dessorção de gás, ponto de bolha, rejeição de solutos polidispersos e permeação de gás-líquido. Todos estes métodos são bastante utilizados, porém em menor intensidade que os mencionados anteriormente (SILVA, 2009).

#### **2.2.4 Aplicação das membranas cerâmicas**

Burggraaf (1996) classifica as aplicações das membranas cerâmicas em três grupos: processos de produção, reciclagem para reuso e tratamento de efluente para descarte.

Dentre os processos industriais destaca-se, no uso de membranas cerâmicas, a indústria de alimentos para clarificação de vinhos e cervejas; processamento de sucos de frutas; separação de proteínas, como a caseína, do leite; purificação de açúcares; etc (BHAVE, 1991; GEAFILTRATION, 2009).

Membranas cerâmicas são também bastante empregadas em processo de tratamento de água e de efluentes industriais, destacam-se ainda o aproveitamento de pigmentos na produção de tintas, de água de lavanderias, dentre outros (NETZSCH, 1993). Nem sempre, porém, o tratamento de efluentes destina-se a reciclagem de matéria-prima, na maioria das vezes se objetiva a, tão somente, reduzir a carga poluidora que será lançada no meio ambiente. Por exemplo, no tratamento de águas residuais de navios; processamento de peixes e separação água e óleo (BURGGRAAF, 1996).

Sistemas de filtração baseados em membranas cerâmicas para produção de água potável são usados comercialmente desde 1984 em toda a Europa, especialmente na França. O tratamento de água potável convencional envolve várias etapas sequenciais como coagulação e desinfecção com oxidantes, floculação, clarificação e filtração final. Uma limitação desta filtração é que está condicionada a águas com baixa turbidez (15 – 20 NTU), com processo de separação por membrana é possível diminuir as etapas de tratamento e trabalhar com turbidez mais elevada (BHAVE, 1991).

Mais recentemente, vem sendo testado o uso de membranas cerâmicas no tratamento de efluentes da indústria têxtil, são, porém estudos incipientes, embora bastante promissores.

### **2.2.5 Incorporação de resíduos na fabricação de membranas cerâmicas**

É sabido que atualmente as tecnologias que vêm sendo abraçadas pelo mercado devem ser eficientes não apenas do ponto de vista técnico como também ecológico. O desenvolvimento de materiais e produtos ambientalmente sustentáveis é mais que uma alternativa, é uma exigência do mercado cada vez mais competitivo e consciente das demandas do planeta.

Em termos de membranas, o foco ambiental desta tecnologia ainda está voltado quase que exclusivamente para sua aplicação, como em tratamento de efluentes industriais, por exemplo. Muito pouco se tem discutido acerca de sua produção mais limpa e ecológica.

Poucos e incipientes são os estudos que tratam da incorporação de resíduos industriais na fabricação de membranas cerâmicas. Destacam-se no cenário acadêmico alguns estudos desenvolvidos na Universidade Federal de Campina Grande-UFCG. Silva (2011) estudou a fabricação de membranas cerâmicas tubulares com resíduo de caulim e obteve resultados satisfatórios no uso das membranas para tratamento de água de poço. Guimarães et al, (2012) prepararam composições de massa cerâmica para fabricação de membranas a partir do resíduo de alumina e obteve membranas de ultrafiltração para separação água-óleo.

Já o uso de resíduo de granito para fabricação de membranas cerâmicas, trata-se de um estudo inovador ainda não registrado na literatura acadêmica.

## 2.3 RESÍDUO DE GRANITO

O Brasil se configura entre os grandes produtores de granito, ocupando a quinta posição no ranking mundial. O país possui reservas de mais de 450 tipos de rocha de vários padrões e tonalidades (GONÇALVES, 2000).

Com o crescimento do setor mineiro no país a partir da década de 1960, surgiram muitas empresas de beneficiamento de granito. Entretanto, apesar de o segmento significar consideráveis incrementos sociais e econômicos, não se pode desconsiderar os problemas ambientais decorrentes desta atividade, em especial a geração de quantidades expressivas de resíduos os quais, em sua maior parte, são descartados de forma inadequada. (PREZOTTI, et al., 2004). É necessário, portanto, buscar o gerenciamento adequado destes resíduos, priorizando o uso de novas tecnologias de reutilização e reciclagem, como na fabricação de cerâmica vermelha.

### 2.3.1 Beneficiamento de granito

Na maioria das indústrias brasileiras o processo de beneficiamento de granito e demais rochas ornamentais obedece basicamente às fases seguintes: escolha da jazida, extração, desdobramento, polimento e acabamento (PEITER et al, 2001).

Antes mesmo da extração dos blocos de rocha, a escolha da jazida já constitui uma etapa importante e deve considerar a qualidade da rocha e seu valor comercial. De acordo com Peyneau & Pereira (2004) a extração é feita em blocos de dimensões médias em torno de 190 x 180 x 300 mm e pesam cerca de 30 toneladas, estas dimensões podem variar a fim de obter-se um melhor aproveitamento do material durante a extração e de maneira que possibilitem o transporte até as serrarias. Durante a extração é gerado o resíduo de lavra, constituído de pedaços de rocha não aproveitados e rochas fissuradas.

Nas serrarias ocorre a transformação dos blocos em chapas com espessuras padrão de 10, 20 ou 30 mm, através da utilização de máquinas apropriadas chamadas teares (PEYNEAU & PEREIRA, 2004). O corte dos blocos realizados com teares é o mais amplamente difundido, porque conjuga alguns fatores como maior

flexibilidade, elevada produtividade, custos relativamente reduzidos, além de uma boa relação custo/benefício do investimento inicial. Durante a serragem dos blocos gera-se uma lama em forma de polpa abrasiva composta basicamente de água, granalha de ferro, cal e rocha moída. A cal é utilizada no tear com os objetivos de lubrificar e esfriar as lâminas de serragem, evitar a oxidação das mesmas, limpar os canais entre as chapas, enquanto a granalha serve como abrasivo para facilitar a serragem (LIMA, 2010).

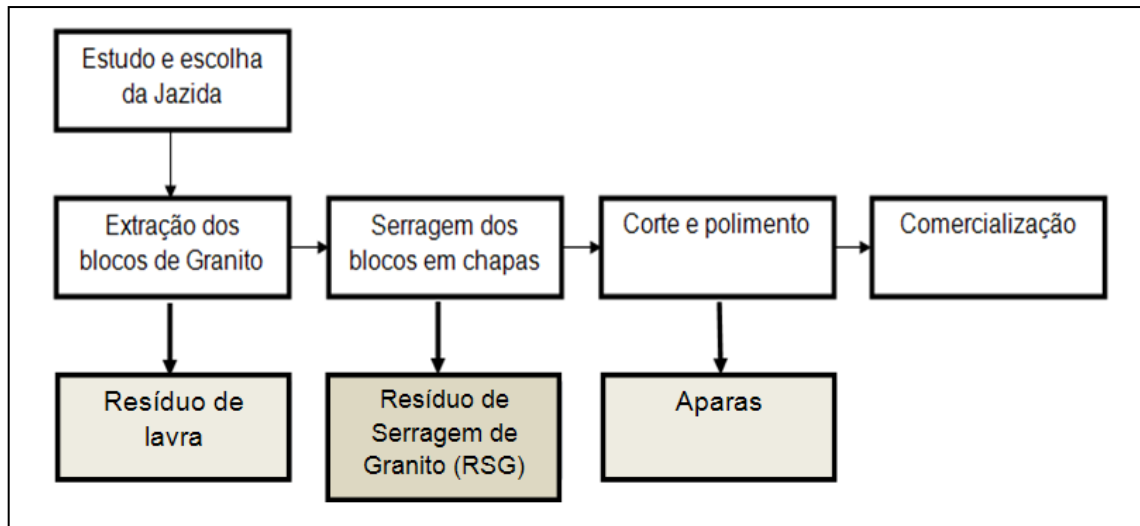
Após passar pelos teares, a lama é drenada por um sistema de esgotamento, seguindo para tanques de decantação, onde a água é reaproveitada e o material sólido é retirado e depositado nos pátios das empresas. O desgaste das lâminas pode produzir pequenos fragmentos metálicos que são incorporados ao resíduo. A quantidade de resíduo gerado por cada processo depende da serrabilidade de cada material. O mármore, por exemplo, possui serrabilidade maior que a dos granitos, ou seja, permite ser desgastado com maior eficiência do equipamento, gerando uma quantidade de resíduo bem menor (GONÇALVES, 2000).

A última fase é a de corte e polimento que transforma a chapa de granito em mosaicos, esse processo pode ser efetuado de forma manual, mecânica ou automatizado. Nesta etapa é feita a uniformização da superfície, polimento, lustração, corte e acabamento de maneira a se adequar com as especificações que o produto final requer. Aqui também é gerado resíduo, embora em pequena quantidade, conhecido como aparas.

Segundo Oliveira (2005) a tecnologia de corte mais divulgada emprega discos cortantes de concreção diamantada, no corte as lâminas de pedra são cortadas em pequenas peças como ladrilhos, mosaicos ou cantarias. Já durante a fase de polimento, as máquinas mais utilizadas são as polidoras de tapete. Neste processo são utilizados vários abrasivos de grão progressivamente decrescente, a dimensão do grão com que se inicia o processo de polimento depende do tipo de material e características da sua superfície. Os abrasivos são constituídos por uma resina de poliéster insaturada, partículas de carbono de silicone (de várias dimensões), carbonato de cálcio, cloreto de sódio e óxidos.

Após o acabamento a rocha está pronta para ser comercializada. O esquema da Figura 6 mostra as etapas do beneficiamento do granito ornamental e os resíduos gerados em cada uma delas.

Figura 6 - Etapas do beneficiamento de granito.



Fonte: Própria, 2011

### 2.3.2 Impactos ambientais

Como já foi mencionado, um dos grandes problemas para a indústria de beneficiamento de granito é a elevada quantidade de resíduos gerada em cada etapa da produção, desde a extração da rocha até o acabamento final, esse é um fator limitante para as indústrias do ramo, já que aproximadamente 30% do material se perdem durante o processamento. São cerca de 200.000 toneladas de resíduos sólidos por ano (MOTHÉ FILHO, et al.2005).Esse rejeito pode ocasionar impactos ambientais negativos quando descartados de forma inadequada. Portanto, é necessário buscar o gerenciamento apropriado destes resíduos, priorizando o uso de novas tecnologias de reutilização e reciclagem.

Os resíduos do beneficiamento de granito são basicamente de dois tipos: pedaços de pedras desperdiçadas por possuírem menor qualidade ou pouco valor comercial e o resíduo de serragem de granito ou simplesmente resíduo de granito surge na forma de lama que se caracterizam como sendo a massa mineral

resultante dos processos de serragem, polimento e corte. Esses resíduos são não biodegradáveis e são classificados de acordo com a norma ABNT NBR 10004/04 como resíduo classe IIB – inerte e que não apresenta toxicidade.

O resíduo de granito surge devido à água que é utilizada para a refrigeração das máquinas em conjunto com o pó resultante dos processos de corte e polimento. As lamas geralmente são depositadas em terrenos próximos da indústria ou nos próprios terrenos desta, formando aterros de superfície com coloração escura, quase preta que facilmente se destaca na paisagem, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Resíduo de granito descartado a céu aberto.



Fonte: Própria, 2012

Como as rochas graníticas possuem elevada dureza, no corte é utilizada além da água e das serras diamantadas, a granalha de aço e cal hidráulica que passam a compor também o resíduo de serragem de granito, além do pó da própria pedra.

Embora o resíduo de serragem de granito seja considerado inerte e atóxico, sua geração indiscriminada e descarte inadequado, além de incômodo e despesa para as empresas, causam consideráveis impactos ao meio ambiente, dentre os

quais se destacam: alteração das condições de drenagem do solo, poluição do ar, modificação e destruição da paisagem natural e danos a saúde humana, já que quando seca, a lama forma um pó que, se inalada, pode causar doenças pulmonares (OLIVEIRA, 2005).

O resíduo de granito quando em contato com os recursos hídricos, tanto superficiais como subterrâneos, pode alterar suas características seja através da solubilização dos componentes ou pelo seu arraste por suspensão. Quanto à fisionomia da paisagem, os aterros superficiais de resíduos causam profundas transformações, pois criam elevações de maior ou menor amplitude de resíduos, formando verdadeiros “abscessos” na paisagem, prejudicado grandemente do ponto de vista estético e visual. Um fator agravante é a proximidade de elementos e conjuntos construídos ou naturais com interesse cultural, científico, histórico, arquitetônico ou estético e ainda quando se situam junto a estradas e caminhos (PINTO, 2001; OLIVEIRA, 2005).

O descarte adequado dos resíduos da indústria granítica é um dos grandes desafios do setor para o século XXI. Concomitantemente a busca pela sustentabilidade e proteção ambiental impulsiona pesquisas na direção da reciclagem destes resíduos em todo o mundo, tendo em vista seu aproveitamento como insumo de novos produtos, visando economia de matérias-primas não renováveis, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes, redução de custos, melhoria da saúde e segurança da população.

### **2.3.3 Aproveitamento do resíduo de serragem de granito**

Na natureza, o que é rejeito de uma espécie torna-se alimento para outra, da mesma forma nas comunidades humanas, os resíduos de uma indústria devem se tornar matéria-prima para outra (CAPRA, 2005). Para justificar a reciclagem de um resíduo deve-se considerar além de suas características e risco ambiental, sua disponibilidade e transporte como fatores economicamente determinantes.

O desenvolvimento de pesquisas acerca do aproveitamento dos resíduos da indústria de mineração é de grande interesse para o setor de rochas ornamentais e para a sustentabilidade deste mercado. Algumas características específicas do

resíduo granítico, como sua fina granulometria, composição química predefinida e a inexistência de grãos mistos entre os componentes básicos, favorecem sua utilização na indústria.

Diversos estudos têm demonstrado que, sob condições adequadas, o resíduo de granito pode ser reaproveitado, promovendo assim um crescimento harmônico e sustentável, não apenas na perspectiva ecológica como também econômica, uma vez que reduz os ativos da indústria mineira ao mesmo tempo em que reduz o consumo de matéria-prima natural, podendo originar novos materiais ecologicamente corretos e mais baratos.

Neves (2002) demonstrou a viabilidade da utilização de resíduos de serragem de granito como matéria prima na produção de elementos construtivos cerâmicos, como tijolos e blocos. Silva & Vidal (2003) ressaltaram a importância do aproveitamento dos rejeitos de lavras de granito para confecção dos diversos insumos de rochas de emprego imediato pela construção civil, na forma de alicerce, muro de arrimo, paralelepípedos, pedra tosca para calçamentos, cascalho para aterros e outros.

Cordeiro et al. (2004) verificaram o potencial do resíduo de granito para utilização como substituto das cerâmicas sintéticas mais caras no processo de moldagem por injeção, destacando que a incorporação de resíduos nos processos cerâmicos implica sempre na obtenção de três vantagens: a economia de matérias-primas, redução de custos e redução dos impactos ambientais. Feitosa (2004) pesquisou a utilização do resíduo de serragem de granito para uso em blocos de concreto e demonstrou ser esta uma aplicação viável, visto que os blocos produzidos com a incorporação destes resíduos apresentaram maior resistência à compressão simples que os produzidos com traço convencional.

Menezes, et al. (2007) estudaram a incorporação de resíduo de serragem de granito na fabricação de cerâmica, especialmente blocos e telhas. Em sua avaliação concluíram que é possível a incorporação de até 50% de resíduo em formulações para produção de blocos e telhas cerâmicas e que a co-utilização do resíduo de granito e de caulim possibilitou obter propriedades físicas superiores às observadas nos corpos de prova com incorporação de apenas resíduo de caulim. Lima, et al. (2010) avaliaram a utilização do resíduo de serragem de granito em tijolos de solo-



cimento e parede monolítica, obtendo um aumento de mais de 50% na resistência a compressão simples.

A utilização de resíduo de granito na fabricação de materiais cerâmicos vem apresentando resultados promissores, não há, porém, registro na literatura de sua aplicação direta na fabricação de membranas cerâmicas.

## **2.4 EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

A produção de tecidos envolve diversos processos dentre os quais destacam-se a fiação, tecelagem e beneficiamento. O processo de fiação consiste na transformação do algodão, que é a matéria prima em questão, em fios, os quais ficam armazenados até se iniciar o processo seguinte que é o de tecelagem, onde os fios crus, ou tingidos, são tramados de forma a constituírem tecidos. Essas duas etapas ocorrem a seco e, em função disso não apresentam geração de efluentes líquidos (ANTONIALI, et al., 2009).

Na etapa de beneficiamento o tecido é tratado a fim de adquirir características como cor, toque e estabilidade dimensional. Esta etapa é dividida em tratamento prévio ou preparação, onde eliminam-se as impurezas das fibras e melhora-se a estrutura do substrato têxtil para prepará-lo para as operações de tingimento, estamparia e acabamento.

Na etapa de tingimento dos tecidos são coloridos; na estamparia são aplicados desenhos colorido sobre o tecido já tratado e no acabamento são realizadas operações que conferem as características desejáveis ao material têxtil como brilho, toque, caimento, estabilidade dimensional e outros acabamentos ditos especiais como antirruga, impermeável e anti-chama (ANTONIALI, et al. 2009).

É durante a etapa de beneficiamento que se concentra a geração de resíduos líquidos devido à utilização de grande quantidade de água durante todos os momentos desta etapa. Destas etapas destaca-se, porém, o tingimento, já que é a responsável por lançar no meio ambiente grandes quantidades de corante.

### 2.4.1 Corante Índigo

Uma importante etapa da produção têxtil é o tingimento. O tingimento de tecidos é uma atividade quase tão antiga quanto o homem; muitos dos tecidos encontrados nas múmias do antigo Egito eram coloridos. Os corantes eram inicialmente extraídos de fontes naturais, os corantes artificiais surgiram apenas por volta do ano 1856.

Um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil é o índigo, este é empregado no tingimento do denim para fabricação do jeans, um dos tecidos mais vendidos em todo o mundo. O Índigo é um corante azul, extraído da fermentação das folhas de várias espécies de anileiras como a *Indigofera tinctoria*. (GORINI, 1999) A palavra “índigo” é derivada do grego “indikón” ou do latim “*Indicum*” e significa “substância da Índia”, em referência direta à região de onde o pigmento era proveniente no período do Império Greco-Romano.

O índigo tem sido utilizado há milhares de anos em várias civilizações, influenciando seus aspectos socioculturais. Um dos indícios mais antigos da utilização deste corante foi encontrado na China, onde as cores sempre foram carregadas de grande simbologia, representando status social. O azul representava o alto escalão da sociedade chinesa, vestindo seus príncipes e a nobreza, e aos rituais religiosos. Depois da Revolução Industrial, o índigo se popularizou pela fabricação do jeans que atualmente atinge as mais variadas culturas, faixas etárias e classes sociais.

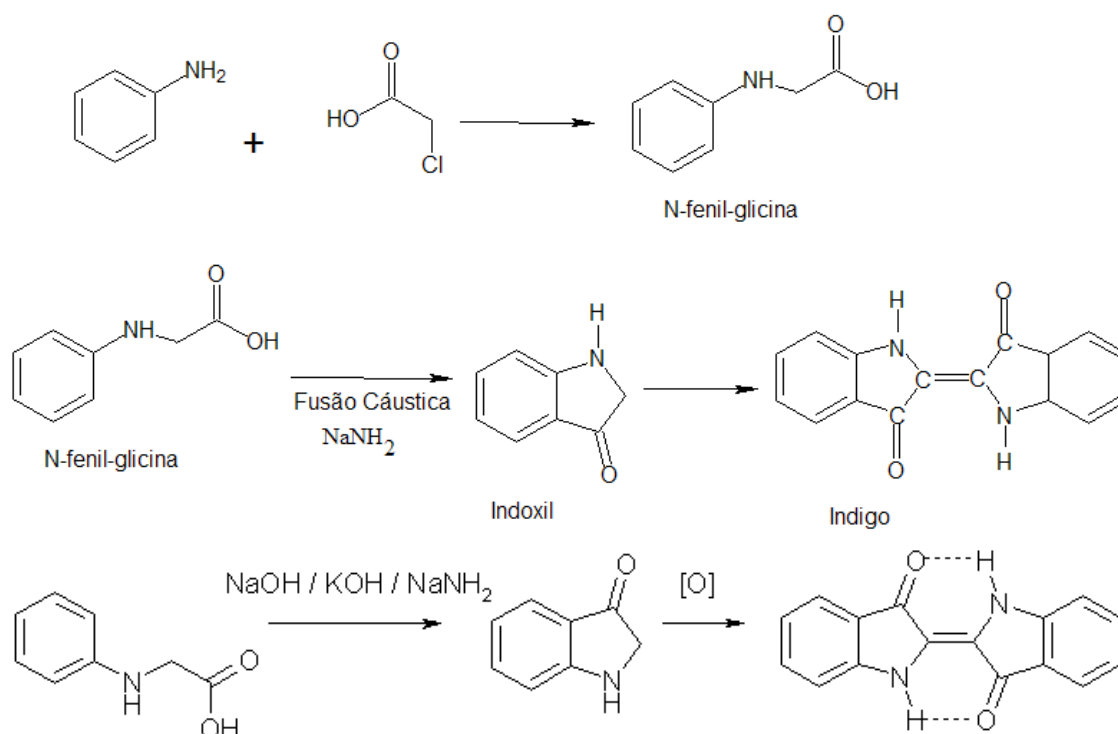
O índigo foi obtido sinteticamente pela primeira vez em 1880 pelo químico alemão Adolf Von Baeyer (1835-1917), a partir de então, as plantações desta leguminosa logo deixaram de ser um bom negócio, pois o custo da obtenção sintética era menor do que para seu cultivo e extração da planta (GUARATI & ZANONI, 2000).

O índigo ( $C_{16}H_{10}O_2N_2$ ) é classificado como corante vat, os corantes vat são insolúveis em água, de cores sólidas e de alta resistência a luz e lavagens, portanto são indicados para confeccionados de roupa industrial, camisaria e outros artigos que necessitem resistência da cor. O precursor do índigo, o indoxil, ou 3-hidroindol,

presente na *Indigofera tinctoria* é oxidado pelo oxigênio atmosférico ao índigo, provavelmente por dimerização de um intermediário radicalar, oindol. A síntese moderna do índigo proposta por Pflieger é diferente.

Neste processo, a N-fenilglicina é tratada por fusão alcalina com os hidroxidos de sódio e de potássio e com amida de sódio. Isto produz o indoxil, que é oxidado subsequentemente ao ar com a formação do índigo blue ou anil (Figura 8). O índigo é obtido somente na forma *trans*, pois ocorrem interações do tipo ponte de Van der Waals entre os hidrogênios das aminas e os oxigênios das carbonilas que conferem maior estabilidade à molécula. A forma *cis* desta mesma molécula nunca é obtida porque as interações entre os oxigênios das carbonilas e os hidrogênios das aminas causam repulsão, gerando um sistema de maior energia e, portanto, não preferencial e que se converte na forma *trans*. (BENSAUDE-VICENT & STENGER, 1992).

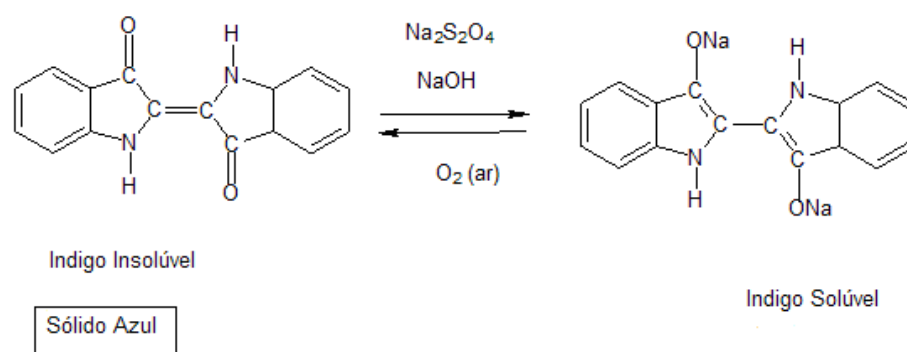
Figura 8 - Síntese de Pflieger do índigo.



Fonte: Bensaude-Vicent e Stenger, 1992

Por ser insolúvel em água, antes de ser realizado o banho de tingimento, dá-se primeiramente a redução da molécula de índigo a uma forma solúvel, de cor esverdeada, chamada leuco-índigo. O tecido absorve a solução ao ser mergulhado. Quando exposto ao ar, a forma leuco é oxidada, voltando a tonalidade azul e fixa-se nas tramas do tecido. A Figura 9 apresenta as reações de redução e oxidação do índigo.

Figura 9 - Redução do índigo à forma leuco.



Fonte: Adaptado de PEREIRA, 2008

No passado, a redução do índigo era obtida por meio da putrefação das partes da planta da qual se retirava o corante, hoje em dia usa-se o hidrosulfito de sódio para se obter a forma leuco.

A indústria têxtil, em especial o setor de jeanswear, é responsável pela maior parte do consumo de índigo mundial e pela conseqüente disposição deste corante no meio ambiente, provocando consideráveis prejuízos ecológicos. A legislação ambiental, cada vez mais rigorosa, está obrigando que os efluentes industriais sejam tratados antes do descarte, para evitar problemas ecológicos e toxicológicos sérios. Faz-se cada dia mais necessário o desenvolvimento de tecnologias eficientes e baratas para o tratamento de efluentes contendo corantes (ZAZO et al, 2006).

### 2.4.2 Utilização do índigo na indústria têxtil

A maior parte do índigo utilizado na indústria têxtil está diretamente relacionado à produção do jeans. A origem do Jeans remonta ao ano de 1873, quando os jovens Levy Strauss (1829 – 1902) e Davis Jacob (1834 – 1908) diante da necessidade, criaram uma calça mais resistente para os trabalhadores das minas de ouro do oeste dos Estados Unidos, inicialmente chamada “macacão de cintura”. Os primeiros jeans foram confeccionados com uma lona grossa usada para cobrir carroças, mas que logo foi substituído por uma sarja de algodão, que deu origem ao denim. O denim é uma trama branca de algodão, ao qual posteriormente incorporou-se também o poliéster, que forma a base do jeans (AMENT, 2006)

O tecido jeans rapidamente ganhou adeptos e no início do século XX já era roupa do dia-a-dia. Em 1935 a Levi's® criou as primeiras calças Jeans com corte especialmente feminino. O termo jeans só surgiu na década de 1960, e passou a compor o figurino da juventude inspirada nos astros do cinema como Marlon Brando, e do rock como Elvis Presley e James Dean, o jeans passou a relacionar-se ao estilo rebelde e livre que marcaram essa época (THOMAS, 2011)

Na década de 1970 a Calvin Klein® chocou a crítica ao expor pela primeira vez uma peça em jeans num desfile de modas, daí por diante estava claro que jeans não era mais um indumentária típica do proletariado nem da geração rock in roll, mas era a roupa do povo independente de classe social, sexo, idade ou cor.

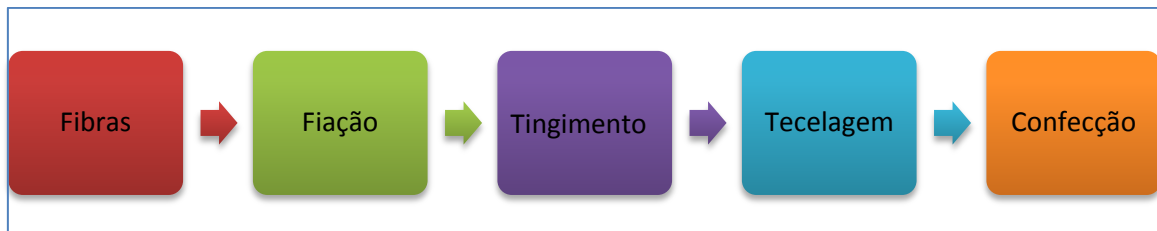
### 2.4.3 Impactos ambientais

O Brasil ocupa o segundo lugar mundial no consumo e produção de jeans. Das indústrias têxteis ao grande varejo, do atacado à exportação, o setor está em plena ebulição, segundo dados da ABIT (Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção) é impossível precisar o total de jeans produzidos no país. Os principais polos de fabricação de jeans estão localizados nos estados de São Paulo e Ceará, e de confecção no estado de Pernambuco, onde destaca-se o município de Toritama, chamada capital nacional do jeans (ABIT, 2005).

O processo de produção de jeans é relativamente simples, compreende as seguintes etapas: preparação da matéria prima, fiação, tingimento, tecelagem, lavagem e amaciamento (Figura 10).

Primeiramente as fibras de algodão são preparadas e aglomeradas num fio, através de um processo que se designa por fiação e que é composto por várias etapas. Uma vez produzido o fio, este é tinto por um processo de tingimento em contínuo, normalmente na cor azul índigo, em seguida procede-se à fabricação do tecido na tecelagem, onde os fios azuis se vão entrelaçar com os fios crus (brancos) para dar origem ao tecido. No setor de acabamento o jeans é escovado, aspirado e até chamuscado, para eliminar a penugem industrial que se deposita no jeans antes dele ser acabado. Na fase de acabamento, o tecido recebe uma lavagem de amaciamento e, depois, é pré-encolhido. Depois de seco, o tecido é, “fraldado”: para manter o pré-encolhimento. Só então o tecido é encaminhado para o setor de revisão. Uma vez revisado pelo controle de qualidade, o tecido é pesado, etiquetado e finalmente embalado, estando pronto para o setor de confecção (RECET, 2006).

Figura 10 - Etapas da Fabricação de jeans.



Fonte: Adaptado de RECET, 2006

A indústria têxtil representa 20% da economia nacional, todavia tem sido motivo de preocupação, haja vista, os impactos ambientais decorrentes desta atividade, desde o consumo excessivo de água até a geração de grandes quantidades de resíduo, desde fibras não processadas até efluentes líquidos ricos em corantes, detergentes e amaciantes. Desta forma o processamento têxtil é gerador de uma significativa quantidade de despejos aquosos altamente poluidores no meio ambiente, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos tóxicos (FORNARI, 2002)

Aproximadamente 15% das substâncias corantes é perdida durante a fabricação de jeans, sendo boa parte encontrada em água residuais devido tratamento inadequado. Apesar da concentração de corante em águas residuais ser geralmente baixa, sua coloração forte torna-se visível (PANTELIS, et al.,2006). Mesmo em concentrações baixas, o índigo causa grandes impactos ambientais, e a remoção da coloração dos efluentes torna-se um desafio para o setor. A elevada estabilidade biológica do corante dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais, geralmente lodo ativado.

A intensa coloração restringe a passagem de luz solar, reduzindo a atividade fotossintética natural, desencadeando sérias alterações na biota aquática, além de provocar danos a fauna e a flora local e prejuízo à paisagem (CATANHO, et al. 2006). Um exemplo disto é o rio Capibaribe, que no trecho que passa pelo município de Toritama-PE, é possível perceber a forte coloração azulada decorrente dos despejos da lavagem do jeans (Figura 11).

Figura 11 - Rio Capibaribe contaminado por efluente de lavagem de Jeans (acima). Fábrica de Jeans em Toritama-PE (abaixo).



Fonte: TAVARES e ARNT, 2011

## 2.5 Tratamento de efluente da indústria têxtil utilizando membranas cerâmicas.

Membranas cerâmicas são especialmente indicadas para o tratamento de efluente da indústria têxtil, por estar associado a altas temperaturas e pH com valores extremos (HSIEH, 1996). Desde a década de 1980 foram desenvolvidos muitos estudos sobre a aplicação de membranas cerâmicas para separação de corantes em efluentes da indústria têxtil.

Com as normas ambientais cada vez mais rigorosas, os resultados apresentados pelas membranas orgânicas vêm a se tornar vantajoso em relação aos processos convencionais de tratamento (BAHVE, 1991). Dentre os sistemas utilizados para tratamento de efluentes domésticos e industriais encontram-se os processos biológicos anaeróbios com biomassa em suspensão floculada (como lodos ativados e lagoas aeradas). No entanto estes sistemas são limitados pela concentração de biomassa e pelo tempo de retenção hidráulica, necessitando grandes áreas para instalação e dependem da separação da fração sólida e líquida. Além das desvantagens aqui assinaladas, é importante salientar que todos os processos anteriormente citados correspondem a sistemas não destrutivos. Embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução (KUNZ, et al., 2002).

A utilização de tecnologia de separação por membranas como osmose inversa (OI), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF), têm se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial, especialmente considerando as perspectivas futuras que apontam para a escassez, elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes (KUNZ, et al., 2002).



## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as matérias-primas empregadas para fabricação das membranas, os materiais utilizados para os estudos preliminares com as membranas e o material empregado para testes finais com as membranas. Serão apresentados também as metodologias e os equipamentos utilizados para as caracterizações das matérias-primas, das membranas, da solução de índigo e do efluente da indústria têxtil. Será descrita, ainda, a metodologia empregada para os testes com as membranas. Os ensaios de caracterização e preparação das membranas foram realizadas nos Laboratório de Reciclagem e Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UAEMa/UFCG. Os estudos preliminares, a caracterização do efluente e os testes com as membranas foram realizados no Laboratório de Referência em Dessalinização da Unidade Acadêmica de Engenharia Química UAeq/UFCG.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Matérias primas empregadas na fabricação das membranas

Para a produção das membranas foram utilizados os seguintes materiais:

##### **A - Argila Bentonita**

A argila bentonita utilizada foi proveniente do município de Cubati, situado no interior da Paraíba. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), o qual se caracteriza por apresentar, dentro de sua estrutura cristalográfica, o átomo de

alumínio ou magnésio substituído parcial ou totalmente pelos íons  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e outros cátions. As bentonitas apresentam amplo uso industrial, sendo empregadas como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, dessecantes, na indústria farmacêutica e de cosméticos, em tortas e adesivos, como impermeabilizante de barragens, em fluidos ou lamas de perfuração, etc. No Brasil, as argilas bentoníticas podem ser encontradas em várias ocorrências, sendo a mais estudada e conhecida a localizada na região nordeste, no estado da Paraíba (MENEZES et al, 2009).

### **B - Quartzo**

O quartzo empregado neste trabalho foi oriundo do morro do Careca, no município de Parelhas-RN, fornecido pela Armil Minérios Ltda., situada na município de Parelhas-RN. O quartzo é um importante constituinte de rochas ígneas, é formado essencialmente de óxido de silício ( $SiO_2$ ). O quartzo é extremamente resistente ao ataque químico e físico, fazendo com que se acumulem grãos de quartzo formando rochas sedimentares, como o arenito. Tem diversas aplicações industriais especialmente na fabricação de materiais cerâmicos. Há ocorrência de jazidas de quartzo em quase todo território nacional destacando-se na região nordeste a Bahia e os municípios limites entre os estados da Paraíba e o Rio Grande do Norte.

### **C - Resíduo de granito**

O resíduo de granito empregado nesta pesquisa foi cedido pela Granfugi Minérios Ltda., situada no distrito industrial de Campina Grande-PB. O resíduo de granito empregado foi produzido durante a etapa de corte e polimento das chapas de granito, é também chamada de lama granítica por sua aparência fluida como uma pasta cinzenta. Depois de seca ao ar, o resíduo de granito torna-se um pó de granulometria extremamente fina (LIMA et al, 2010).

### 3.1.2 Materiais empregados nos testes com as membranas

Para os estudos preliminares e estudos de aplicação das membranas foram utilizados respectivamente:

#### **A –Materiais empregados na preparação da solução de índigo**

Para a produção da solução de índigo empregada nos estudos preliminares foi utilizado:

- corante índigo em pó comercial, cedido pela empresa Santana Textiles S/A. situada no município de Horizontes-CE.
- Hidrossulfito de sódio comercial ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )
- Hidróxido de sódio (NaOH) 1 N

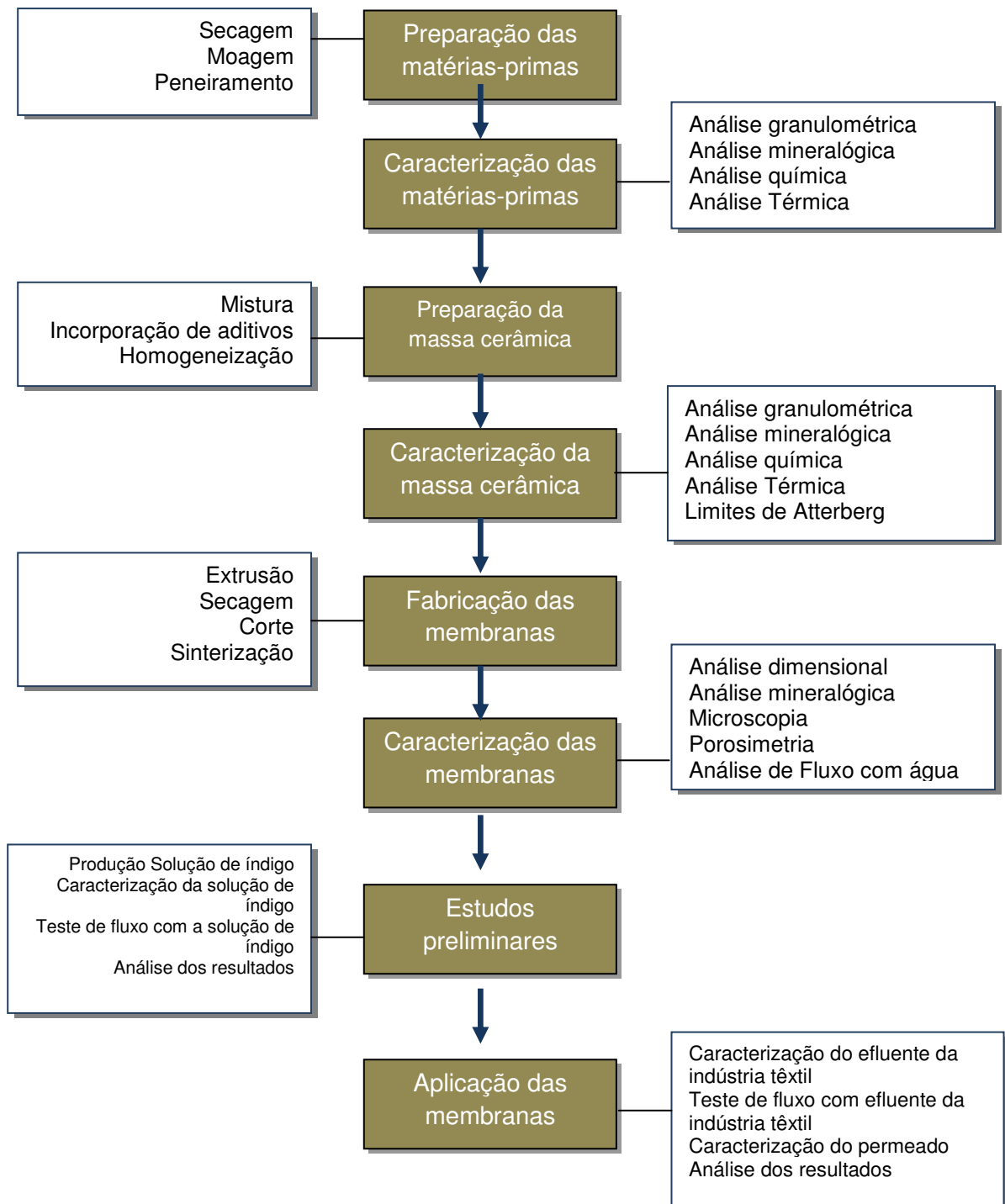
#### **B - Efluente de índigo da indústria têxtil**

As membranas foram testadas com efluente da indústria têxtil. O efluente foi coletado imediatamente após a etapa de tingimento com índigo. O efluente foi cedido pela empresa Santana Textiles S/A, situada no município de Horizontes-CE.

### 3.2 MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho seguiu a metodologia apresentada no Figura12.

Figura 12 - Etapas de desenvolvimento da pesquisa



Fonte: Própria, 2014

### 3.2.1 Caracterização das matérias-primas.

A argila bentonita, o quartzo e o resíduo de granito empregados para fabricação das membranas cerâmicas tubulares foram caracterizados física e mineralogicamente quanto a distribuição de tamanho das partículas, fases mineralógicas, composição química e comportamento térmico conforme os ensaios descritos a seguir.

#### A - Análise granulométrica

Os estudos de distribuição de tamanho de partículas foram feitos através da dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Os materiais já beneficiados em peneira ABNT nº200 (0,074mm), foram misturado em 250 cm<sup>3</sup> de água destilada em agitador Hamilton Beach N5000a velocidade de 17.000 RPM por 10 min, foi utilizado o dispersante HMFNa. Em seguida a dispersão foi passada para o equipamento modelo 1064 da CILAS (Figura 13), em modo úmido, até atingir a concentração ideal de 150 unidades de difração/área de incidência.

Figura 13 - Granulômetro a laser, equipamento modelo 1064 da CILAS.



Fonte: Própria, 2014

### **B - Análise mineralógica por difração de raios X**

O estudo das fases mineralógicas presente nas matérias-primas foi feito através de difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu (Figura 14). A radiação aplicada foi a Ka do Cu (40,0 kV/ 30mA). A velocidade do goniômetro foi de  $0,02^\circ$  para  $2^\circ$  por passo, com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo.

Figura 14 - Equipamento XRD 6000 da Shimadzu para difração de raios X.



Fonte: Própria, 2014

### **C - Análise química**

A análise química dos materiais foi feita através da espectroscopia de energia dispersiva de raios X, em equipamento EDX 700 da marca Shimadzu. Trata-se de uma técnica não destrutiva que permite a investigação dos elementos presentes na amostra, usando uma fonte de elevada energia de raios X ou gama provocando a excitação dos átomos da amostra que se pretende analisar. Os fótons emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da amostra pelo efeito fotoelétrico nos níveis K-L e, depois, parando o estímulo, eles voltam aos seus níveis normais de energia e, então, podem ser observados os fótons das transições eletrônicas. O espectro é único para cada transição, ou seja, para cada elemento, permitindo assim a sua identificação.

### **D - Análise térmica**

As análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) indicam as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas, respectivamente. As curvas

térmicas foram obtidas através de um aparelho de análises térmicas modelo RB-3000 da BP Engenharia (Figura 15), com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado.

Figura 15 - Analisador térmico RB 3000.



Fonte; Própria, 2012

### 3.2.2 Preparação das matérias-primas

O resíduo de granito após coletado foi seco em estufa a 100°C por 24h, em seguida foi destorroado e triturado em moinho de bolas de alumina tipo Bond, marca Marconi, modelo MA 701/21 por 8h e então peneirado por via seca em peneira ABNT nº 200 (0,075 mm).

A argila e o quartzo empregado foram também peneirados por via seca em peneira ABNT nº 200 (0,075 mm).



### 3.2.3 Fabricação das membranas cerâmicas tubulares

#### A – Preparação das massas cerâmicas

Foram definidas duas composições de massas cerâmicas, segundo as proporções de materiais apresentadas na Tabela 1, chamadas composição I e composição II. Os materiais secos e peneirados foram misturados e homogeneizadas em misturador planetário BAM.12, da METVISA – Metalúrgica Visa Ltda. segundo as composições indicadas. Em cada mistura foi adicionada 20% de água e 3% óleo lubrificante em massa.

Tabela 1 - Proporção de materiais empregados na fabricação das membranas.

|                    | Composição I | Composição II |
|--------------------|--------------|---------------|
| Argila Bentonita   | 35%          | 35%           |
| Quartzo            | 35%          | 25%           |
| Resíduo de Granito | 30%          | 40%           |

Fonte: Própria, 2014

#### B - Extrusão das membranas

Após a preparação das massas as membranas foram extrudadas em extrusora a vácuo, modelo 051 (Verdés). O ferramental utilizado foi confeccionado em aço VC 131, temperado. A matriz tem formato anelar, com diâmetro externo do anel medindo 10,9 mm e com um pino cilíndrico no centro, de diâmetro 7,7 mm. Sendo por isto que as peças extrudadas adquiriram formato tubular (Figura 16).

Figura 16 - Extrusora a vácuo modelo 051 (Verdés)



Fonte: Própria, 2014

### **C - Secagem e corte das membranas**

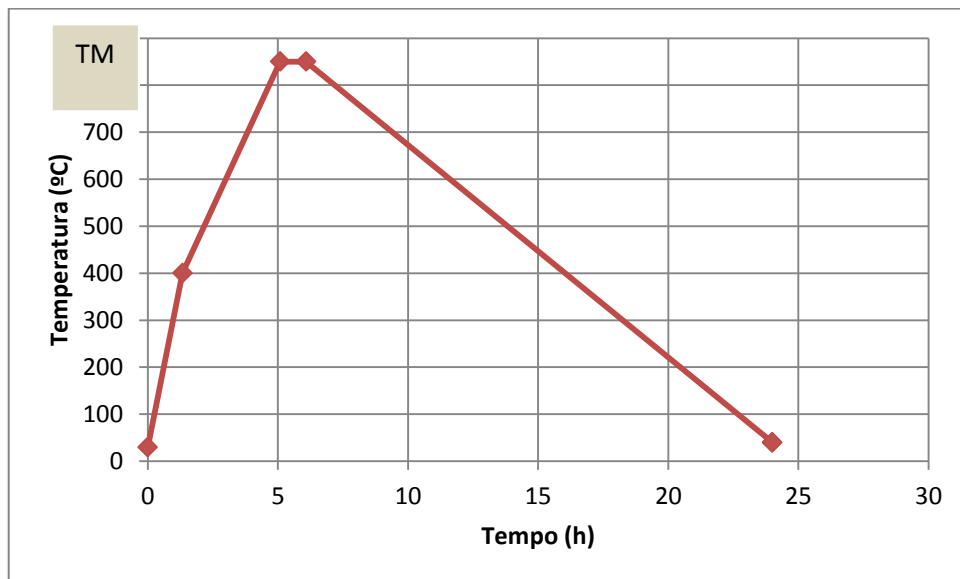
As peças extrudadas foram submetidas a duas etapas de secagem. Na primeira etapa as peças foram submetidas à secagem natural, com umidade controlada, durante cinco dias. Na segunda etapa foram colocadas em estufa a 65°C durante 48 h. Após a secagem, as membranas cerâmicas tubulares foram serradas com comprimento de 80 mm.

### **D - Sinterização**

Foram estudadas quatro temperaturas máximas de queima para cada uma das composições produzidas, 750, 800, 850 e 900°C. As queimas foram realizadas em forno elétrico (MAITEC), segundo as etapas a seguir: da temperatura ambiente até 400°C, a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min, de 400 °C até as temperaturas máximas (TM), a taxa de aquecimento foi de 2°C/min. As membranas permaneceram nas temperaturas máximas por 60 min (patamar de sinterização). Após o patamar da etapa de sinterização o forno foi desligado automaticamente, e as membranas foram resfriadas lentamente por um período de 12 ha 24h, atingindo

assim, a temperatura ambiente, onde as temperaturas máximas de queima foram de 750, 800, 850 e 900°C. A Figura 17 apresenta a curva de queima para TM igual a 850°C. Essa curva foi definida com base nas TG e DTA apresentadas nas Figuras 32 e 33.

Figura 17 - Curva de queima do processo de sinterização das membranas cerâmicas.



Fonte: Própria, 2014

### 3.2.4 Caracterização das massas cerâmicas.

As massas cerâmicas das composições I e II foram caracterizadas quanto à granulometria, mineralogia, composição química e comportamento térmico e plasticidade antes da queima e após a queima foram novamente caracterizadas quanto a mineralogia.

#### A - Índices de Atterberg

Foram determinados os limites de liquidez e plasticidade e o índice de plasticidade das massas cerâmicas das composições I e II, afim de verificar a trabalhabilidade dos materiais e a possibilidade de extrusão. Os índices de Atterberg foram determinados conforme as metodologias propostas pelas normas ABNT NBR 6459/88 e NBR 7180/84 (Figura 18).

Figura 18- Determinação dos limites de liquidez (esquerda) e plasticidade (direita)



Fonte: Própria, 2011

### 3.2.5 Caracterização das membranas cerâmicas

As membranas cerâmicas produzidas foram caracterizadas através da análise dimensional, microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio e análise de fluxo tangencial com água deionizada.

#### A - Análise dimensional

Para análise dimensional das membranas cerâmicas foram realizadas medidas do comprimento e do diâmetro interno e externo das membranas antes da queima (após secagem em estufa) e após a queima, utilizando paquímetro quadrimensional, com escala de zero a 150 mm.

Para o cálculo da retração foi aplicada a equação 2.

$$R = \left( \frac{D_a}{D_q} - 1 \right) \times 100 \% \quad (2)$$

Onde:

$R$  – retração da membrana (%).

$D_a$  – dimensão do comprimento ou do diâmetro da membrana antes da queima (mm).

$D_q$  – dimensão do comprimento ou do diâmetro da membrana após a queima (mm).

### **B - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise microestrutural das membranas cerâmicas foi realizada por meio das micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo X550, o recobrimento nas amostras cerâmicas foi feito com ouro.

### **C - Porosimetria por Intrusão de Mercúrio**

Foram analisados a porosidade percentual, o volume total dos poros e distribuição do tamanho dos poros de acordo com o volume ocupado pelo mercúrio, das membranas cerâmicas, utilizando porosímetro da Micrométrica modelo IV-9500.

### **D - Medidas de fluxo tangencial**

Para análise de fluxo as membranas foram impermeabilizadas a 1,0 cm de ambas as extremidades com resina epóxi afim de evitar a penetração da água pela secção transversal da membrana, o que alteraria o resultado da análise.

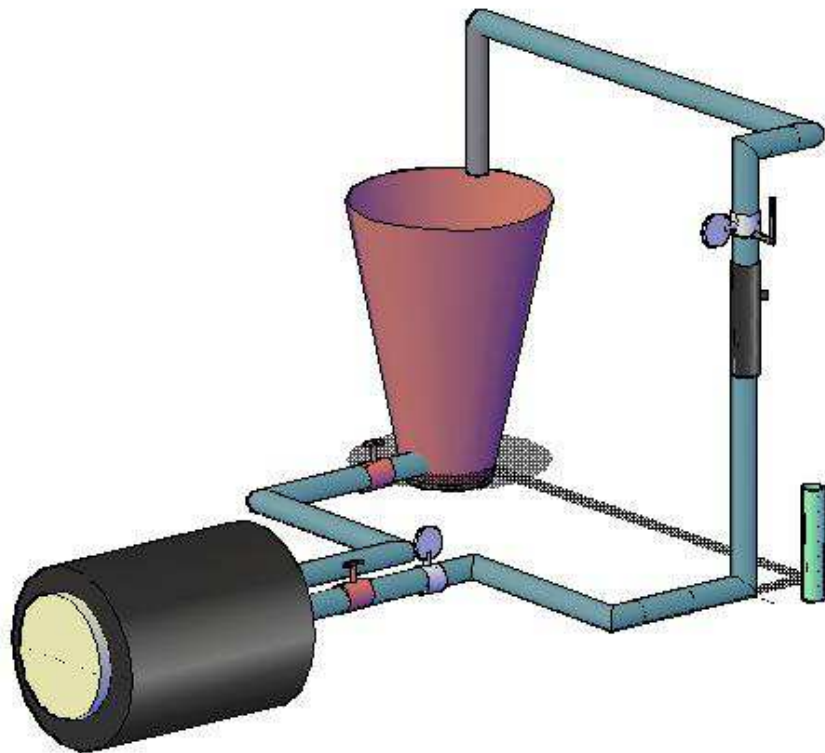
As medidas de fluxo tangencial das membranas cerâmicas para cada temperatura de sinterização, foram realizadas utilizando água deionizada (pH = 6,3 / Condutividade = 0,9  $\mu$ MHO/cm) através do Sistema de Análise de Fluxo.

O Sistema de análise de fluxo (Figura 19) consiste em:

- ✓ reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros;

- ✓ bomba centrífuga, marca Procon, série 5, 1725 rpm, pressão máxima de 250 psi (17 bar), acionada por motor elétrico monofásico com potência de 1/2 CV,
- ✓ um reator de aço inoxidável, com vedações de anéis “o’ring”, para colocação da membrana cerâmica em seu interior;
- ✓ dois manômetros, com escalas de 0 a 14 Bar, para medir a pressão do fluxo de água no sistema;

Figura 19 - Sistema para análise de fluxo tangencial.



Fonte: Própria, 2012

As medidas de análise de fluxo foram realizadas obedecendo a seguinte metodologia:

- ✓ o reservatório foi enchido com água deionizada;
- ✓ uma amostra de membrana foi colocada dentro do reator,

- ✓ a bomba centrífuga foi acionada, obtendo vazão de 340 L/h e a pressões ajustadas sequencialmente a 2,0 bar, 3,0 bar e 4,0 bar.
- ✓ aguardou-se o tempo necessário até o surgimento da água permeada pela membrana, a água permeada foi coletada utilizando Becker (previamente pesado) de 40 ml durante o período de 5,0 min.
- ✓ Decorridos 5,0 min o Becker foi pesado, lavado, seco e recolocado para coleta do fluxo. Esse procedimento foi repetido até obter a estabilização da massa (Becker + água).

As vazões através das membranas foram obtidas empregando a Equação 3.

$$Q = V/t \quad (3)$$

Onde:

Q – Vazão permeada através das membranas (L/h)

V – Volume permeado através das membranas (L)

t – Tempo de coleta do volume permeado (h)

Os Fluxos através das membranas foram obtidos empregando a Equação 4.

$$J = Q/A \quad (4)$$

Onde:

J – Fluxo permeado através das membranas (L/h . m<sup>2</sup>)

Q – Vazão permeada através das membranas (L/h)

A – Área interna das membranas (m<sup>2</sup>)

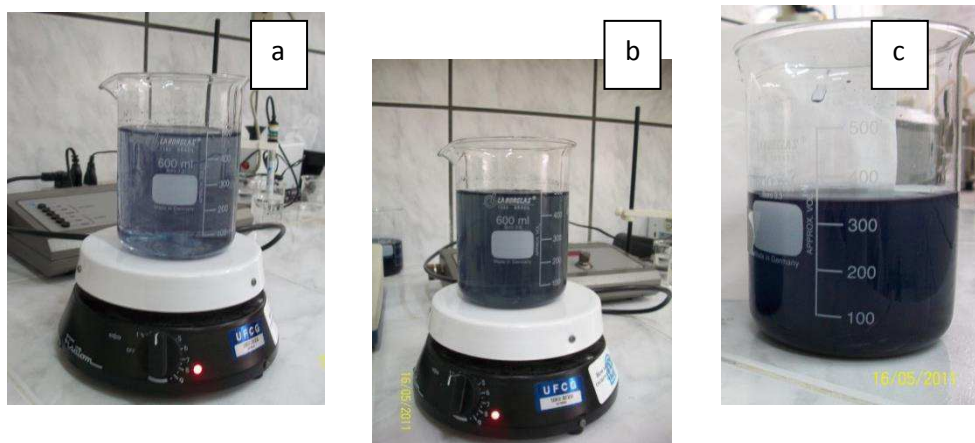
### 3.2.6 Estudos preliminares com solução de índigo

Antes de testar as membranas com o efluente da indústria têxtil foi realizado um estudo preliminar, onde as membranas foram testadas com uma solução de índigo produzida em laboratório, cuja concentração de índigo era similar à encontrada no efluente real da indústria.

#### A - Preparação da solução de índigo

A solução de índigo foi preparada inicialmente com água deionizada e índigo em pó, a concentração de índigo utilizada foi de 0,25g/L. A seguir foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) até a mistura obter pH igual a 12. Sob agitação foi adicionado hidrosulfito de sódio ( $N_2S_2O_4$ ) na proporção 1:1 obtendo-se a forma leuco-índigo, a mistura foi mantida sob agitação com auxílio de agitador magnético por 1 h até iniciar a reoxidação do índigo, quando então foi mantida em repouso por 24h horas até obter a oxidação total (Figura 20).

Figura 20 - Preparação do Efluente. (a) Início da redução do índigo (b) Forma leuco-índigo (c) reoxidação do índigo



Fonte: Própria, 2014



## B - Caracterização da solução de índigo

A solução de índigo, após preparada, foi caracterizada quanto:

- Distribuição do tamanho de partículas em granulômetro a laser (modelo 1064 da CILAS).
- Concentração de partículas em espectrofotômetro UV-VIS da Bioespectro modelo SP220.
- Turbidez em turbidímetro portátil, marca Hach, modelo 2100P.

A solução de índigo foi passada através das membranas em fluxo tangencial, conforme metodologia descrita no item 3.2.5 D, pressão de ensaio empregada foi a pressão média estudada, de 3 Bar. O permeado final foi caracterizado quanto a concentração de índigo e quanto a turbidez.

O fluxo relativo das membranas foi obtido através da razão entre o fluxo das membranas utilizando água deionizada e fluxo com a solução de índigo conforme Equação 5.

$$JR = \frac{J}{J_0} \quad (5)$$

Onde:

$JR$  – Fluxo relativo;

$J$  – Fluxo utilizando a solução de índigo permeado pelas membranas (L/h.m<sup>2</sup>);

$J_0$  – Valor médio do fluxo permeado pelas membranas utilizando a água deionizada (L/h.m<sup>2</sup>), após atingir o estado estável.

A taxa de rejeição foi determinada em função da retenção das partículas sólidas em suspensão presentes na água do concentrado de índigo. A retenção das partículas foi mensurada de acordo com os valores das concentrações do

concentrado e do permeado. O registro da diminuição da concentração de índigo na água permeada pelas membranas é indicativo de que os materiais que estavam em suspensão na água foram retidos pelas membranas cerâmicas.

A taxa de rejeição das membranas cerâmicas foi obtida utilizando-se a Equação 6.

$$T = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (6)$$

Onde:

T – taxa de rejeição da membrana (%);

C – concentração das partículas sólidas do efluente de índigo (Permeado);

C<sub>0</sub> – concentração das partículas sólidas em suspensão da efluente de índigo (concentrado)

### **3.2.7 Teste das membranas com efluente de índigo indústria têxtil.**

Após a realização dos estudos preliminares com a solução de índigo produzida em laboratório, as membranas que obtiveram melhores resultados foram testadas em fluxo tangencial com o efluente da indústria têxtil coletado após a etapa de tingimento.

### **A - Caracterização físico-química do efluente.**

O efluente de índigo foi caracterizado, antes e após passar pelas membranas, quanto aos parâmetros de cor, turbidez, condutividade elétrica, dureza em cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), alcalinidade, cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato, nitrato, nitrito, amônia, silício, alumínio, sódio e potássio e ferro total. A metodologia empregada foi o Standard Method.

### **B - Teste das membranas em fluxo tangencial com efluente de índigo da indústria têxtil.**

As membranas que apresentaram melhores resultados de fluxo e retenção de índigo nos estudos preliminares foram testadas com efluente real da indústria têxtil. Foi empregada a mesma metodologia de ensaio de fluxo tangencial descrita no item 3.2.5 D.

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

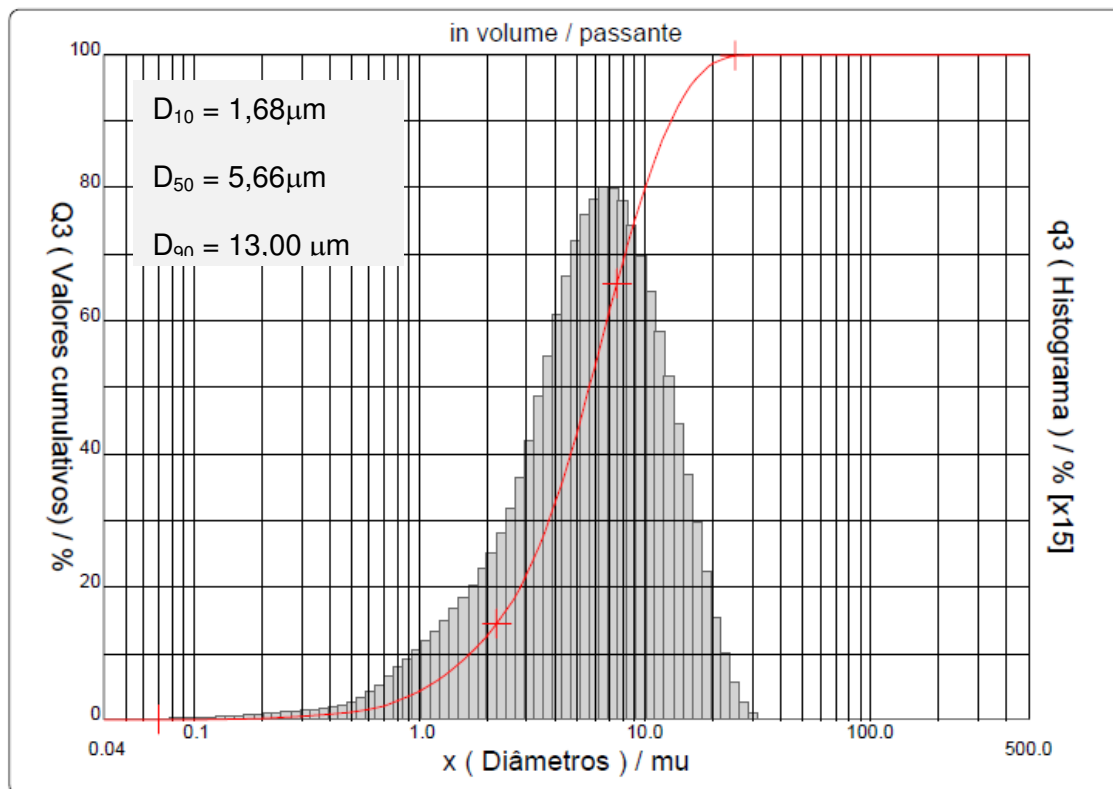
Neste capítulo será apresentada a caracterização das matérias-primas e a caracterização das membranas cerâmicas. Serão discutidos, ainda, os resultados obtidos nos estudos preliminares, e serão comparados o desempenho de cada membrana. Por fim serão avaliados o comportamento das membranas testadas com o efluente de tingimento da indústria têxtil.

#### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS**

##### **4.1.1 Análise granulométrica**

As Figuras 21, 22e 23 apresentam as distribuições de tamanho de partículas da argila bentonita, do quartzo e do resíduo de granito respectivamente.

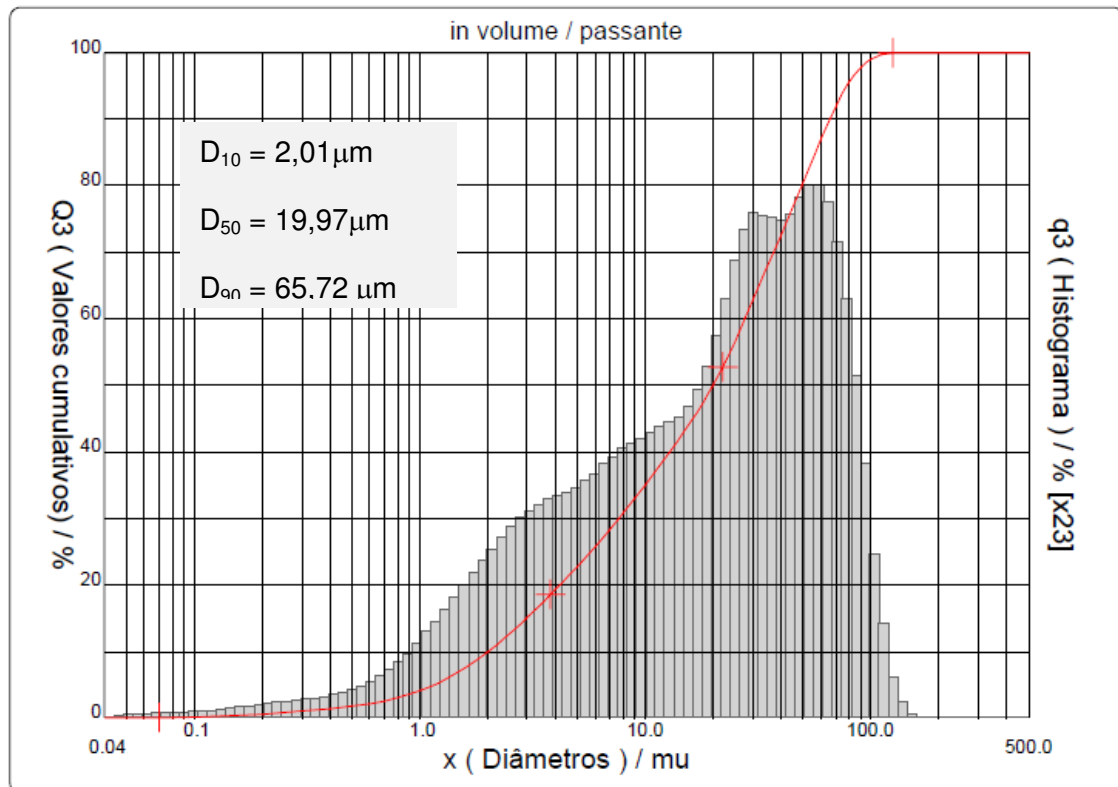
Figura 21 - Distribuição granulométrica da argila bentonita



Fonte: Própria, 2014

Observando a Figura 21 verificou-se que a argila bentonita apresentou curva granulométrica monomodal com estreita faixa de tamanho de partículas, com maior concentração de diâmetro equivalente médio entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ . 12% das partículas apresentaram diâmetro equivalente inferior a 2  $\mu\text{m}$ , referente a fração argila, essa baixa proporção evidencia a presença de impureza no material. Observou-se ainda que 50% da massa acumulada apresentou diâmetro equivalente diâmetro equivalente inferior a 5,66  $\mu\text{m}$  e 90% das partículas da amostra tiveram diâmetro equivalente inferior a 13,00  $\mu\text{m}$ . A argila apresentou ainda diâmetro equivalente médio de partículas igual a 5,66  $\mu\text{m}$ .

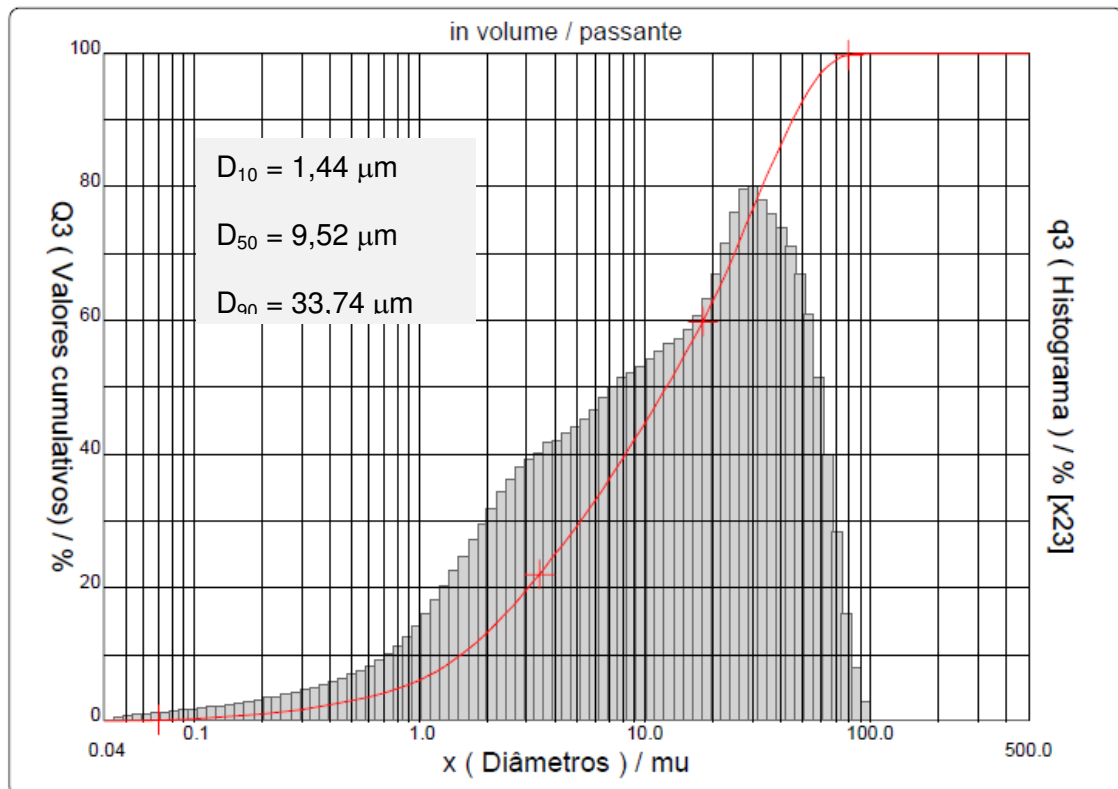
Figura 22 - Distribuição granulométrica do quartzo.



Fonte: Própria, 2014

Analisando a Figura 22 verificou-se que o quartzo apresentou curva de distribuição de tamanho de partículas monomodal, com larga distribuição de tamanho de partículas. O quartzo apresentou 10% das partículas com diâmetro equivalente inferior a  $2,01 \mu\text{m}$ , 50% das partículas com diâmetro equivalente inferior a  $19,97 \mu\text{m}$  e 90% das partículas com diâmetro equivalente inferior a  $65,72 \mu\text{m}$ . Observou-se ainda que o diâmetro equivalente médio das partículas de quartzo foi  $19,97 \mu\text{m}$ .

Figura 23 - Distribuição granulométrica do resíduo de granito



Fonte: Própria, 2014

Analisando a Figura 23 verificou-se que o resíduo de granito apresentou curva de distribuição de tamanho de partículas modal com larga distribuição de tamanho de partículas. 10% da massa acumulada apresentou diâmetro equivalente de partículas abaixo de  $1,44 \mu\text{m}$ , 50% das partículas apresentaram diâmetro equivalente inferior a  $9,52 \mu\text{m}$  e 90% das partículas apresentaram diâmetro equivalente inferior a  $33,74 \mu\text{m}$ . O resíduo de granito apresentou diâmetro equivalente médio de partículas igual a  $12,42 \mu\text{m}$ .

A Tabela 2 apresenta o resumo dos diâmetros nominal das matérias primas utilizadas na fabricação das membranas.

Tabela 2 - Resumo dos diâmetros nominais das matérias-primas empregadas na fabricação das membranas.

| Materiais          | D <sub>10</sub> (μm) | D <sub>50</sub> (μm) | D <sub>90</sub> (μm) | D <sub>médio</sub> (μm) |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| Argila bentonita   | 1,68                 | 5,66                 | 13,00                | 5,66                    |
| Quartzo            | 2,01                 | 19,97                | 65,72                | 19,97                   |
| Resíduo de Granito | 1,44                 | 9,52                 | 33,74                | 12,42                   |

Fonte: Própria, 2014

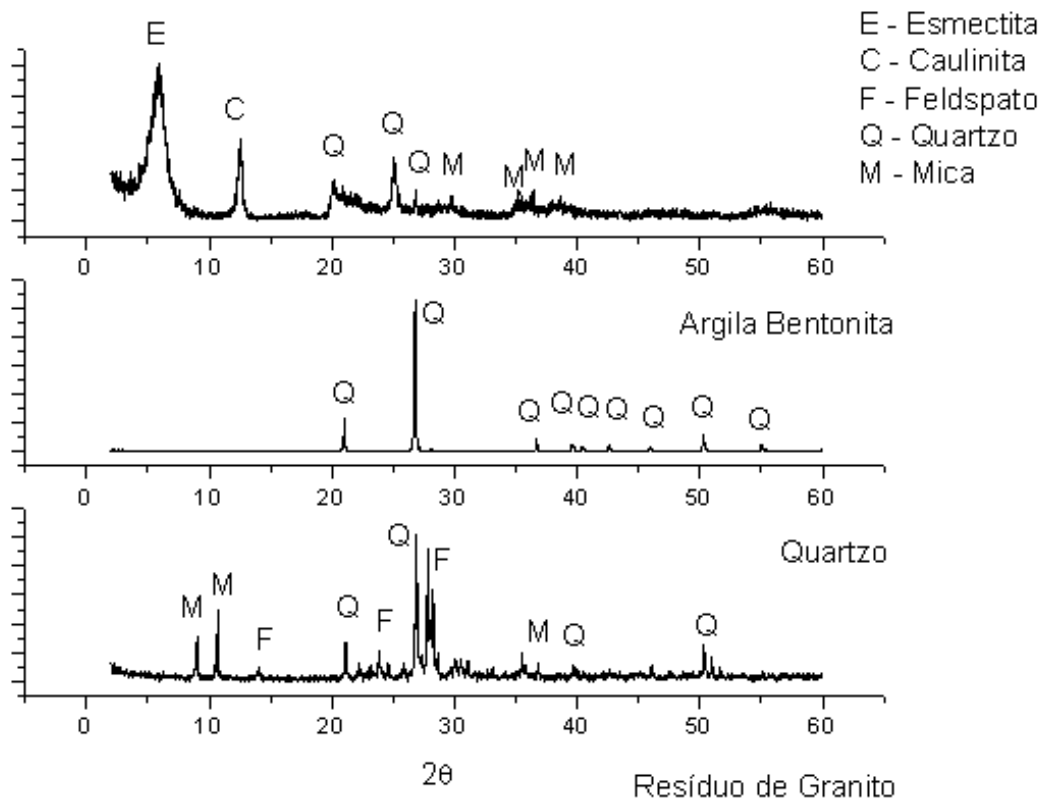
Analisando a Tabela 2 observou-se que o quartzo apresentou maior diâmetro equivalente de partículas, esse comportamento pode ser explicado pela dureza do quartzo que dificulta sua redução à partículas menores, bem como à morfologia irregular do quartzo com cantos agudos (MENEZES, et al., 2007). O resíduo de granito apresentou larga distribuição de tamanho de partículas, onde as partículas mais finas deve-se, provavelmente a presença de argila e as partículas maiores deve-se à presença do quartzo no resíduo. Ainda segundo Menezes, et al, (2007), essa granulometria característica do resíduo de granito, favorece a homogeneização e o empacotamento da massa cerâmica e facilita a extrusão das peças cerâmicas.

#### 4.1.2 Análise mineralógica

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) da argila bentonita, do quartzo e do resíduo de granito utilizados na fabricação das membranas.



Figura 24 - Difratogramas de raios X da argila bentonita, quartzo e resíduo de granito.



Fonte: Própria, 2014

De acordo com os difratogramas da Figura 24 observou-se que a argila bentonita apresentou as seguintes fases mineralógicas: esmeclita, caulinita, e mica. De acordo com Menezes, et al., (2007) essas fases mineralógicas são características das argilas esmeclíticas. O quartzo apresentou apenas a fase mineralógica quartzo, evidenciando a pureza do material.

O resíduo de granito apresentou as seguintes fases mineralógicas: mica, quartzo, e feldspato. De acordo com Gonçalves (2000, *apud*, LIMA, 2010) esses são os minerais predominantes das rochas graníticas, que por sua vez passam a compor também o resíduo de granito. A presença de mica comprova ainda a afirmação anterior, quando na análise da distribuição de tamanho de partículas se observou a presença de finos referentes à argila (Tabela 2).

### 4.1.3 Análise química

A Tabela 3 apresenta as composições químicas da argila bentonita, do quartzo e do resíduo de granito respectivamente.

Tabela 3 - Composição química das matérias-primas empregadas na fabricação das membranas.

| Composição química (%)         | Argila Bentonita | Quartzo | Resíduo de granito |
|--------------------------------|------------------|---------|--------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 57,20            | 95,12   | 59,60              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 32,03            | 2,86    | 15,31              |
| K <sub>2</sub> O               | 0,5              | 0,34    | 3,71               |
| MgO                            | 2,59             | -       | 1,37               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,47             | 0,10    | 7,38               |
| CaO                            | 2,96             | 0,12    | 8,28               |
| Na <sub>2</sub> O              | -                | -       | 2,44               |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,16             | -       | 0,88               |
| Outros Óxidos                  | 0,06             | 0,99    | 1,02               |

Fonte: Própria, 2014

De acordo com a Tabela 3, a argila bentonita estudada apresentou 57,20% de óxido de silício e 32,03% de óxido de alumínio. Observou-se ainda presença de magnésio e potássio e 2,96% de cálcio, podendo ser caracterizada como uma argila esmectita cálcica. O teor de ferro foi de 3,47%, o que segundo Menezes et al (2007) pode ser considerado um teor de ferro baixo para este tipo de argila.

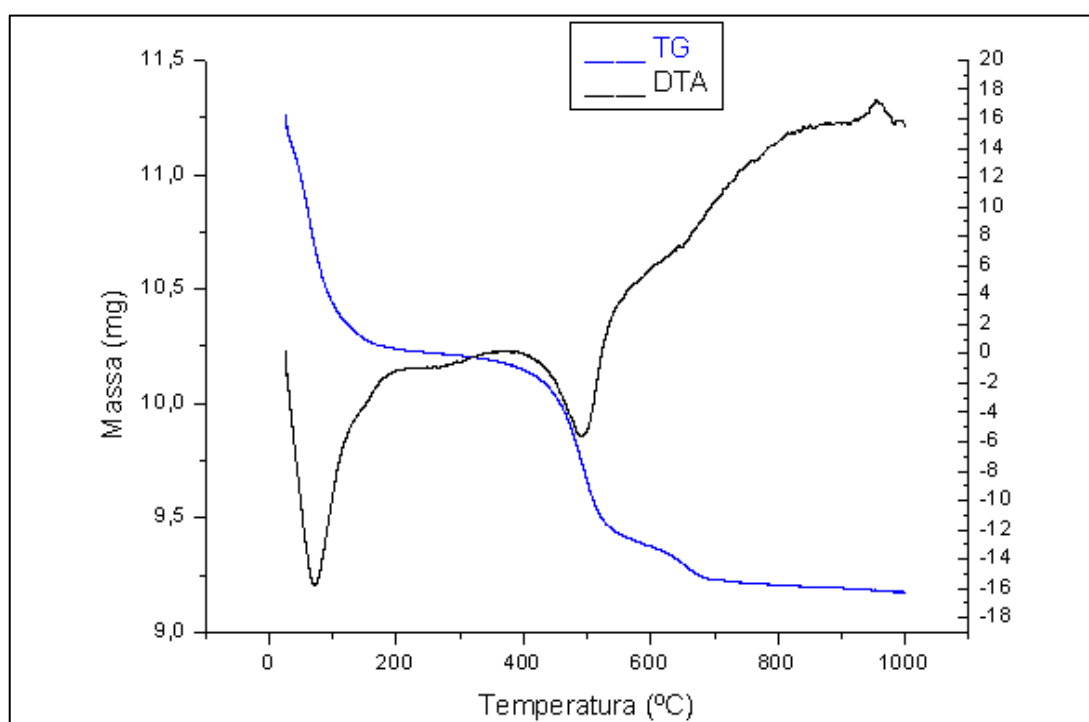
Ainda de acordo com a Tabela 3, é possível perceber que o quartzo empregado nesta pesquisa apresentou 95,12% de sílica (SiO<sub>2</sub>), evidenciando mais vez a elevada pureza do material, já mostrado na Figura 24.

O resíduo de granito caracterizou-se como predominantemente sílico-aluminoso, tendo apresentado 59,60% de SiO<sub>2</sub> e 15,31% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a sílica deriva principalmente do quartzo e o alumínio da mica presentes na rocha granítica. No resíduo de granito foi encontrado ainda potássio e magnésio decorrentes do feldspato e da mica. Observou-se ainda teores significativos de ferro (7,38%) e cálcio (8,28%), provavelmente oriundos da granalha de ferro utilizado no processo de serragem de granito e da cal empregada no processo de polimento (LIMA, 2010).

#### 4.1.4 Análises térmicas

As Figuras 25, 26 e 27 apresentam as curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) da argila bentonita, do quartzo e do resíduo de granito respectivamente.

Figura 25 - Curvas Termogravimétrica e termodiferencial da argila bentonita



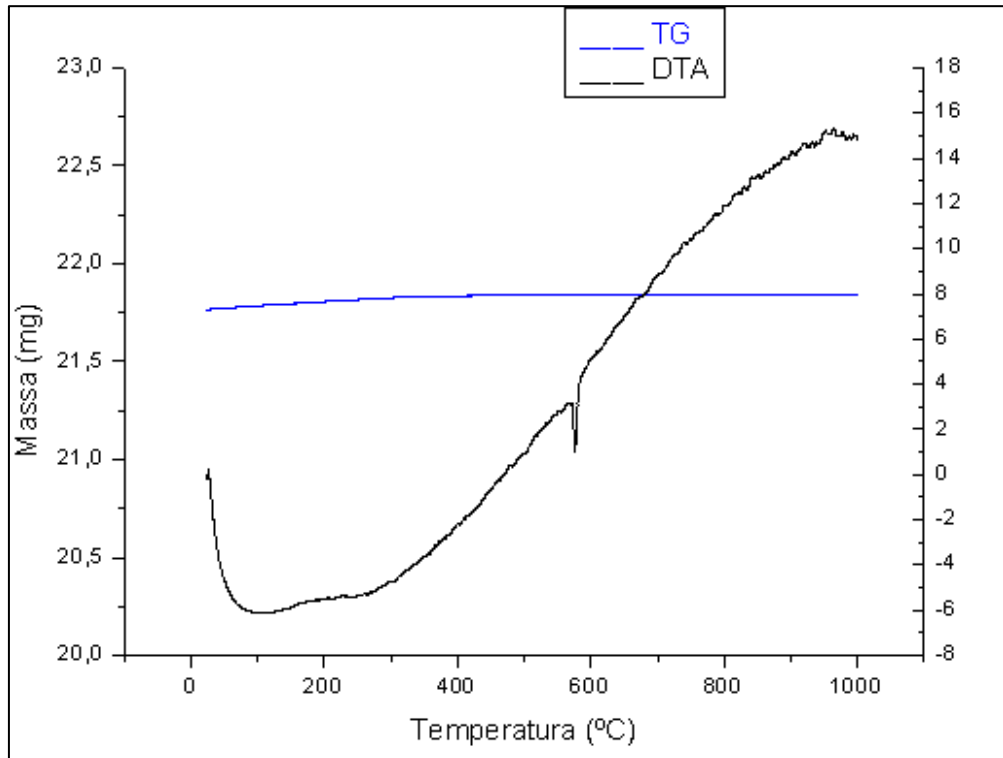
Fonte: Própria, 2014

Analisando a curva TG da Figura 25 verificou-se que a argila bentonita apresentou perda de massa de 0,9 mg (7,8%) entre 80 e 150°C, equivalente à perda de água livre, perda de massa igual a 0,75 mg (7,07%) entre 300°C e 550°C equivalente à perda de matéria orgânica, e perda de massa de 0,13 mg (1,5%) entre 550 e 690°C, referente à perda de hidroxilas.

Na curva DTA da Figura 25 observou-se pico endotérmico com máximo em 70°C, referente à presença de água livre. Pico endotérmico com mínimo em 500°C,

referente à presença de matéria orgânica e pico exotérmico a 910°C referente à nucleação de mullita.

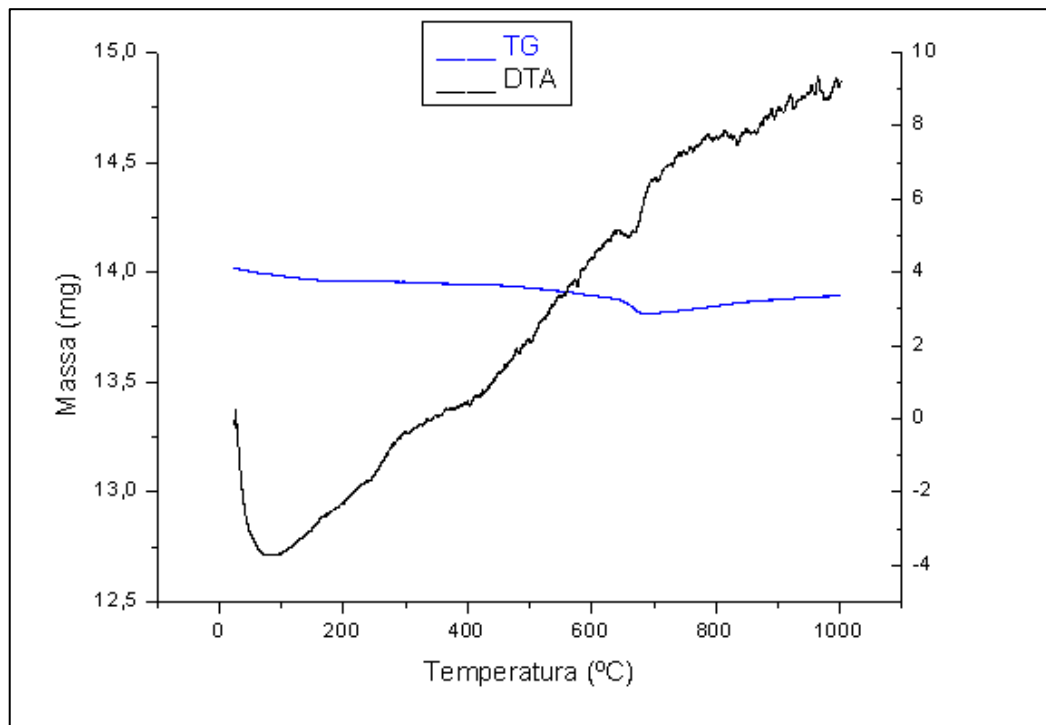
Figura 26 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial do quartzo



Fonte: Própria, 2014

Observando a curva TG da Figura 26 verificou-se que o quartzo não apresentou perda de massa significativa. Na curva DTA, não foi possível perceber a presença de água livre nem de matéria orgânica, observou-se apenas a presença de um pico endotérmico a 580°C referente a transição reversível de quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$ .

Figura 27 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial do resíduo de granito.



Fonte: Própria, 2014

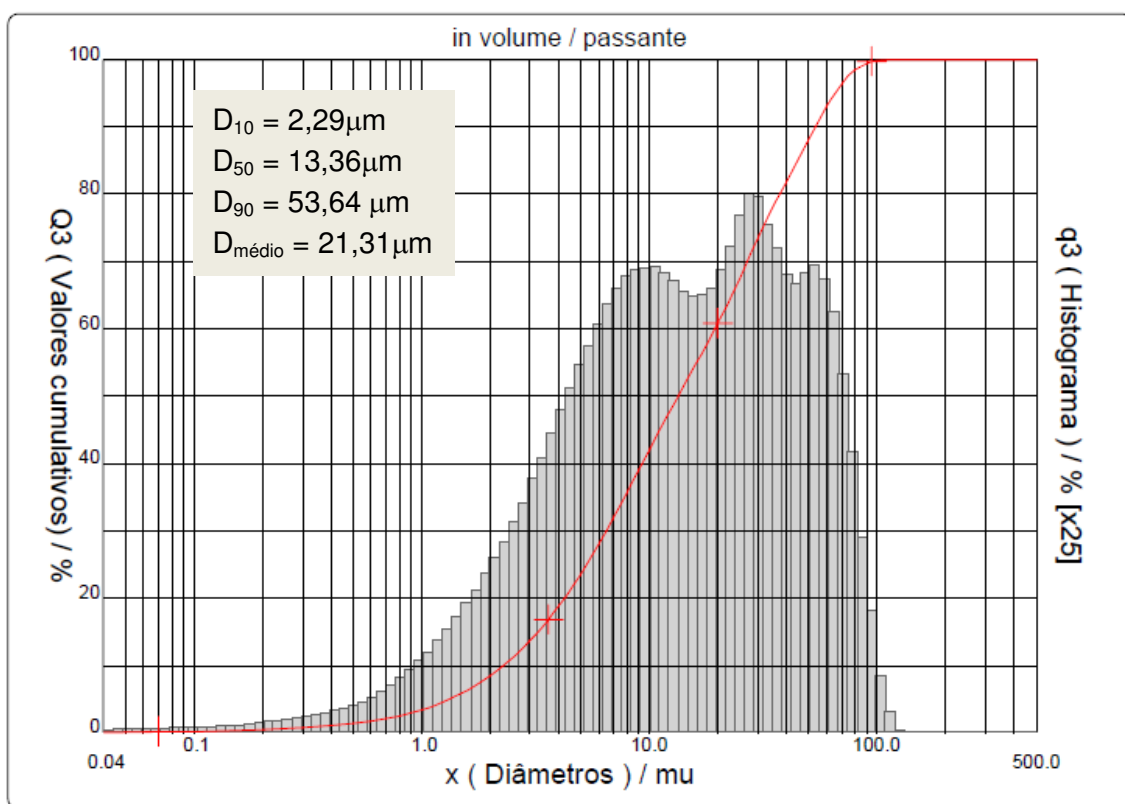
Observando a curva TG apresentada na Figura 27 verificou-se que o resíduo de granito não apresentou perda de massa significativa. A curva DTA da Figura 26, apresentou pico endotérmico a 100°C referente à transformação de quartzo  $\alpha$  em quartzo  $\beta$ .

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

### 4.2.1 Análise Granulométrica

As Figuras 28 e 29 apresentam as curvas de distribuição granulométrica das massas cerâmicas da composição I e da composição II.

Figura 28 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica da composição I

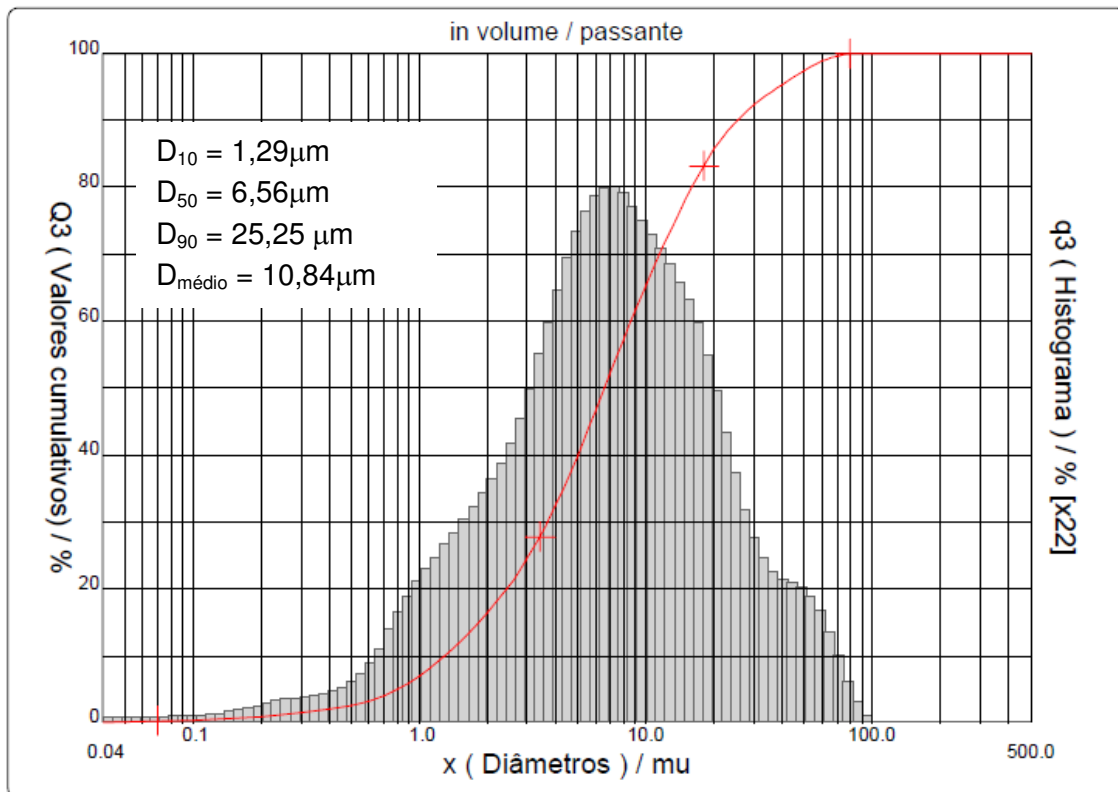


Fonte: Pr\u00f3pria, 2011

Analisando a curva granul\u00f4metrica da Figura 28 foi poss\u00edvel verificar que a massa cer\u00e2mica da composi\u00e7\u00e3o I apresentou comportamento monomodal e larga distribui\u00e7\u00e3o de tamanho de part\u00edculas. Observou-se que 10% dos gr\u00e3os apresentaram di\u00e2metro equivalente m\u00e9dio inferior a  $2,29\mu\text{m}$ , 50% dos gr\u00e3os apresentaram di\u00e2metro equivalente m\u00e9dio inferior a  $13,36\mu\text{m}$  e 90% dos gr\u00e3os tiveram di\u00e2metro equivalente m\u00e9dio inferior a  $53,64\mu\text{m}$ . O di\u00e2metro equivalente

médio dos grãos foi 21,31  $\mu\text{m}$ . Sendo estes valores compatíveis com os resultados obtidos anteriormente e com a mistura das matérias primas.

Figura 29 - Distribuição granulométrica da massa cerâmica da composição II



Fonte: Própria, 2014

Observando a curva granulométrica da Figura 29 verificou-se que a massa cerâmica da composição II obteve comportamento monomodal e média distribuição de tamanho dos grãos. Observou-se que 10% dos grãos apresentaram diâmetro equivalente médio igual a 1,29  $\mu\text{m}$ , 50% dos grãos apresentaram diâmetro equivalente médio 6,56 $\mu\text{m}$ , 90% dos grãos apresentaram diâmetro equivalente médio igual a 25,25 $\mu\text{m}$ . A massa cerâmica da composição II apresentou diâmetro equivalente médio dos grãos 10,84  $\mu\text{m}$ .

A Tabela 5.3 apresenta um resumo dos diâmetros nominais das partículas das massas cerâmicas de composição I e II.

Tabela 4 - Diâmetros nominais das partículas das massas cerâmicas de composição I e II

| Massa cerâmica | D <sub>10</sub> (μm) | D <sub>50</sub> (μm) | D <sub>90</sub> (μm) | D <sub>médio</sub> (μm) |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| Composição I   | 2,29                 | 13,36                | 53,69                | 21,31                   |
| Composição II  | 1,29                 | 6,56                 | 25,25                | 10,84                   |

Fonte: Própria, 2014

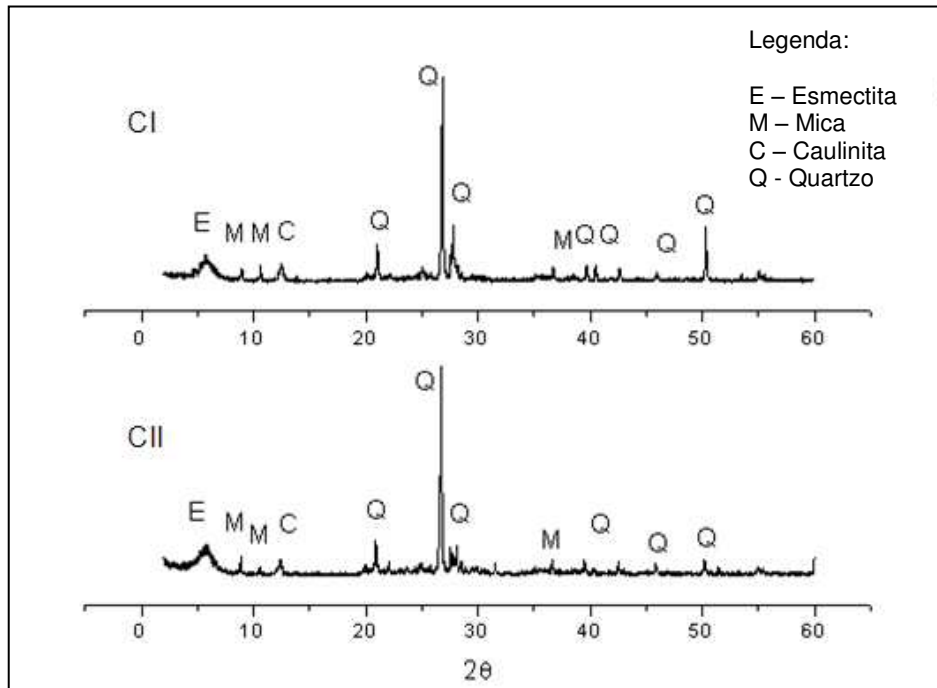
Observando os dados da Tabela 4 é possível observar que a massa cerâmica da composição I apresentou diâmetro equivalente médio de grãos maior que a massa cerâmica da composição II. Esse resultado já era esperado porque a quantidade de quartzo presente na composição I (30%) foi maior que na composição II (25%), e o quartzo apresentou grãos com diâmetro equivalente relativamente elevado, como mostrou a Tabela 2. Maia (2006) estudou diferentes composições de massas cerâmicas, para fabricação de membranas, variando a granulometria da alumina empregada e verificou que as massas cerâmicas com grãos de alumina de granulometria mais grossa, apresentaram diâmetro equivalente médio mais elevado.



### 4.2.2 Análise Mineralógica

A Figura 30 apresenta os difratogramas de raios X das massas cerâmicas das composições I e II, antes da sinterização.

Figura 30 - Difratograma de raios X das massas cerâmicas das composições I e II.



Fonte: Própria, 2014

Analisando os DRX da Figura 30, verificou-se que as massas cerâmicas das composições I e II apresentaram fases cristalinas semelhantes. Na massa cerâmica da composição I, foram observadas as seguintes fases cristalinas: esmectita, mica, caulinita e quartzo. A massa cerâmica da composição II apresentou as seguintes fases mineralógicas: esmectita, mica, caulinita e quartzo.

Para ambas as composições estudadas, a presença de esmectita foi devido à argila bentonita, a mica e a caulinita foram oriundas especialmente do resíduo de granito e o quartzo foi percebido em todas as matérias primas.

### 4.2.3 Análise química

A Tabela 5 apresenta as composições químicas das massas cerâmicas das composições I e II.

Tabela 5 - Composição química das massas cerâmicas das composições I e II

| Massa cerâmica | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | Outros Óxidos |
|----------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|---------------|
| Composição I   | 70,26            | 18,06                          | 1,43             | 1,42 | 3,55                           | 3,29 | 0,87              | 0,68             | 0,44          |
| Composição II  | 67,40            | 18,80                          | 1,81             | 1,46 | 4,31                           | 4,03 | 0,97              | 0,77             | 0,45          |

Fonte: Própria, 2014

Analisando a Tabela 5, observou-se que as composições I e II apresentaram características químicas semelhantes. A composição química foi predominantemente formada por sílica e alumina. Observou-se ainda a presença significativa de ferro e cálcio, além de magnésio e potássio.

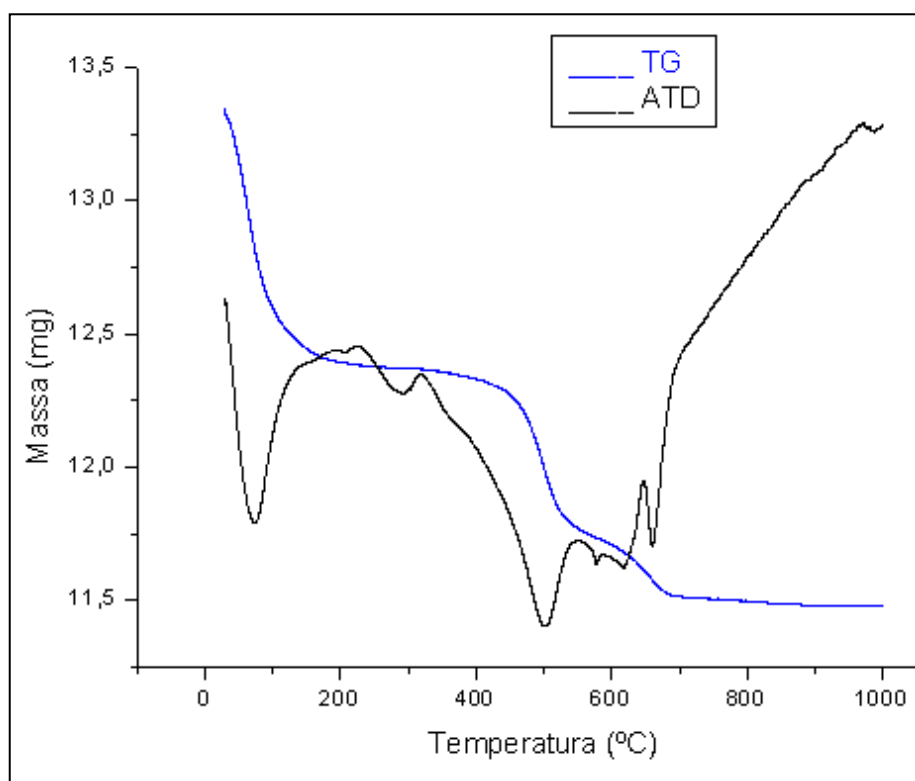
Ainda com base na Tabela 5, verificou-se que a massa cerâmica da composição I apresentou 2,86% a mais de sílica que a composição II, esse fato era esperado, já que na composição I o teor de quartzo foi maior, como foi apresentado na Tabela III.

Foram percebidas ainda variações consideráveis nas quantidades de ferro e cálcio. A composição II apresentou 0,76% a mais de ferro que a composição I e 0,74% a mais de cálcio. Esse fato também era esperado e justifica-se pelo aumento do teor de resíduo de granito na composição II. Quanto a quantidade de alumínio, potássio, magnésio e demais óxidos, não se observou variação significativa. Esse comportamento evidencia a influencia do resíduo de granito na composição química das massas cerâmicas.

#### 4.2.4 Análises térmicas

As Figuras 31 e 32 apresentam as curvas de análises térmicas das massas cerâmicas de composições I e II, respectivamente.

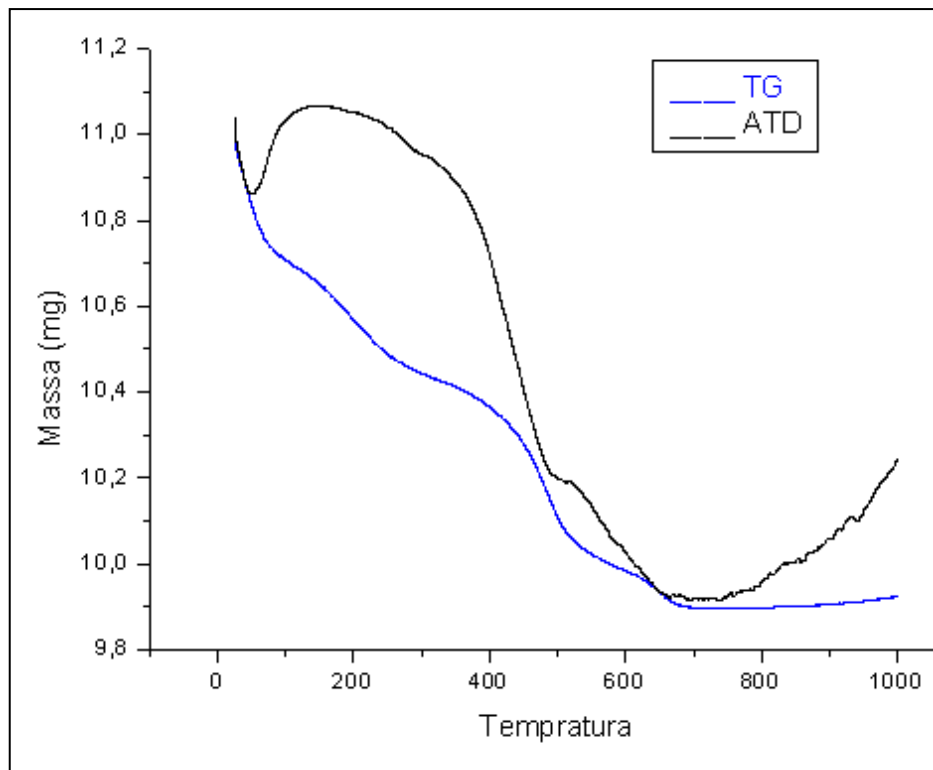
Figura 31 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial da massa cerâmica da composição I



Fonte: Própria, 2014

Analisando a curva TG da Figura 31 foi verificada uma perda de massa de 1,12% abaixo de 200°C referente à perda d'água. Outra perda de massa de 4,46% foi observada entre 400 e 530°C referente à perda de matéria orgânica, proveniente provavelmente, provavelmente, da argila. Por fim, percebeu-se uma perda de massa de 2,2% entre 530 e 680°C devido à perda de hidroxilas. A perda de massa total foi de 8,316% (1,864mg). A presença de água é constatada ainda na curva DTA como pico endotérmico à 75°C, observou-se ainda pico endotérmico a 580°C referente à transformação de quartzo alfa em quartzo beta, pico exotérmico à 645°C indicando a presença de hidroxilas.

Figura 32 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial da massa cerâmica da composição II



Fonte: Própria, 2014

Observando a curva TG da Figura 32 verificou-se uma perda de massa de 2,0% entre 30 e 90°C e de 1,7% entre 150 e 250°C referente à perda d'água, a presença de água livre ficou evidente também na curva DTA através do pico endotérmico aproximadamente a 70°C. Outra perda de massa de 2,31% foi observada entre 250 e 510°C referente à perda de matéria orgânica, proveniente provavelmente, provavelmente, da argila, a presença de matéria orgânica também foi percebida na curva DTA por meio de picoexotérmico com mínimo em 450°C. Por fim, percebeu-se uma pequena perda de massa de 0,9%% entre 620 e 680°C devido à perda de hidroxilas.

Comparando-se as Figuras 31 e 32 foi possível verificar que as composições I e II apresentaram comportamento térmico semelhante, onde foi possível perceber nas massas cerâmicas a presença de água livre e matéria orgânica. Em ambas as

composições percebeu-se que a estabilidade térmica só foi obtida a partir de 700°C, estabelecendo o limite inferior de queima das membranas.

#### 4.2.5 Limites de Atterberg

A Tabela 6 apresenta os valores dos limites de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade das massas cerâmicas das composições I e II. Os índices de Atterberg são um importante indicativo da trabalhabilidade da massa cerâmica, especialmente no que diz respeito à conformação em extrusora.

Tabela 6 - Índices de Atterberg das massas cerâmicas das composições I e II

| Limites de Atterberg       | Composição I | Composição II |
|----------------------------|--------------|---------------|
| Limite de Liquidez (%)     | 47,5         | 45,0          |
| Limite de Plasticidade (%) | 30,3         | 29,5          |
| Índice de Plasticidade (%) | 17,2         | 15,5          |

Fonte: Própria, 2014

Analisando os dados da Tabela 6, observou-se que a massa cerâmica da composição I apresentou limite de liquidez igual a 47,5%, limite de plasticidade igual a 30,3% e índice de plasticidade igual a 17,2%, podendo ser classificada, segundo Caputo (1998) como altamente plástica ( $IP > 15$ ). A massa cerâmica da composição II apresentou limite de liquidez igual a 45,0%, limite de plasticidade igual a 29,5% e índice de plasticidade igual a 15,5%, podendo também ser classificada entre medianamente e altamente plástica, segundo Caputo (1998).

Ainda na com base na Tabela 6, observou-se que composição II apresentou limite de liquidez e plasticidade inferiores aos da composição I, esse fato era esperado, já que o aumento da granulometria favorece a redução da plasticidade. Também é possível verificar a influencia do aumento do teor de resíduo de granito na plasticidade final da massa cerâmica, segundo Dantaset al (2008) isso acontece porque o resíduo de granito é classificado como não plástico por apresentar limite de

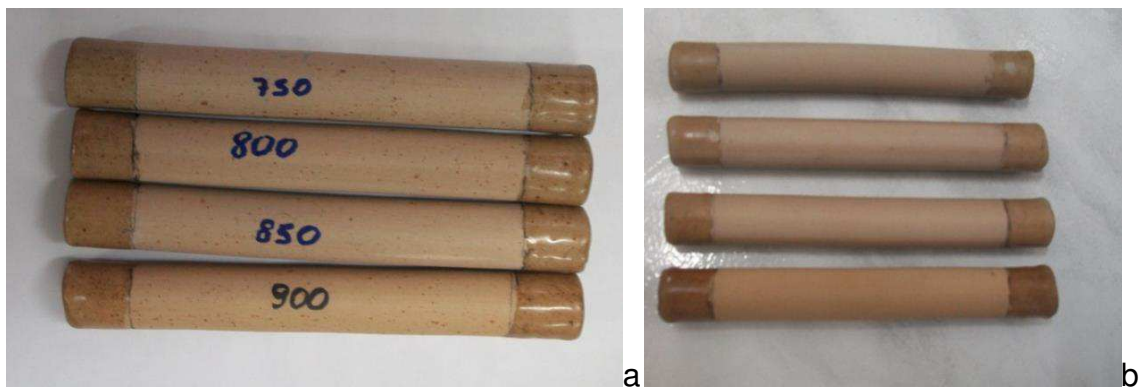
liquidez e plasticidade igual a zero. A diminuição na plasticidade da massa cerâmica com o incremento de resíduo de granito foi observado também nos trabalhos de Vieira et al, (2006) e Menezes, et al, (2011).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

#### 4.3.1 Análise dimensional

Após o corte e sinterização as membranas apresentaram dimensão média de 80 mm de comprimento e 73 mm de diâmetro interno, as membranas da composição I (a) e composição II (b) queimadas a 750, 800, 850, 900°C estão apresentadas na Figura 33.

Figura 33 - Membranas cerâmicas tubulares da composição I (esquerda) e composição II (direita), queimadas às temperaturas máximas de 750, 800, 850 e 900°C



Fonte: Própria, 2014

A Tabela 7 apresenta a retração das membranas em relação ao comprimento ao diâmetro interno das membranas de composição I e II para cada temperatura estudada.

Tabela 7 - Retração das membranas das composições I e II, após a sinterização

| Composição | Temperatura de Sinterização | Retração do comprimento (%) | Retração do diâmetro interno (%) |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| CI         | 750°C                       | 0,04                        | 0,38                             |
|            | 800°C                       | 0,29                        | 0,49                             |
|            | 850°C                       | 0,19                        | 0,28                             |
|            | 900°C                       | 0,38                        | 0,54                             |
| CII        | 750°C                       | 0,05                        | 0,30                             |
|            | 800°C                       | 0,28                        | 0,40                             |
|            | 850°C                       | 0,19                        | 0,32                             |
|            | 900°C                       | 0,36                        | 0,51                             |

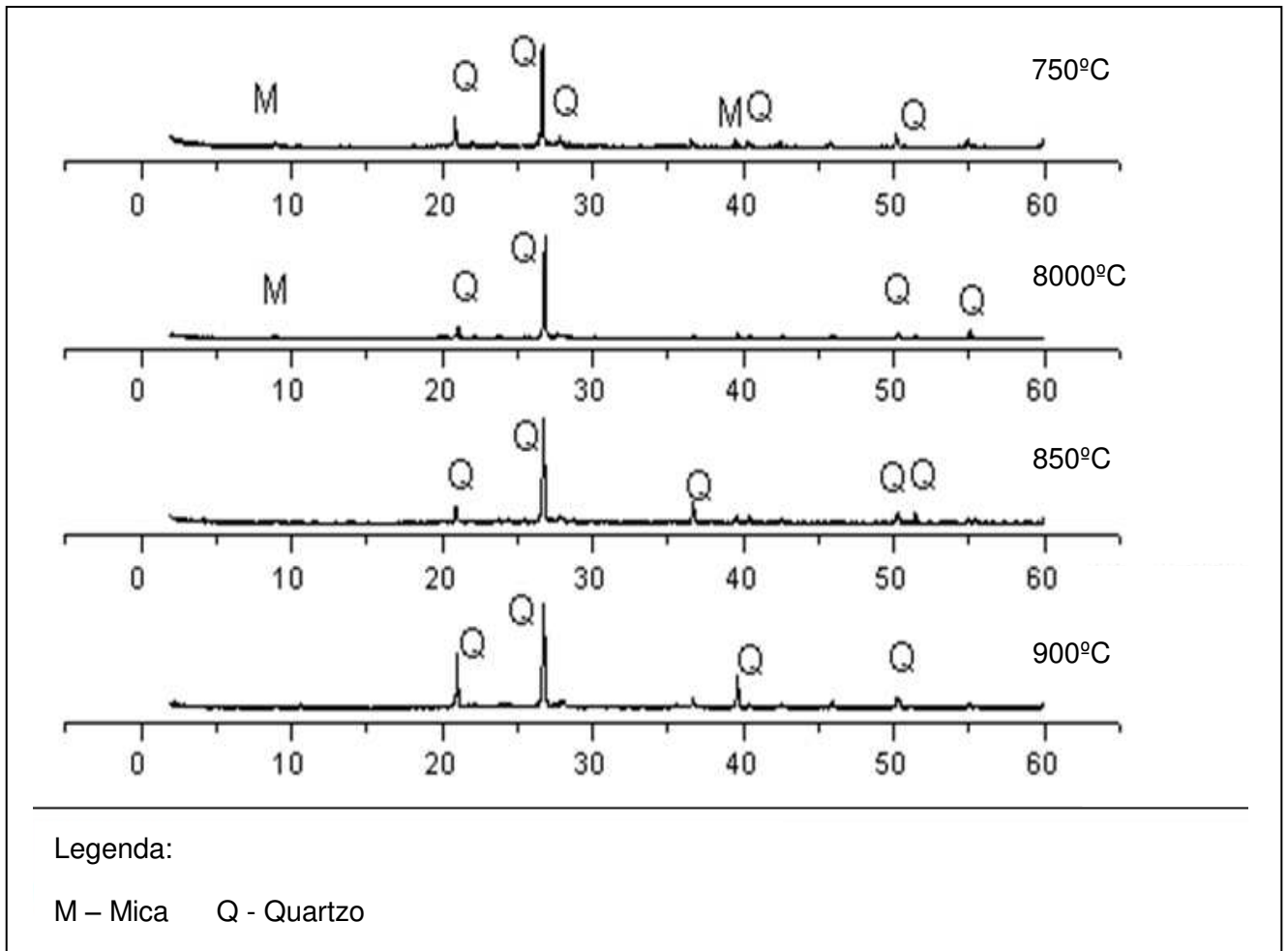
Fonte: Própria, 2014

Observando a Tabela 7 verificou-se que as composições I e II apresentaram baixa retração tanto do comprimento (< 0,38%) quanto do diâmetro interno (< 0,54%). Observou-se ainda que a retração não linear em relação à temperatura de queima das membranas.

#### 4.3.2 Análise mineralógica

As Figuras 34 e 35 apresentam respectivamente os difratogramas de raio X das membranas cerâmicas da composição I e II após a queima às temperaturas máximas de 750, 800, 850 e 900°C.

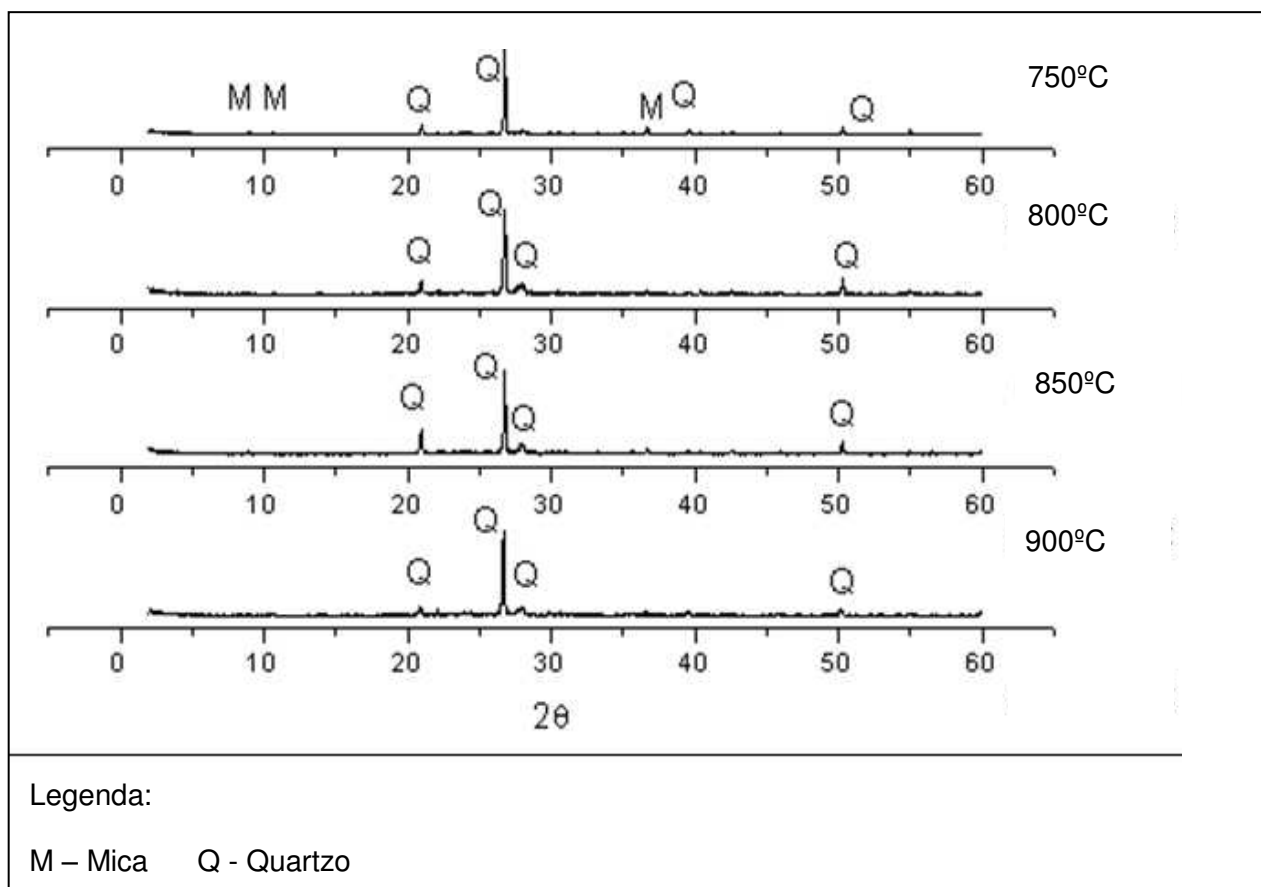
Figura 34 - Difratoograma de raios X das membranas cerâmicas da composição I após às queimas às temperaturas máximas de 750, 800, 850 e 900°C



Fonte: Própria, 2014



Figura 35 - Difratograma de raios X das membranas cerâmicas CII antes da queima e após às queimas à temperaturas máximas de 750, 800, 850 e 900°C



Fonte: Própria, 2014

A partir dos DRX apresentados na Figura 34 verificou-se que as membranas cerâmicas da composição I queimadas a 750°C apresentaram as fases mineralógicas mica e quartzo, ao passo que as membranas queimadas a 800, 850 e 900°C apresentaram apenas a fase cristalina quartzo.

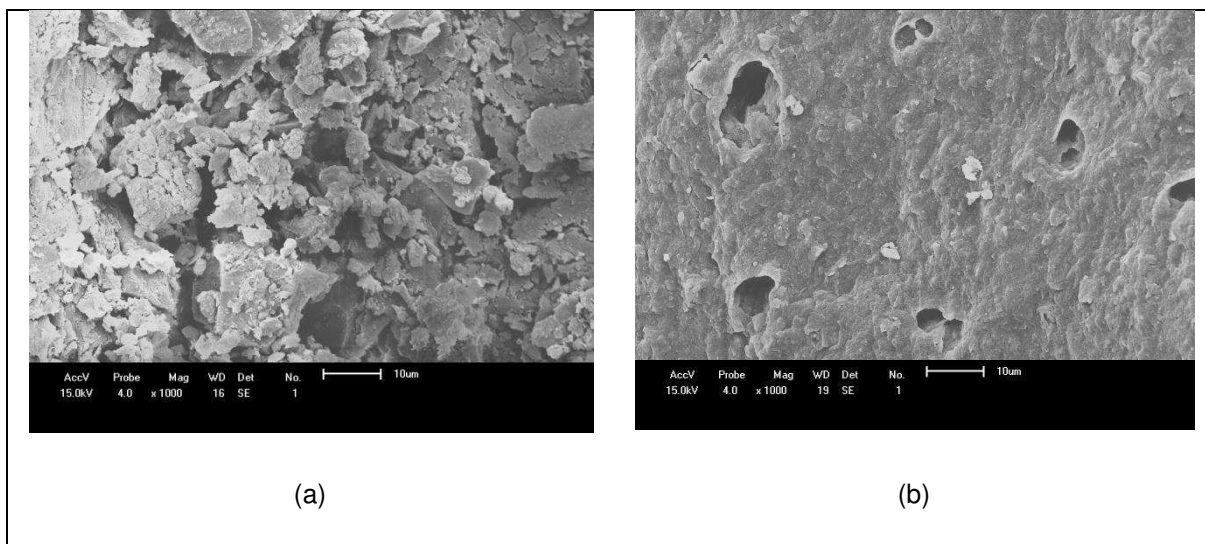
Comparando as Figuras 34 e 35 com a Figura 30, observou-se que tanto nas membranas das composições I quanto nas da composição II já a partir de 750°C não pode mais ser percebida a fase mineralógica esmectita, anteriormente observada antes da queima, esse fato era esperado já que a esmectita começa a sofrer modificações em sua estrutura a partir de 300°C de forma, com a desidratação da montmorilonita e de forma acelerada a partir de 500°C, esse processo se completa a 750°C segundo Gardolinski, et al (2003) com o aumento da temperatura o teor de caulinita hidratada e a distância interplanar basal dos produtos

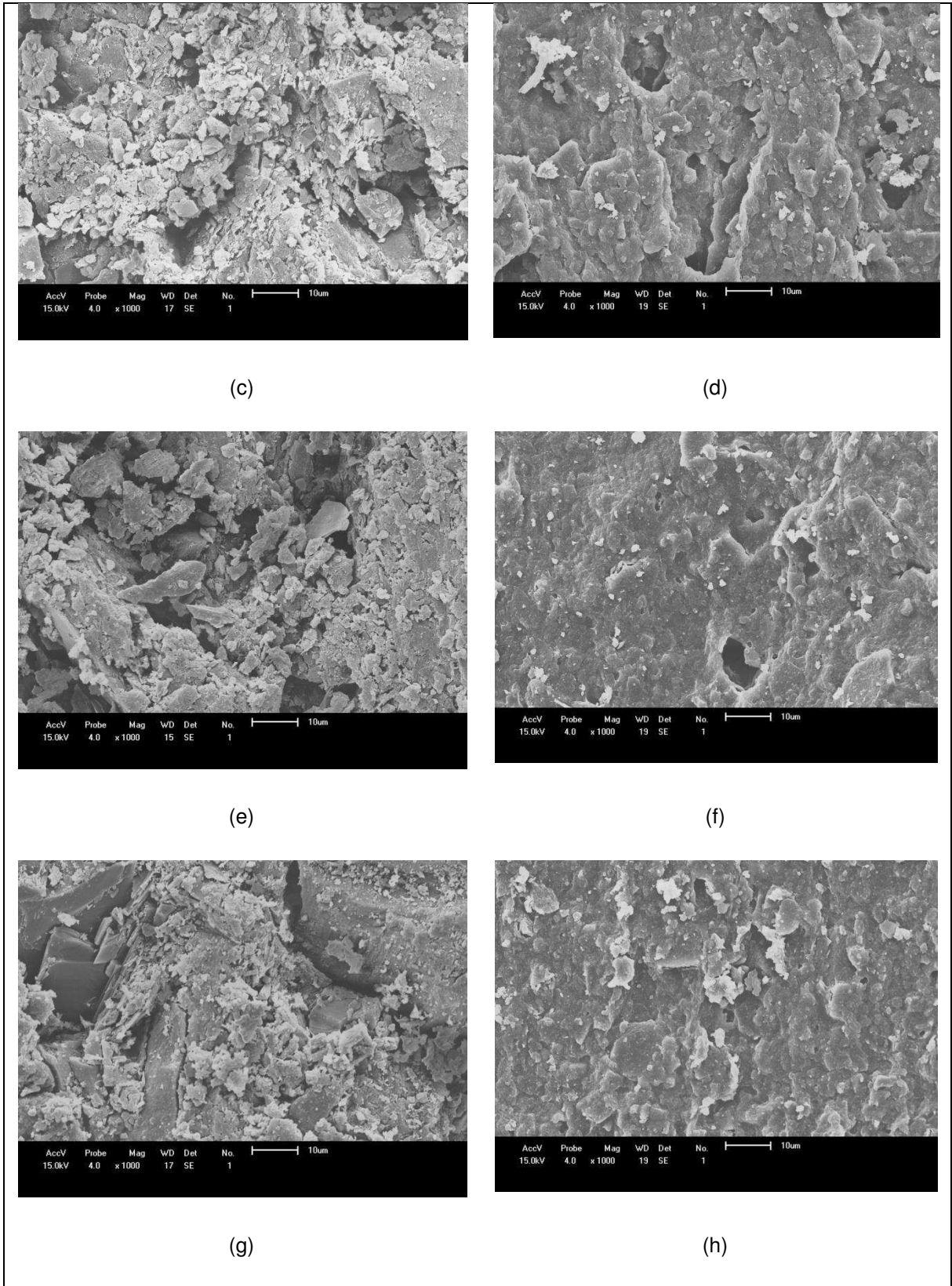
intermediários são gradativamente reduzidos, até a obtenção da caulinita com desordem estrutural, à temperatura de 250 °C.

### 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 36 e 37 apresentam as micrografias das membranas cerâmicas da composição I e da composição II respectivamente. As micrografias apresentam as seções transversais e longitudinais para cada temperatura de sinterização com ampliação de 1000x.

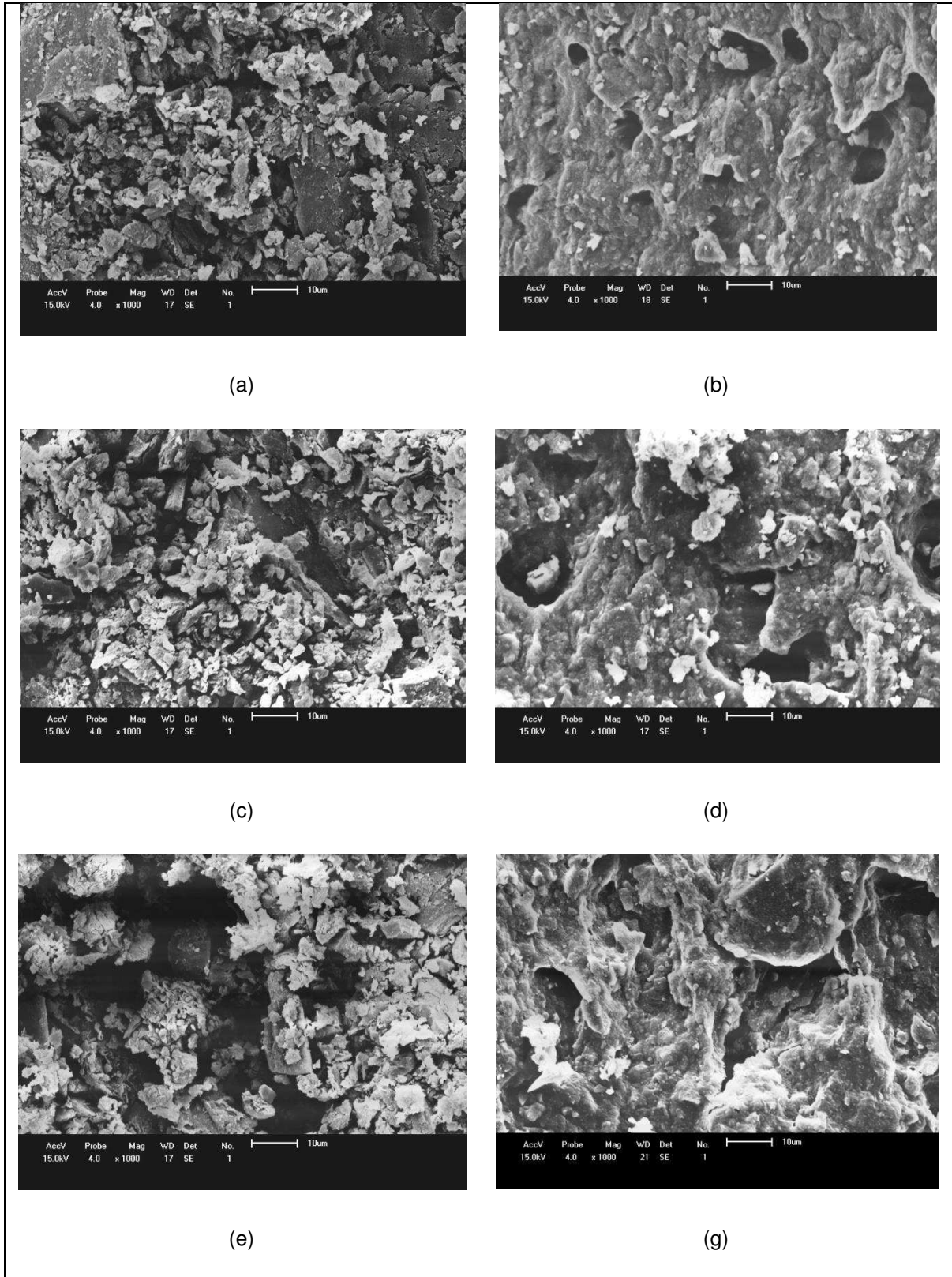
Figura 36 - Micrografias das membranas cerâmicas CI, sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C, seções transversais e longitudinais. Ampliação de 1000X.(a): 750 – seção transversal. (b): 750 - seção longitudinal. (c): 800 – seção transversal. (d): 800 - seção longitudinal. (e): 850– seção transversal. (f): 850– seção longitudinal. (g): 900 – seção transversal. (h): 900– seção longitudinal

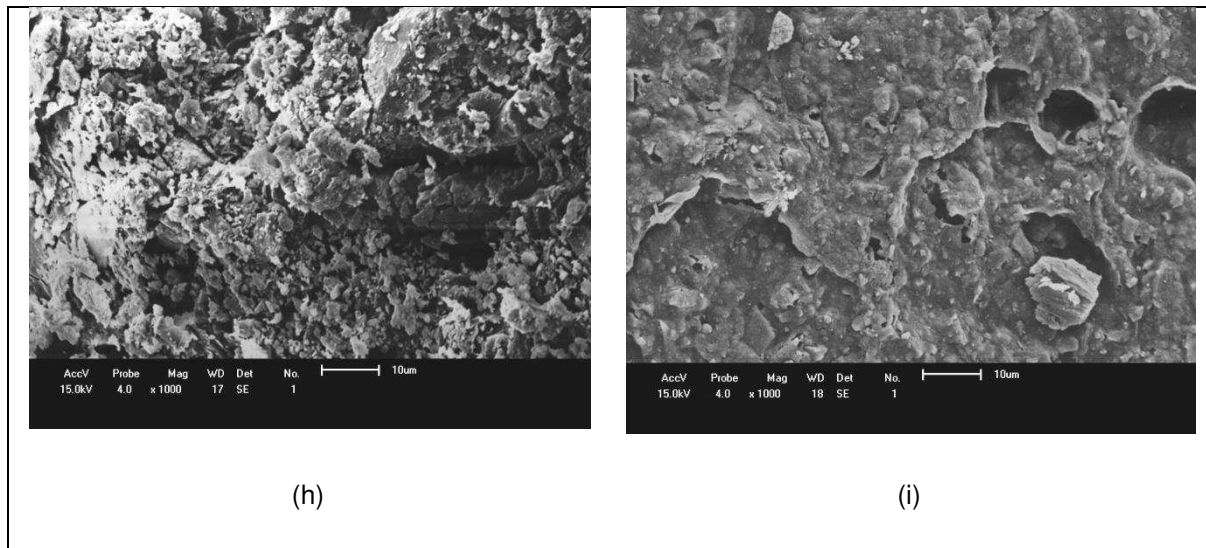




Fonte: Própria, 2014

Figura 37- Micrografias das membranas cerâmicas CII, sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C, seções transversais e longitudinais. Ampliação de 1000X. (a): 750 – seção transversal. (b): 750 - seção longitudinal. (c): 800 – seção transversal. (d): 800 - seção longitudinal. (e): 850– seção transversal. (f): 850– seção longitudinal. (g): 900 – seção transversal. (h): 900– seção longitudinal





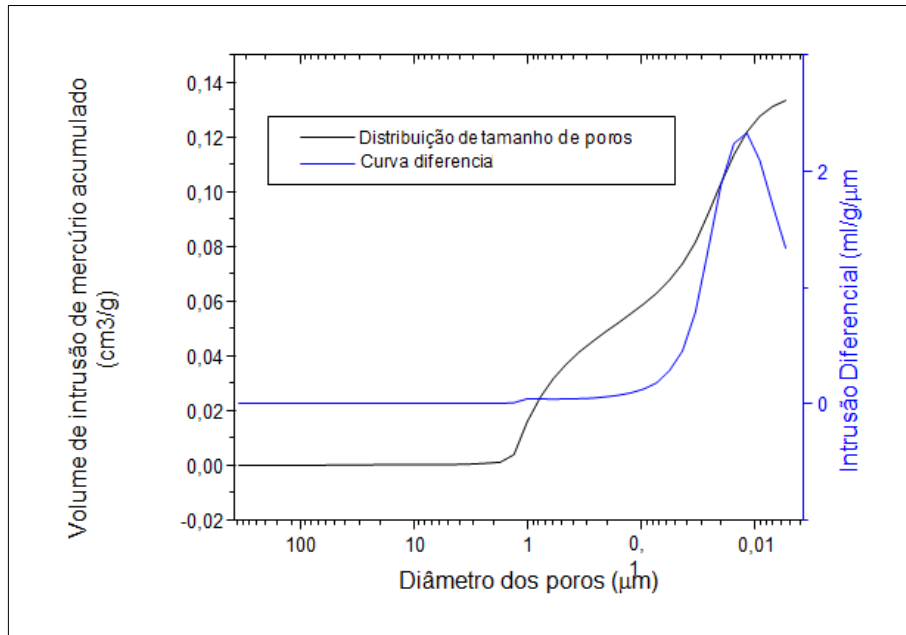
Fonte: Própria, 2014

Observando as micrografias das Figuras 36 e 37 não foi possível verificar a presença de trincas e fissuras superficiais das amostras estudadas tanto da composição I quanto da composição II. As imagens mostraram ainda que ambas as composições apresentaram poros tanto nas seções transversais quanto longitudinais, todos com dimensões entre as faixas de micro e ultrafiltração, as micrografias não permitiram, porém, estimar com precisão o tamanho dos poros.

#### 4.3.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio

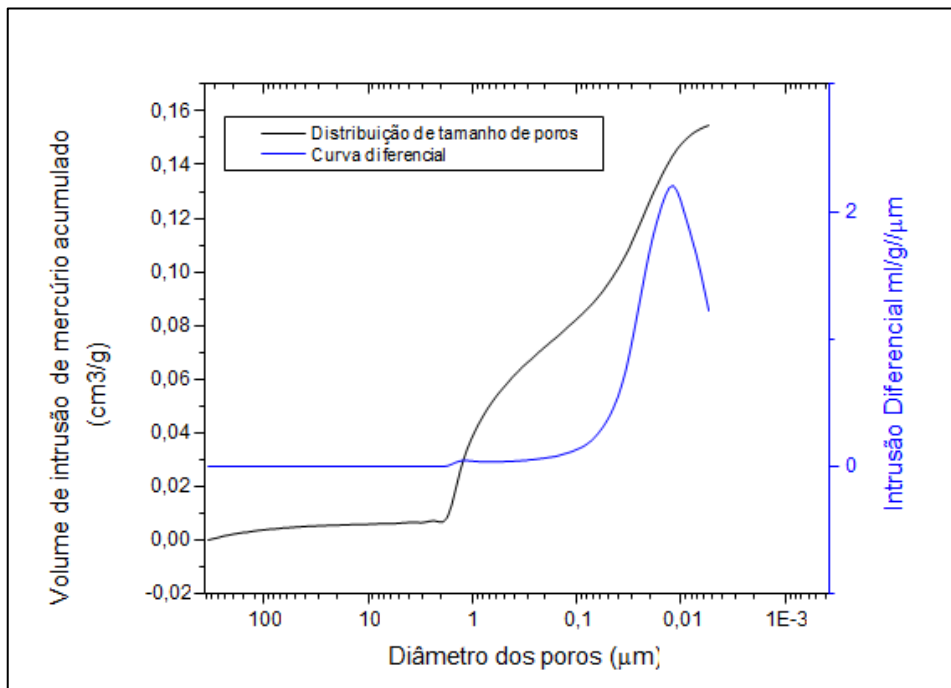
As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam a variação de diâmetro de poros das membranas cerâmicas da composição I em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado.

Figura 38 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição I queimadas até 750°C



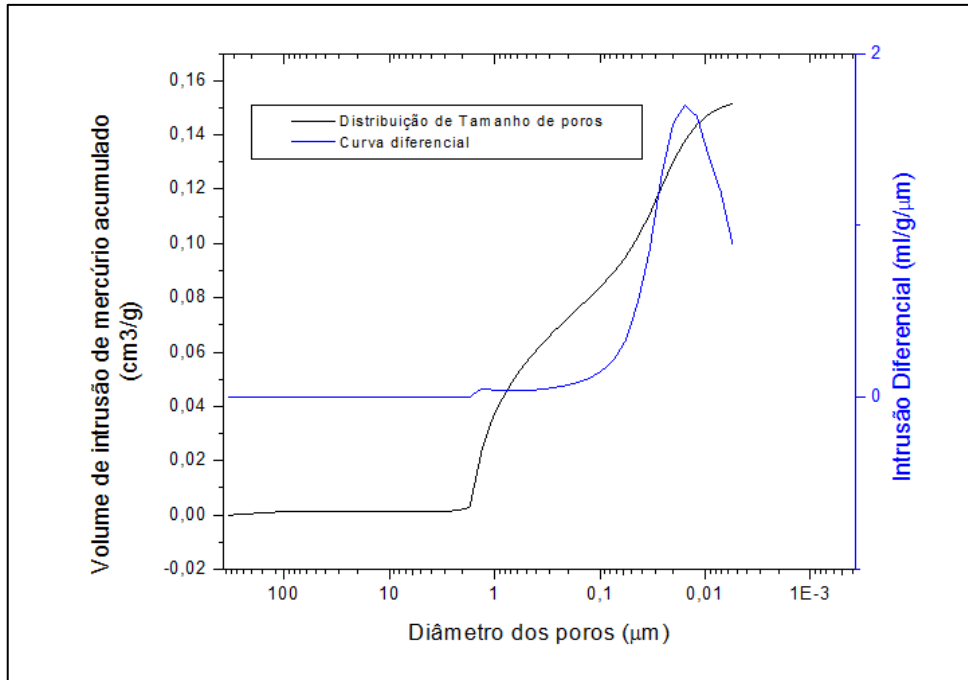
Fonte: Própria, 2014

Figura 39 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição I queimadas até 800°C



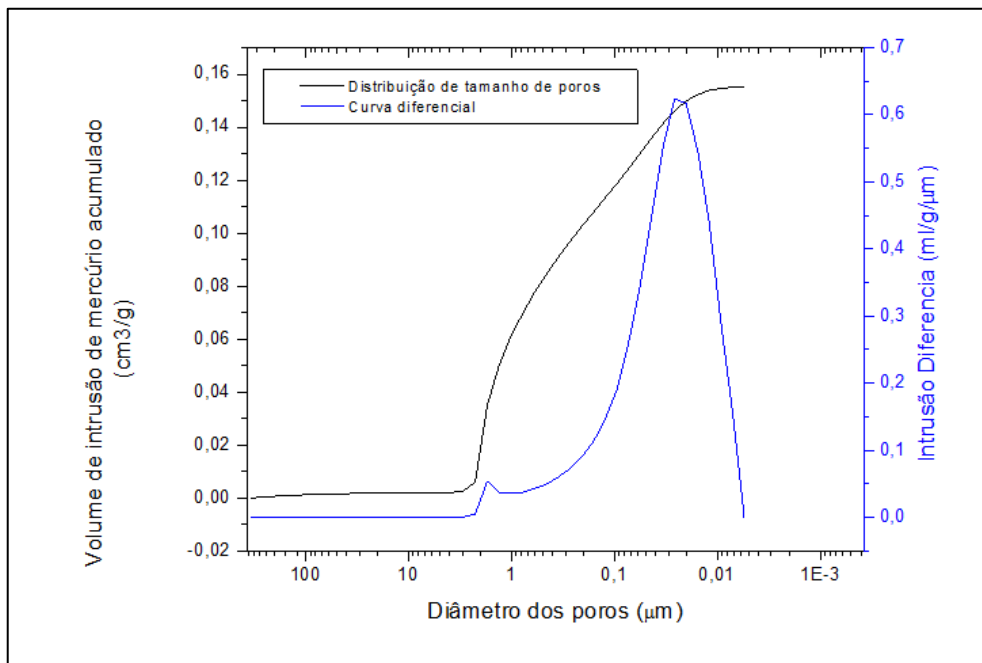
Fonte: Própria, 2014

Figura 40- Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição I queimadas até 850°C



Fonte: Própria, 2014

Figura 41 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição I queimadas até 900°C



Fonte: Própria, 2014

Verifica-se na Figura 38 que as membranas queimadas a 750°C obtiveram estreita distribuição de tamanho de poros, variando entre 1,1 e 0,06 $\mu\text{m}$ . Em 1,1 $\mu\text{m}$  houve uma pequena concentração do tamanho dos poros, mas verificou-se que maior parte dos poros teve tamanho entre 0,01 e 0,02 $\mu\text{m}$ . As Figura 39 e 40 mostram que as membranas queimadas à 800°C e 850°C tiveram comportamento semelhante apresentando estreita distribuição de tamanho de poros, variando entre 2,0 e 0,05 $\mu\text{m}$ . Foi possível perceber uma pequena concentração do tamanho dos poros em aproximadamente 1,5 $\mu\text{m}$  e que a maior parte dos poros tiveram tamanho entre 0,01 e 0,02 $\mu\text{m}$ .

Analisando a Figura 41 observa-se que as membranas queimadas a 900°C obtiveram uma larga distribuição de tamanho de poros, diferenciando-se das demais. A maior parte dos poros apresentou tamanho em torno de 0,2 e 0,4  $\mu\text{m}$ , mas foi possível perceber ainda uma concentração de poros entre 1,0 e 2,0  $\mu\text{m}$ .

Na Tabela 8 são apresentados os diâmetros equivalentes médios dos poros e as porosidades das membranas das composições I, para cada temperatura de queima estudada.

Tabela 8– Diâmetro equivalente médio dos poros e porosidade das membranas das composições I sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C

|  | 750°C | 800°C | 850°C | 900°C |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Diâmetro equivalente médio dos poros ( $\mu\text{m}$ ) | 0,06  | 0,14  | 0,14  | 0,60  |
| Porosidade (%)   | 17,76 | 29,05 | 29,05 | 28,87 |

Fonte: Própria, 2014

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8 que as membranas da composição queimadas à 750°C obtiveram menor diâmetro equivalente médio dos poros, na ordem de 0,06  $\mu\text{m}$ , podendo ser classificada como ultrafiltração. As membranas queimadas à 800 e 850°C tiveram diâmetro equivalente médio e porosidade iguais, esse resultado já era esperado com base nas Figuras 39 e 40. Já as membranas queimadas à 900°C obtiveram maior diâmetro equivalente médio dos poros igual à 0,60  $\mu\text{m}$ , podendo ser classificada como de microfiltração. Entretanto, conforme apresentado nas figuras 38, 39, 40 e 41, as membranas apresentaram uma distribuição de tamanho de poros variável, assim o diâmetro equivalente médio



dos poros não é suficiente para prever o comportamento da membranas se faz necessário analisar a distribuição de tamanho de poros.

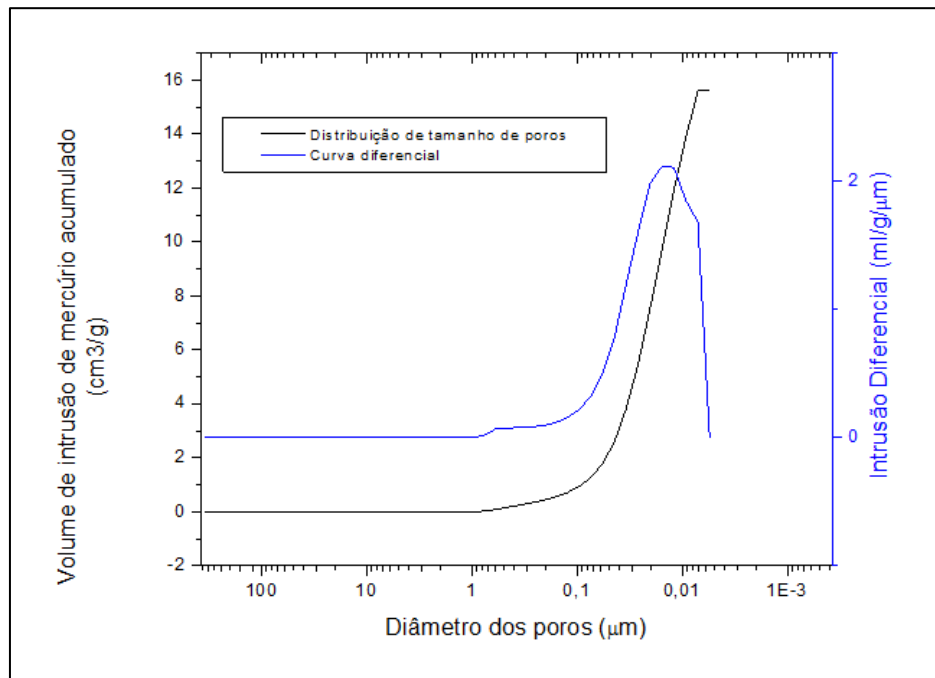
Estudando comparativamente as Figuras 38, 30, 40 e 41 e a Tabela 8, foi possível perceber o incremento linear do diâmetro equivalente médio, bem como da porosidade das membranas com o aumento da temperatura de sinterização.

Silva & Lira (2006) observaram um comportamento semelhante durante a sinterização de membranas cerâmicas de cordierita e concluíram que esse fato se deveu “ao escoamento da fase líquida formada, preenchendo os poros menores e conseqüentemente aumentando os poros maiores.” Lee & Rainforth (1994) explicam que quando ocorre fase líquida durante a sinterização há pelo menos, dois materiais diferente misturados, surge a uma certa temperatura, uma fase líquida devido a fusão de um dos componentes ou devido alguma reação entre eles. A presença da fase líquida pode acelerar o transporte de massa porque pode transportar mais material em menos tempo, se comparado com os processos difusionais, os quais se dão em escala atômica. A fase líquida é capaz de dissolver algumas partículas sólidas e produz um caminho de transporte que utiliza o sistema de poros abertos e os contornos de grão.

German, (1996) ainda explica que esse processo depende diretamente do tamanho das partículas, e ocorre que as partículas menores tendem a dissolver mais que as partículas maiores. German (1996) salienta que existe um tamanho de partícula crítico além do qual, ao invés de serem dissolvidas as partículas recebem materiais e crescem, ou seja, material é reprecipitado sobre elas. Esse fenômeno favorece que partículas menores diminuam de tamanho e sejam consumidas pelas partículas maiores que, por sua vez, tendem a aumentar de tamanho, aumentando assim o diâmetro do poro, esse processo foi mostrado na Figura 5. A presença de óxidos fundentes, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  nas massas cerâmicas, favorecem a formação de fase líquida durante a sinterização.

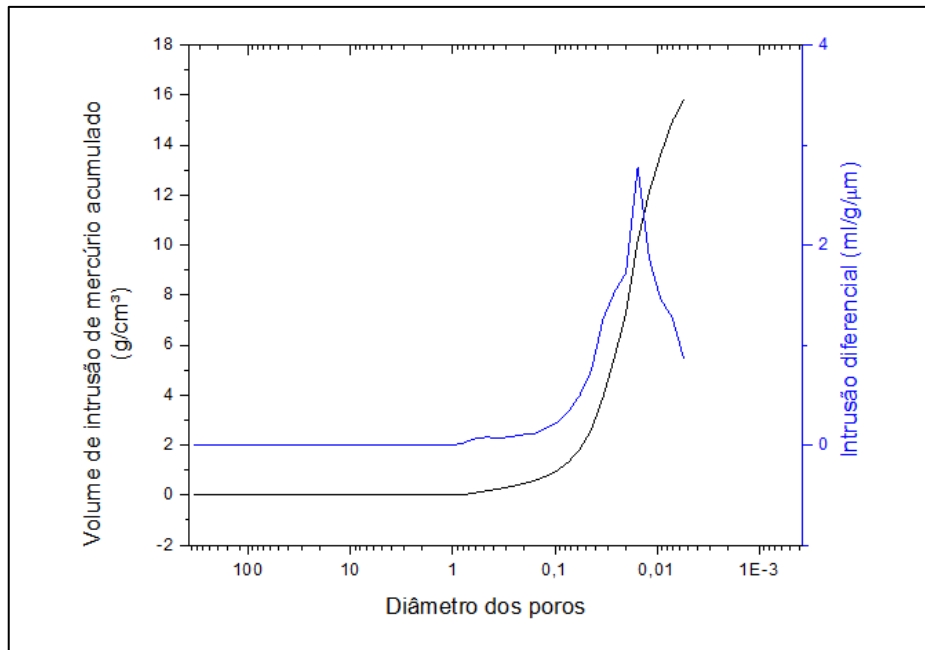
As Figura 42, 43, 44 e 45 apresentam as variação de diâmetro de poros das membranas cerâmicas em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição II.

Figura 42 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição II queimadas até 750°C



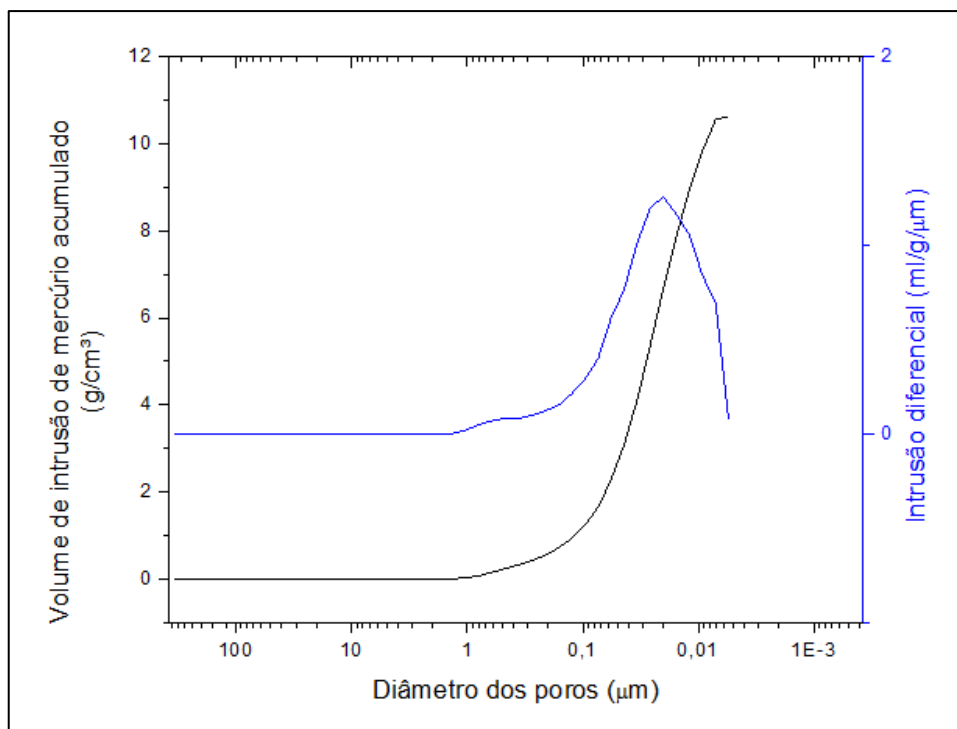
Fonte: Própria, 2014

Figura 43 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição II queimadas até 800°C



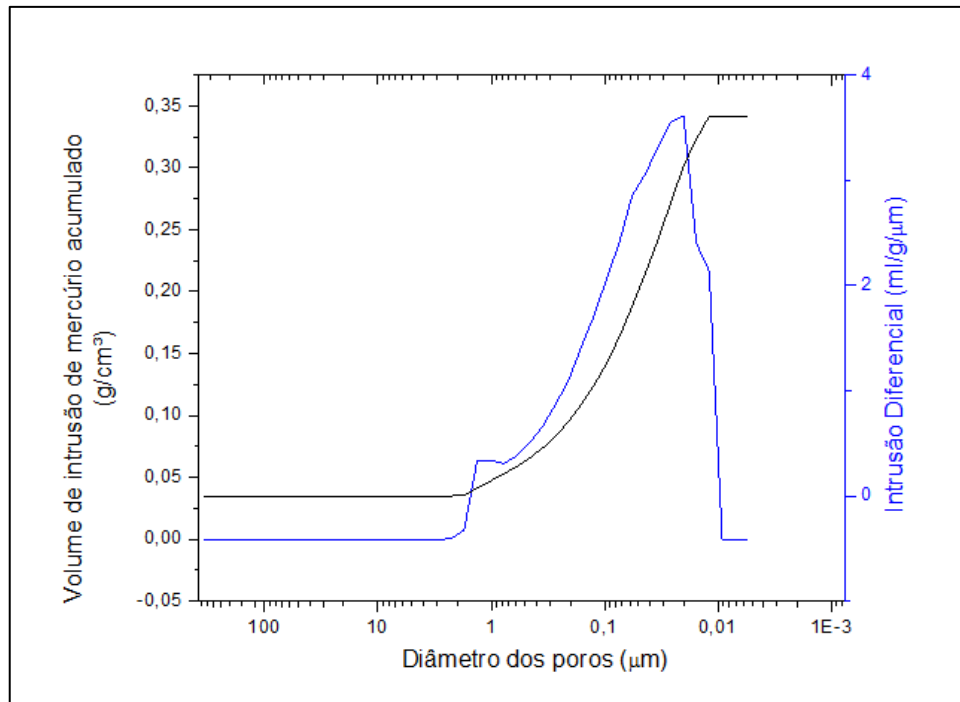
Fonte: própria, 2014

Figura 44 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado para as membranas da composição II queimadas até 850°C



Fonte: Própria, 2014

Figura 45 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumuladopara as membranas da composição II queimadas até 900°C



Fonte: Própria, 2014

Verificou-se na Figura 42 que as membranas da composição II queimadas a 750°C obtiveram estreita distribuição de tamanho de poros, variando entre 1,0 e 0,03 μm, entretanto a maior parte dos poros teve tamanho entre 0,01 e 0,03 μm. As membranas queimadas a 800°C apresentadas na Figura 43, obtiveram estreita distribuição de tamanho de poros e a maior concentração dos poros ocorreu entre 0,01 e 0,02 μm de diâmetro equivalente. Já as membranas queimadas a 850°C apresentadas na Figura 44, obtiveram larga distribuição de tamanho de poros e a maior concentração dos poros ocorreu entre 0,01 e 0,05 μm de diâmetro equivalente. Analisando a Figura 45 verificou-se as membranas queimadas à 900°C foram as que apresentaram comportamento mais diferenciado, com distribuição bimodal e larga distribuição de tamanho de poros, a maior parte dos poros tiveram diâmetro entre 1,0 e 2,0 μm e entre 0,015 e 0,8 μm.

A Tabela 9 apresenta os diâmetros equivalentes médios dos poros e as porosidades das membranas das composições II, para cada temperatura de queima estudada.

Tabela 9 - Diâmetro equivalente médio dos poros e porosidade das membranas das composições II sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C

|   | 750°C | 800°C | 850°C | 900°C |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Diâmetro equivalente médio dos poros (mm) | 0,06  | 0,07  | 0,14  | 0,58  |
| Porosidade (%)                            | 29,02 | 29,61 | 30,15 | 29,63 |

Fonte: Própria, 2014

Analisando as Tabelas 9 observou-se que as membranas das composições II apresentaram diâmetro equivalente médio dos poros variando entre as faixas de ultra e microfiltração e que o diâmetro equivalente médio dos poros aumentou com o aumento da temperatura de sinterização, assim como na composição I, podendo esse comportamento ser explicado da mesma forma.

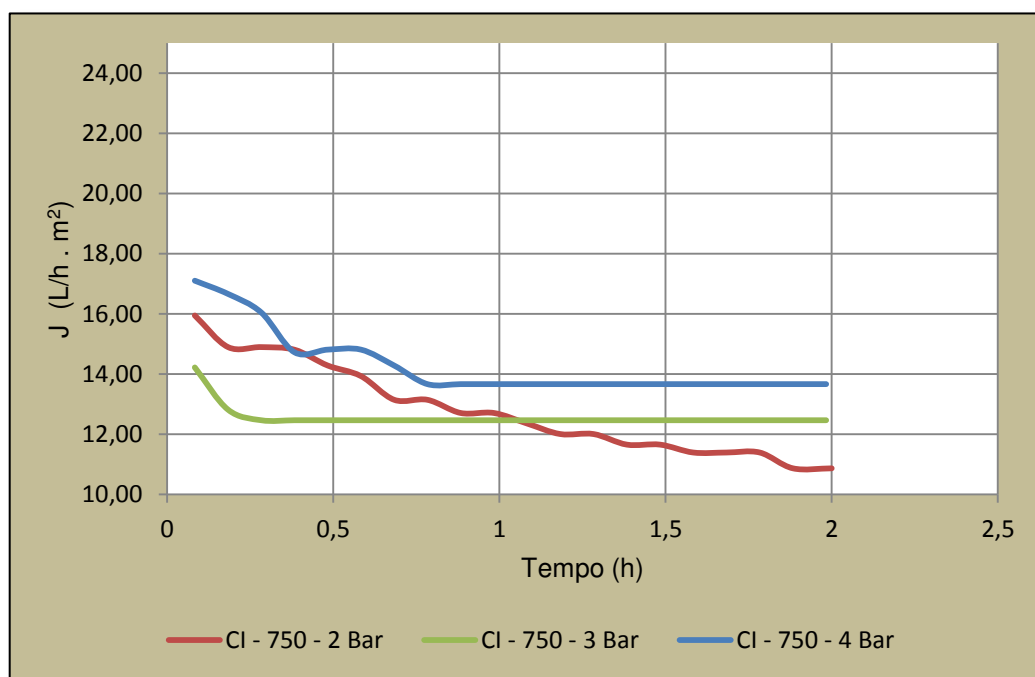
Comparando a distribuição de tamanho de poros das membranas das composições I e II, verificou-se ainda que os diâmetros equivalentes médios das membranas queimadas à 750, 850 e 900°C foram semelhantes entre as duas composições estudadas, apenas às membranas queimadas à 800°C obteve uma redução considerável no diâmetro equivalente médio dos poros, que pode ser resultado do processo de extrusão e queima. A porosidade também não diferenciou de modo significativo entre uma composição e outra exceto para as membranas queimadas à 750°C. Como as diferenças nos resultados de porosimetria entre a composição I e II e não foram verificadas para todas as temperaturas estudadas, não se pode afirmar que sejam devido à proporção de resíduo de granito em cada composição.

### 4.3.5 Medidas de fluxo com água deionizada

#### A - Medidas de fluxo das membranas da composição I

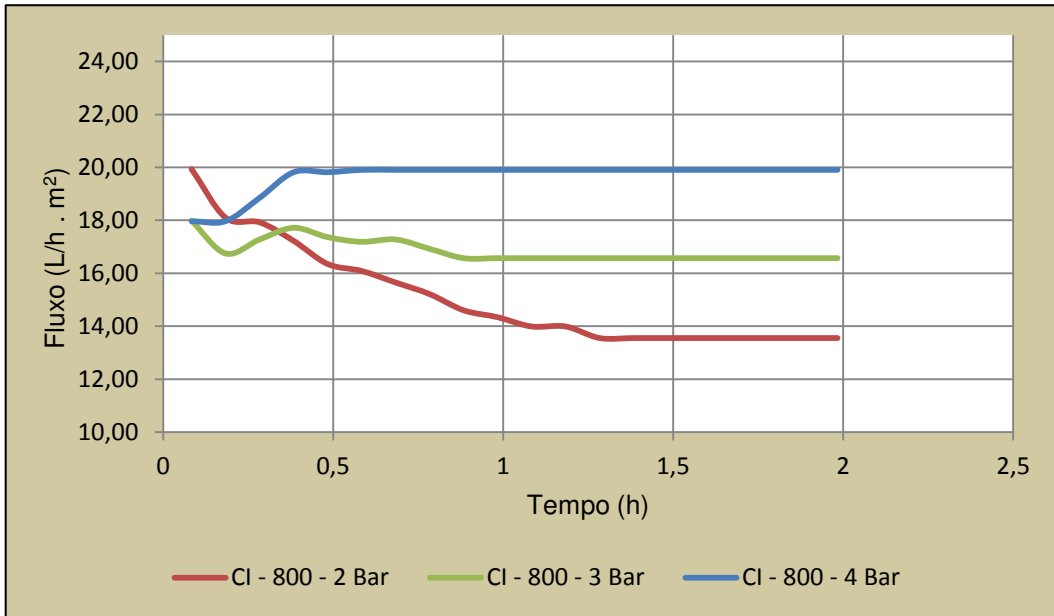
As Figuras 46, 47, 48 e 49 apresentam as curvas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I. As membranas queimadas à 750, 800, 850 e 900°C foram testadas cada uma com pressões iguais a 2, 3 e 4 Bar. As curvas apresentadas correspondem à curva média de três ensaios para cada pressão e temperatura.

Figura 46 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I, sinterizadas a 750°C, para as pressões de fluxo de 2, 3 e 4 Bar.



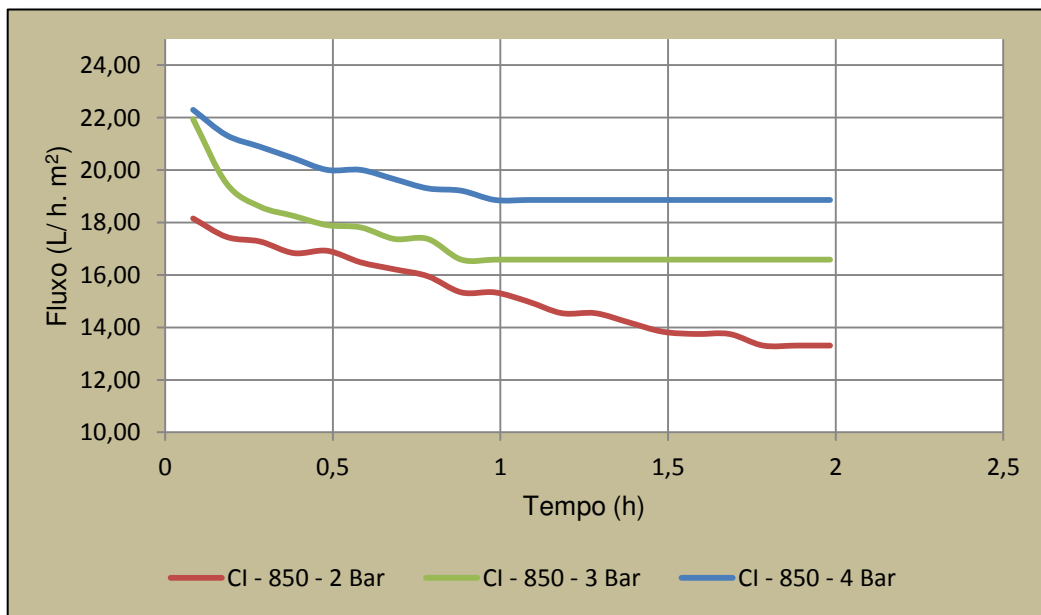
Fonte: Própria, 2014

Figura 47 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I, sinterizadas a 800°C, para as pressões de fluxo de 2, 3 e 4 Bar.



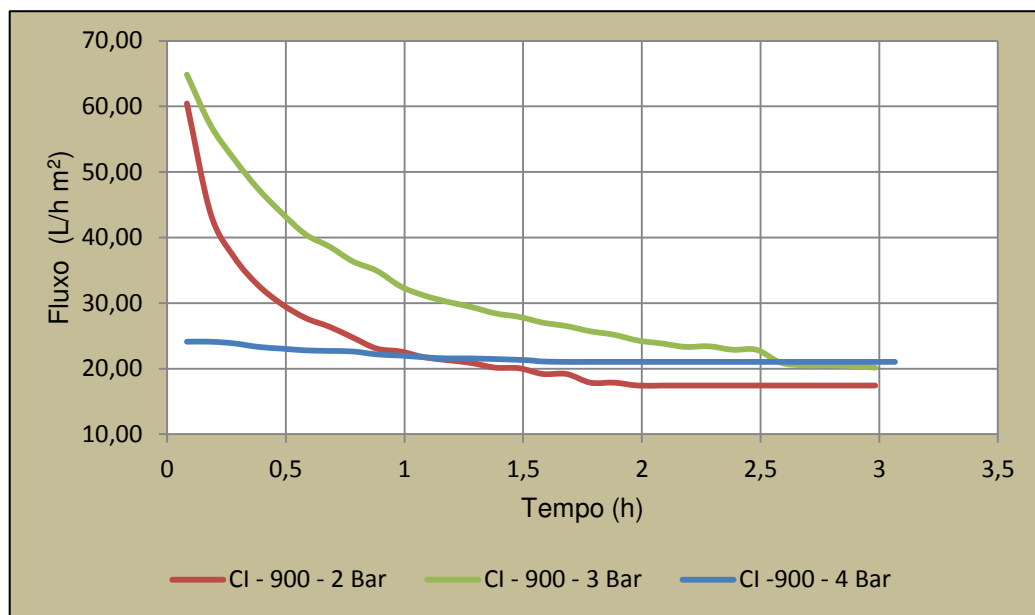
Fonte: Própria, 2014

Figura 48 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I, sinterizadas a 850°C, para as pressões de fluxo de 2, 3 e 4 Bar.



Fonte: Própria, 2014

Figura 49 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição I, sinterizadas a 900°C, para as pressões de fluxo de 2, 3 e 4 Bar.



Fonte: Própria, 2014

Em geral as curvas apresentaram uma fase decrescente devido à hidratação inicial da membranas seguida da estabilização do fluxo. Observando à Figura 46 verificou-se que as membranas da composição I queimadas à 750 apresentaram fluxo estabilizado  $J_o$  igual a 10,5 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 2 Bar, após 1h 45 min de ensaio. Para a pressão de 3 Bar o fluxo  $J_o$  foi igual a 12,5 L/h.m<sup>2</sup> após 15 min de ensaio e para a pressão de 4 Bar o fluxo  $J_o$  igual à 13,8 L/h.m<sup>2</sup> após 45 min de ensaio. O tempo para a estabilização do fluxo depende dentre outros fatores da umidade inicial da membrana, da porosidade e da tortuosidade dos poros. Como era esperado o fluxo  $J_o$  aumentou com o aumento da pressão de ensaio.

Analisando a Figura 47, observou-se que para as membranas da composição I, queimadas a 800°C o fluxo tangencial com água deionizada aumentou com o aumento da pressão, conforme percebido também na Figura 46. Foram encontrados os seguintes  $J_o$  13,8 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 2 Bar, 16,8 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 3 Bar e 20,0 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 4 Bar.



Observando a Figura 48, verificou-se que as membranas da composição I, queimadas a 850°C apresentaram os seguintes fluxos  $J_0$  com água deionizada, 13,5 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 2 Bar, 16,5 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 3 Bar e 19,0 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 4 Bar.

Analisando a Figura 49, foi possível perceber que as membranas queimadas à 900°C para as pressões de 2 e 3 Bar apresentaram um fluxo inicial bastante elevado de 60 e 65 L/h.m<sup>2</sup> respectivamente, alcançando a estabilização após 2 h e 30 min de ensaio encontrando-se  $J_0$  igual a 18,5 e 20,0 L/h.m<sup>2</sup> respectivamente; reduzindo consideravelmente a fluxo. Esse comportamento deve-se além da hidratação natural da membrana, conforme observado nas demais a uma possível acomodação de partículas soltas no interior das membranas decorrentes de uma má sinterização.

A Tabela 10 apresenta um resumo dos fluxos tangenciais  $J_0$  das membranas da composição I sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C para as pressões de 2, 3 e 4 Bar.

Tabela 10 - Fluxos tangenciais com água deionizada das membranas da composição I sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C (Unidade: L/h.m<sup>2</sup>).

| Pressão (Bar) | Fluxo com água deionizada – $J_0$ (L/h.m <sup>2</sup> ) |       |       |       |
|---------------|---|-------|-------|-------|
|               | 750°C   | 800°C | 850°C | 900°C |
| 2             | 10,5  | 13,8  | 13,5  | 18,5  |
| 3             | 12,5  | 16,8  | 16,5  | 21,5  |
| 4             | 13,8  | 20,0  | 19,0  | 21,0  |

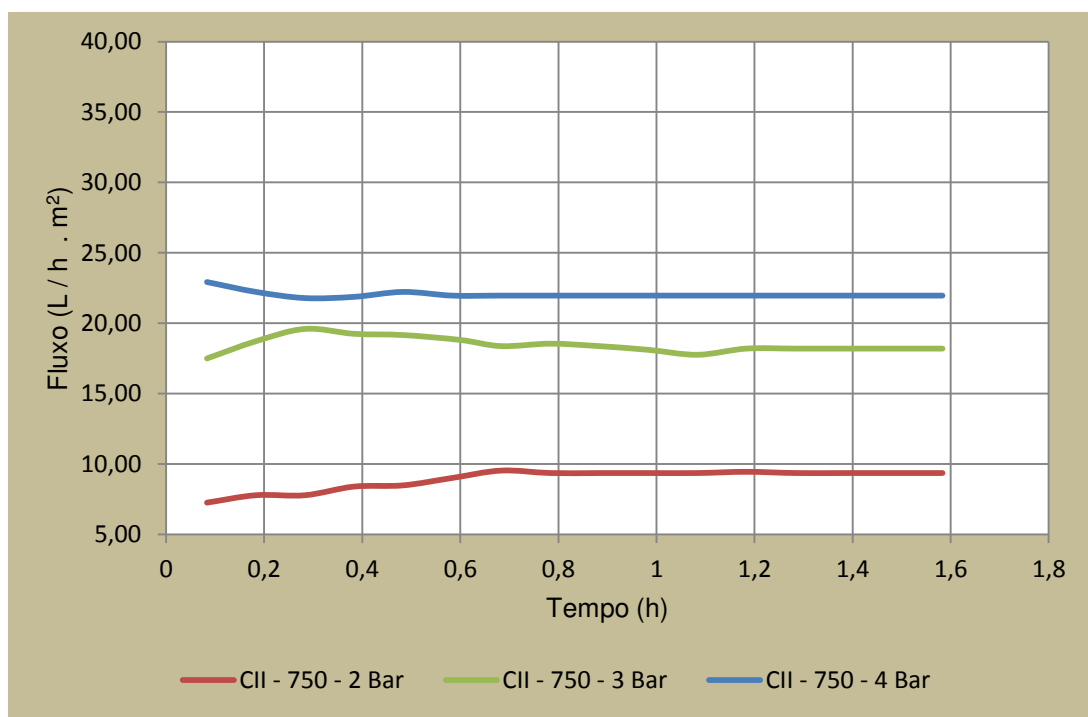
Fonte: Própria, 2014

Analisando a Tabela 10, foi possível observar que o aumento do fluxo se deu não apenas com aumento da pressão de ensaio mais também com o aumento da temperatura de queima das membranas. Esse comportamento era esperado já que com o aumento da temperatura de queima houve também um aumento significativo no diâmetro equivalente médio dos poros das membranas, conforme apresentado na Tabela 8. O fluxo máximo obtido foi de 21,5 L/h.m<sup>2</sup>, para membranas queimadas à 900°C.

### B -Medidas de fluxo das membranas da composição II

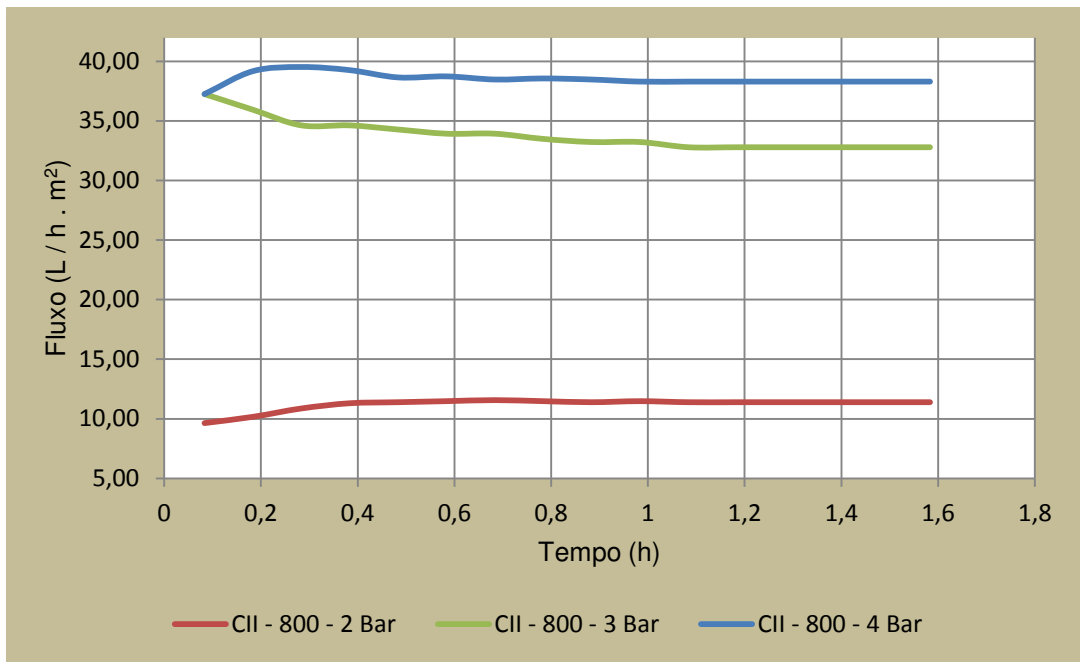
As Figuras 50, 51, 52 e 53 apresentam as curvas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição II. As membranas queimadas à 750, 800, 850 e 900°C foram testadas cada uma com pressões iguais a 2, 3 e 4 Bar. As curvas apresentadas correspondem à curva média de três ensaios para cada pressão e temperatura.

Figura 50 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição II, sinterizadas a 750°C, às pressões de trabalho variando de 2, 3 e 4 Bar.



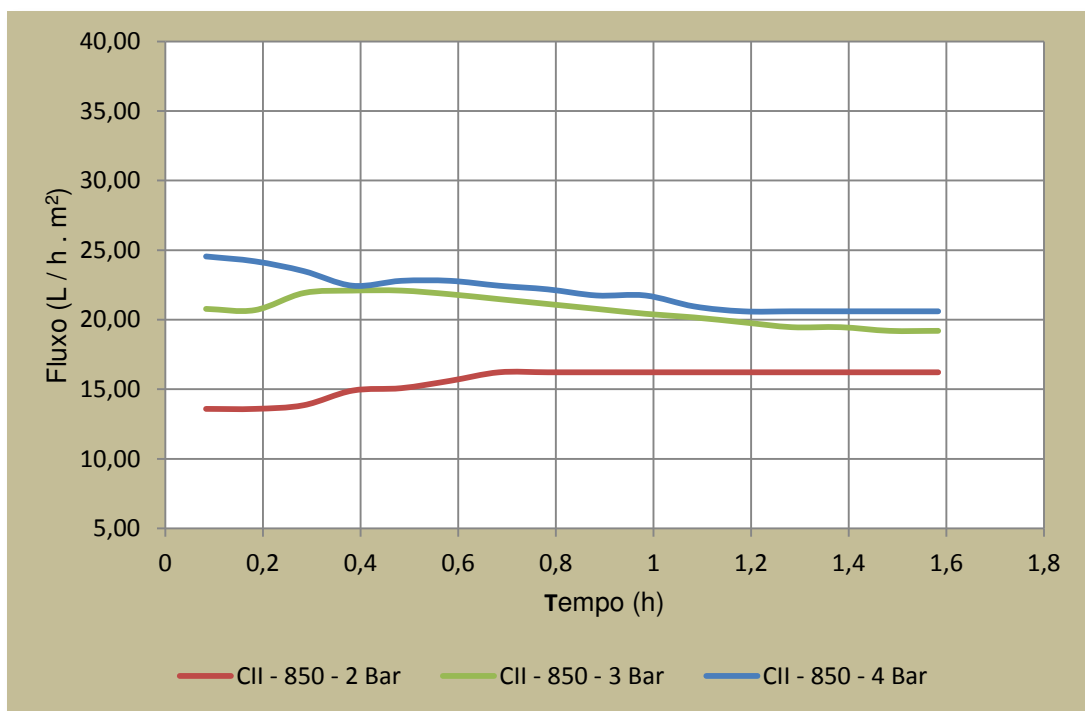
Fonte: Própria, 2014

Figura 51 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição II, queimadas a 800°C, às pressões de trabalho variando de 2, 3 e 4 Bar.



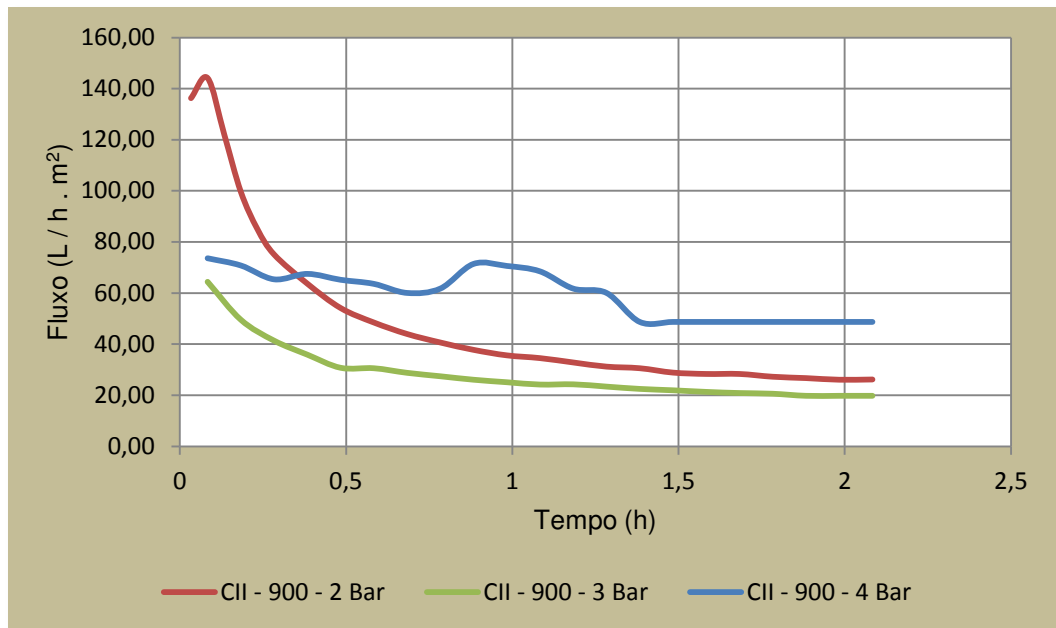
Fonte: Própria, 2014

Figura 52 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição II, queimadas a 850°C, às pressões de trabalho variando de 2, 3 e 4 Bar.



Fonte: Própria, 2014

Figura 53 - Medidas de fluxo tangencial com água deionizada através das membranas da composição II, queimadas a 900°C, às pressões de trabalho variando de 2, 3 e 4 Bar.



Fonte: Própria, 2014

Observando a Figura 50, verificou-se que as membranas da composição II queimadas à 750°C obtiveram fluxo tangencial de 9,8 L/h.m<sup>2</sup> para pressão de 2 Bar, 18,5 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 3 Bar e 22,0 L/h.m para pressão de 4 Bar, para todas pressões estudadas observou-se que o fluxo se estabilizou com aproximadamente 35min de ensaio.

Analisando a Figura 51 observou-se que para a pressão de 2 Bar foram obtidos fluxo igual a 12,0 L/h.m<sup>2</sup>. Já para as pressões de 3 e 4Bar as membranas apresentaram um fluxo respectivamente igual à 33,0 e 38,0 L/h.m<sup>2</sup>, esse fluxo foi considerado muito alto em relação às demais membranas desta mesma composição e pode ter sido decorrente de fissuras na membranas.

Observando a Figura 52 verificou-se que as membranas da composição II queimadas à 850°C obtiveram fluxos iguais à 17,0 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 2 Bar, 19,0 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 3 Bar e 21,0 L/h.m<sup>2</sup> para a pressão de 4 Bar. Os fluxos se estabilizaram após 70 min de ensaio.

Observando a Figura 53 percebe-se que as membranas da composição II queimadas a 900°C apresentaram um comportamento diferente das demais membranas, para as pressões de 2 e 3 Bar o fluxo inicial foi aproximadamente 70L/h.m<sup>2</sup> considerado muito alto em relação às demais membranas estudadas, observou-se ainda que o fluxo foi estabilizado em 28,0 e 20,0 L/hm<sup>2</sup> respectivamente. Para a pressão de 4 Bar as membranas apresentaram também um comportamento anômalo em relação às demais membranas, com aumento do fluxo entre 1h e 1,5h de ensaio com posterior redução e estabilização do fluxo em 48,0 L/h.m<sup>2</sup>, esse comportamento pode também ser evidencia da presença de defeitos nas membranas, como trincas e fissuras.

A Tabela 11 apresenta um resumo dos fluxos tangenciais  $J_0$  das membranas da composição II sinterizadas a 750, 800, 850 e 900°C para as pressões de 2, 3 e 4 Bar.

Tabela 11 - Comparação entre os fluxos permeados de água deionizada através das membranas das composições II, para as temperaturas e pressões estudadas.

| Pressão (Bar) | Fluxo com água deionizada – $J_0$ (L/h.m <sup>2</sup> ) |       |       |       |
|---------------|---|-------|-------|-------|
|               | 750°C   | 800°C | 850°C | 900°C |
| 2             | 9,8   | 12,0  | 17,0  | 28,0  |
| 3             | 18,5  | 33,0  | 19,0  | 20,0  |
| 4             | 22,0  | 38,0  | 21,0  | 48,0  |

Fonte: Própria, 2014

Analisando a Tabela 11, observou-se que para as membranas queimadas à 750, 800 e 850°C o fluxo variou linearmente com o aumento da pressão de ensaio. Para a pressão de 2 Bar o fluxo aumentou com o aumento da temperatura de queima das membranas, esse comportamento era esperado conforme observado para as membranas da composição I no item 4.3.5-A. Já para as pressões de 3 e 4 Bar começou-se a perceber um comportamento diferente em relação à composição I, já que o fluxo não variou linearmente com o aumento da porosidade uma vez que as membranas queimadas à 850°C obtiveram fluxo maior que as que foram queimadas à 800°C cujo diâmetro equivalente médio dos poros e porosidade era inferior, como apresentado na Tabela 09. Além disso os fluxos obtidos foram considerados muito do esperado para os padrões das membranas estudadas, tudo

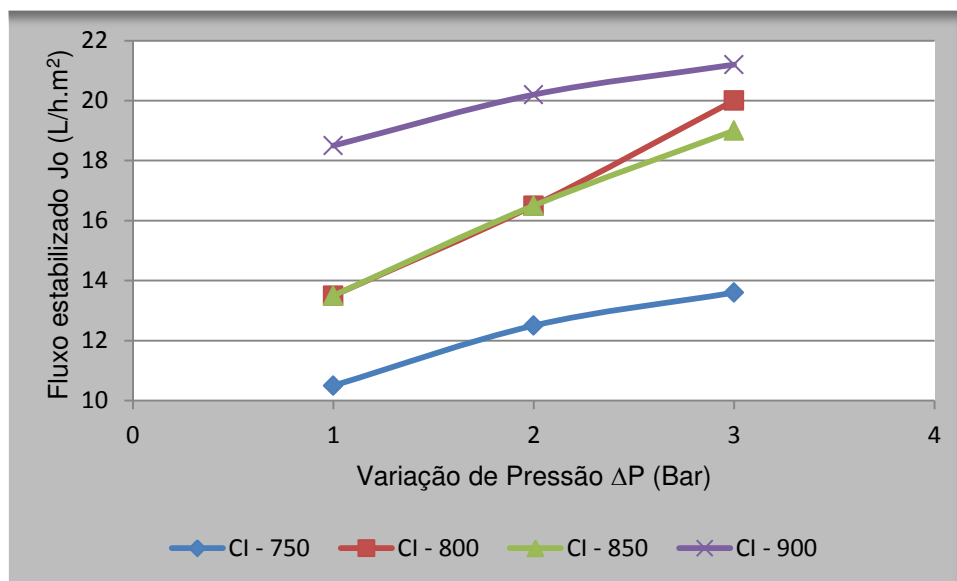
isso pode ser entendido como evidencia de defeitos nas membranas como trincas e fissuras.

O fluxo mínimo encontrado foi de 9,8 L/h.m<sup>2</sup> para as membranas queimadas à 750°C com pressão de ensaio de 2 Bar e o fluxo máximo obtido foi 48,0 L/h.m<sup>2</sup> para as membranas queimadas à 900°C para a pressão de ensaio de 4 Bar.

#### 4.3.6 Permeabilidade das membranas das composições I e II

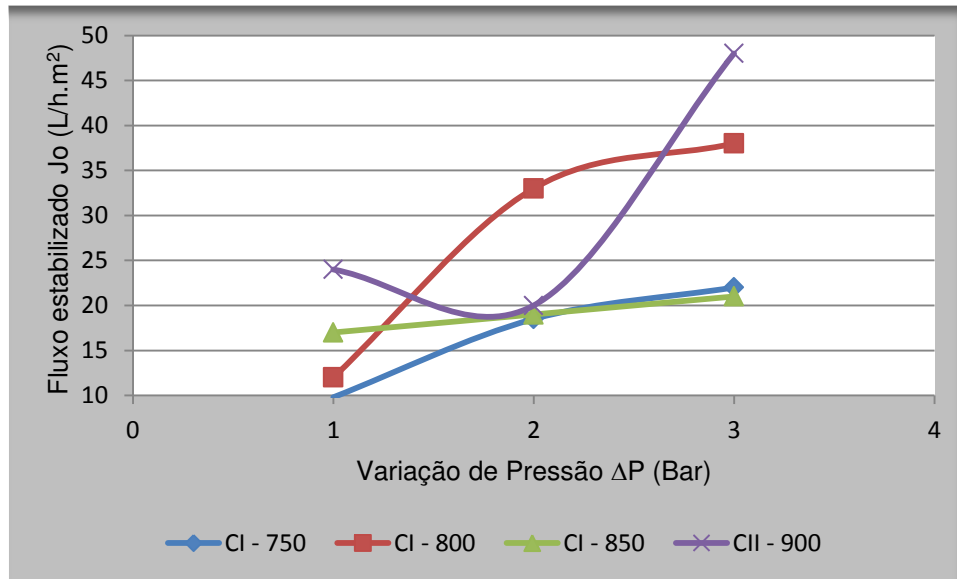
As Figuras 54 e 55 apresentam a variação do fluxo estabilizado  $J_0$  em função da variação da pressão através das membranas ( $\Delta P$ ) para as membranas das composições I e II respectivamente. A partir da curva  $J_0 \times \Delta P$  é possível obter a permeabilidade das membranas dada pelo coeficiente angular das retas.

Figura 54 - Variação do fluxo  $J_0$  em função da variação da pressão através das membranas ( $\Delta P$ ), para as membranas da composição I.



Fonte: Própria, 2014

Figura 55 - Variação do fluxo estabilizado  $J_0$  em função da variação da pressão através das membranas ( $\Delta P$ ), para as membranas da composição II.



Fonte: Própria, 2014

Analisando a Figura 54 foi possível obter a permeabilidade das membranas da composição I, iguais a 1,57 L/h.m<sup>2</sup>Bar, para as membranas de 750°C; 3,12L/h.m<sup>2</sup>Bar, para as membranas de 800°C; 2,58 L/h.m<sup>2</sup>Bar, para as membranas de 850°C e 1,70L/h.m<sup>2</sup>Bar, para as membranas de 900°C. Os valores de permeabilidade encontrados foram muito baixos o que justifica os valores de fluxo baixos. Segundo Maia (2006) “*é interessante que a membrana apresente altos valores de permeabilidade para que o processo de separação apresente fluxo alto*”. A baixa permeabilidade pode ser justificada pela morfologia da membrana, que por ser isotrópica apresentou poros muito pequenos ao longo de toda a seção transversal da membrana.

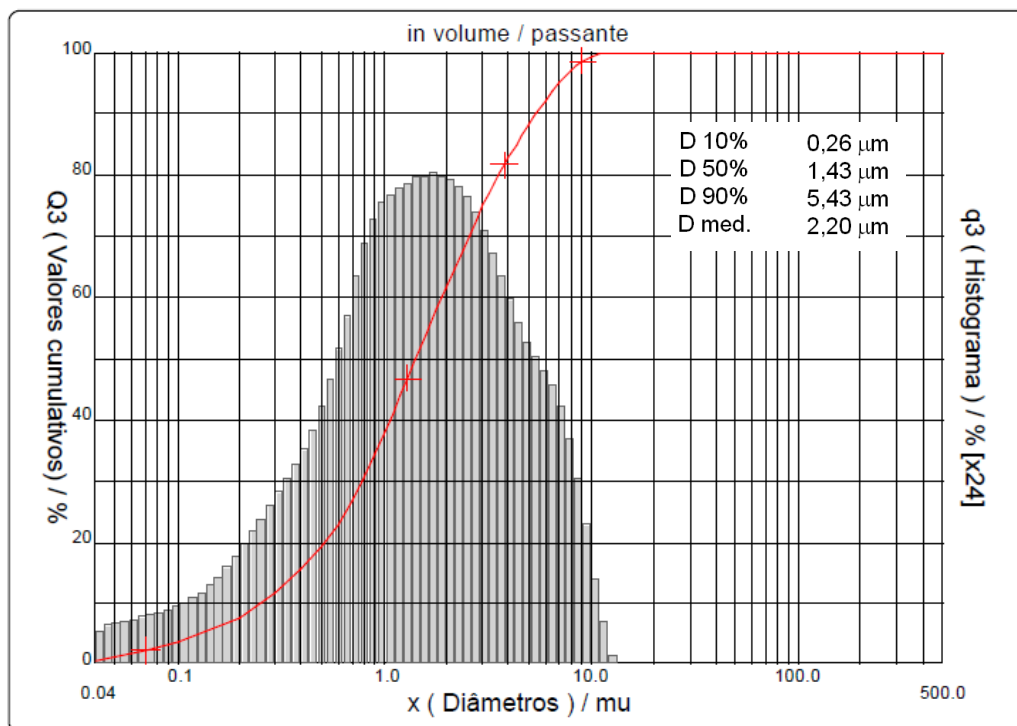
Observando a Figura 55 verificou-se que as membranas da composição II não apresentaram linearidade do fluxo em relação a pressão de ensaio, não sendo possível portanto, obter graficamente a permeabilidade das membranas da segunda composição, esse resultado está de acordo com o que foi observado no item 4.3.5-B.

## 4.4 ESTUDOS PRELIMINARES COM SOLUÇÃO DE ÍNDIGO

### 4.4.1 Caracterização da solução de índigo

A Figura 56 apresenta a distribuição de tamanho de partículas do índigo.

Figura 56 - Curva granulométrica das partículas em suspensão da solução de índigo.



Fonte: Própria, 2014

Observando a Figura 56 é possível perceber que o índigo apresentou larga distribuição de tamanho de partículas. Observou-se ainda que 10% das partículas apresentaram diâmetro equivalente inferior à  $0,26\mu\text{m}$ , 50% das partículas apresentaram diâmetro equivalente inferior à  $1,43\mu\text{m}$  e que 90% das partículas apresentaram diâmetro equivalente inferior a  $5,93\mu\text{m}$ , de modo a maior parte do índigo presente na solução pode ser retido por microfiltração.

A Tabela 12 apresenta a concentração e turbidez da solução de índigo preparada em laboratório.



Tabela 12 - Concentração de índigo e turbidez da solução

| Dados        | Valores    |
|--------------|------------|
| Concentração | 0,25 g/L   |
| Turbidez     | > 1000 UTN |

Fonte: Própria, 2014

Observando os valores presentes na tabela 12, percebe-se que a concentração de índigo na solução foi igual a 0,25g/L, esta concentração foi preparada para simular o efluente real de tingimento da indústria têxtil. A solução apresentou ainda turbidez superior a 1000 UTN.

#### 4.4.2 Medidas de Fluxo com solução de índigo

A Tabela 13 apresenta as medidas de fluxo tangencial com solução de índigo para as membranas das composições I e II respectivamente, para todas as temperaturas de queima estudadas. A pressão de ensaio foi 3 Bar e a unidade de fluxo é dada em L/h.m<sup>2</sup>.

Tabela 13 - medidas de fluxo tangencial com solução de índigo para as membranas das composições I e II respectivamente, para todas as temperaturas de queima estudadas. A pressão de ensaio foi 3 Bar e a unidade de fluxo é dada em L/h.m<sup>2</sup>.

| Composição | Fluxo com solução de índigo J <sub>1</sub> (L/h.m <sup>2</sup> ) |       |       |       |
|------------|--|-------|-------|-------|
|            | 750°C  | 800°C | 850°C | 900°C |
| 1          | 11,0   | 15,0  | 14,5  | 13,0  |
| 2          | 11,5   | 12,5  | 14,0  | 15,5  |

Fonte: Própria, 2014

Analisando a Tabela 13 observou-se que para as membranas da composição I aquelas que foram queimadas a 750°C apresentaram o menor fluxo, igual a 11,0 L/h.m<sup>2</sup>, esse comportamento era esperado já que estas foram as que tiveram menor porosimetria. Observou-se ainda que as membranas queimadas à 800, 850 e 900°C

apresentaram medidas de fluxo respectivamente iguais à 15,0 L/h.m<sup>2</sup>, 14,5L/h.m<sup>2</sup> e 13,0 L/h.m<sup>2</sup>, a redução do fluxo apesar das membranas apresentarem maior porosimetria pode ser explicado pelo entupimento dos poros das membranas pela deposição de partículas de índigo. Esse comportamento era esperado já que a distribuição de tamanho e partículas do índigo evidenciou uma larga distribuição de tamanho de partículas com partículas inferiores à 0,2 µm (Figura 56), ao passo que as membranas apresentaram diâmetro de poros variando entre 0,01 e 2,0 µm (Figuras 39, 40 e 41)

Ainda analisando a Tabela 13 observou-se que as membranas da composição II, apresentaram um aumento do fluxo com o aumento da temperatura de queima, esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que com o aumento da temperatura de queima houve um aumento no diâmetro dos poros (Figura 42, 43, 44 e 45). Comparando com os fluxos com água destilada apresentados nas Figuras 50, 51, 52 e 53 observou-se ainda que houve uma redução considerável dos fluxos, evidenciando a obstrução dos poros pelas partículas de índigo.

A Tabela 14 apresenta os fluxos relativos  $J_1/J_0$  das membranas das composições I e II, onde  $J_1$  é o fluxo estabilizado com a solução de índigo e  $J_0$  é o fluxo estabilizado com água deionizada.

Tabela 14 - fluxos relativos  $J_1/J_0$  das membranas das composições I e II

| Composição | Fluxo relativo ( $J_1/J_0$ ) |       |       |       |
|------------|------------------------------|-------|-------|-------|
|            | 750°C                        | 800°C | 850°C | 900°C |
| 1          | 0,9                          | 0,9   | 0,9   | 0,6   |
| 2          | 0,6                          | 0,4   | 0,7   | 0,8   |

Fonte: Própria, 2014

Analisando a Tabela 14 verificou-se que para a composição I houve uma redução de apenas 10% no fluxo em relação ao fluxo com água deionizada para as membranas queimadas a 750, 800 e 850°C, esse comportamento pode ser explicado pelo fato de essas membranas terem poros muito pequenos impedindo a entrada das partículas de índigo, já as membranas queimadas à 900°C que possuíam poros maiores sofreram uma redução maior no fluxo (40%), devido o entupimento dos poros. Belochini, et al (2004) relataram que o entupimento que

ocorre em membranas cerâmicas se deve também a deposição de camadas na superfície da membranas causando a constricção dos poros, reduzindo assim sua performance.

As membranas da composição II apresentaram redução de fluxo maior que as da composição I, havendo a presença de fissuras, conforme discutido nos itens 4.3.5 e 4.3.6, as partículas maiores de índigo podem ter se depositado obstruindo assim a passagem do fluxo.

#### 4.4.3 Separação de índigo

As Tabelas 15 e 16 apresentam as concentrações de índigo e a turbidez da solução de índigo do permeado após passar pelas membranas.

Tabela 15 - Concentração de índigo e turbidez do permeado após passar através das membranas da composição I

|     | Concentração de índigo (g/l) | Turbidez (UTN) |
|-----|------------------------------|----------------|
| 750 | 0,00                         | 2,4            |
| 800 | 0,00                         | 4,6            |
| 850 | 0,00                         | 2,0            |
| 900 | 0,00                         | 4,2            |

Fonte: Própria, 2014

Tabela 16 - - Concentração de índigo e turbidez do permeado após passar através das membranas da composição II

|     | Concentração de índigo (g/l) | Turbidez (UTN) |
|-----|------------------------------|----------------|
| 750 | 0,01                         | 3,48           |
| 800 | 0,02                         | 4,46           |
| 850 | 0,01                         | 2,20           |
| 900 | 0,01                         | 4,52           |

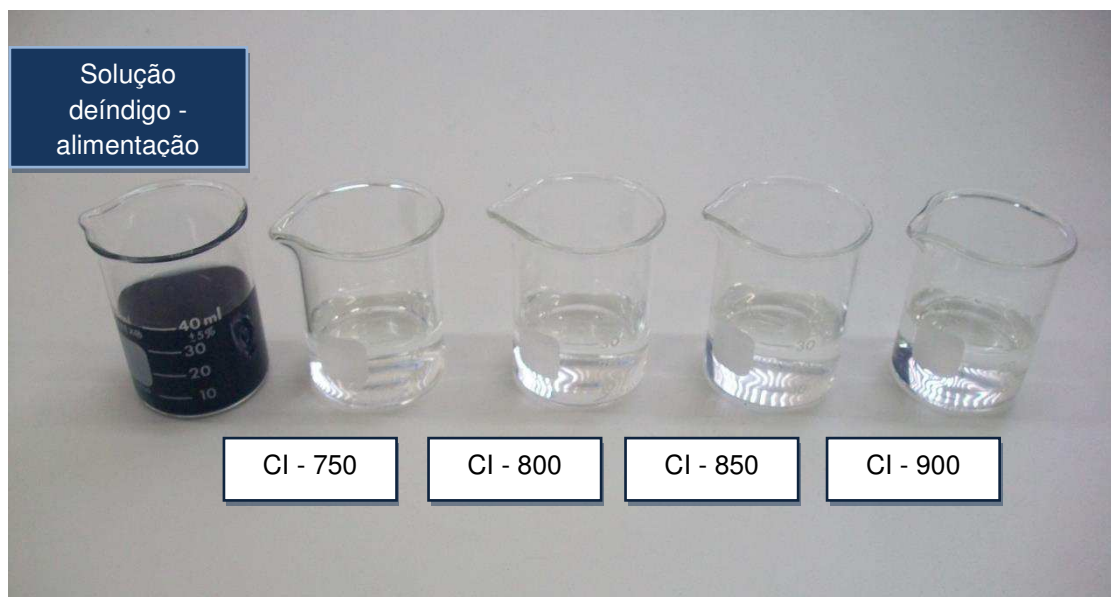
Fonte: Própria, 2014

Analisando as Tabelas 15 e 16 foi possível observar que tanto as membranas da composição I quanto da composição II retiveram mais de 99% das partículas de

índigo e reduziram consideravelmente a turbidez da solução. Ambas as composições estudadas foram eficazes quanto a separação de índigo, embora ineficientes por causa do baixo fluxo obtido.

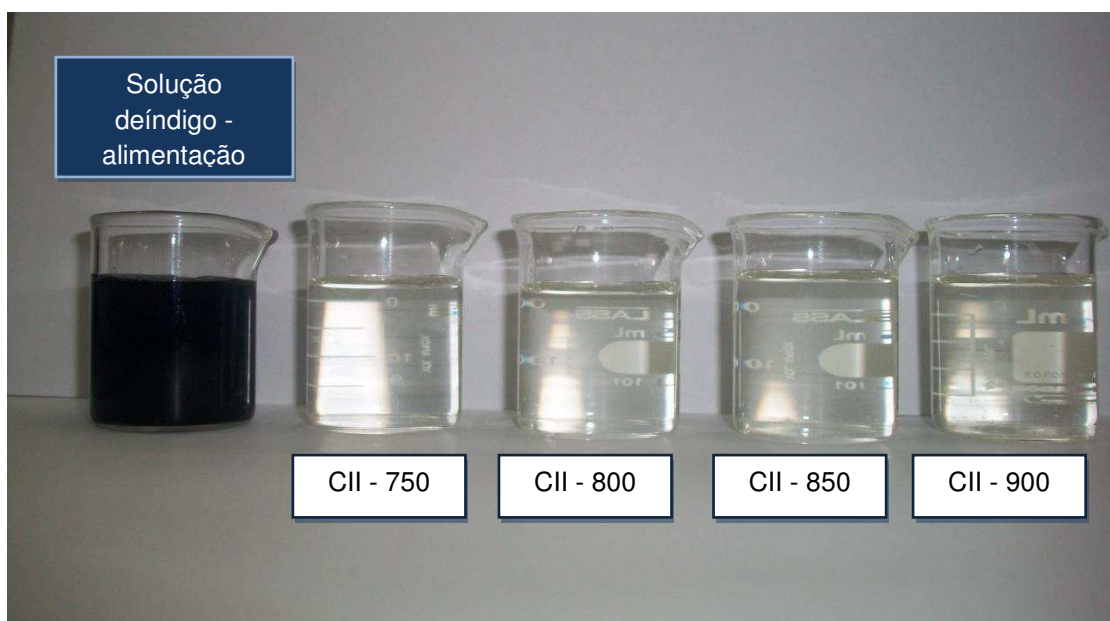
As Figuras 61 e 62 apresentam a solução de índigo antes de passar pelas membranas e o permeado após atravessar cada uma das membranas estudadas.

Figura 57 - Solução de índigo e permeados através das membranas da composição I.



Fonte: Própria, 2014

Figura 58 - Solução de índigo e permeados através das membranas da composição II



Fonte: Própria, 2014

Analisando as Figuras 61 e 62 foi possível constatar a eficácia das membranas quanto à separação de índigo.

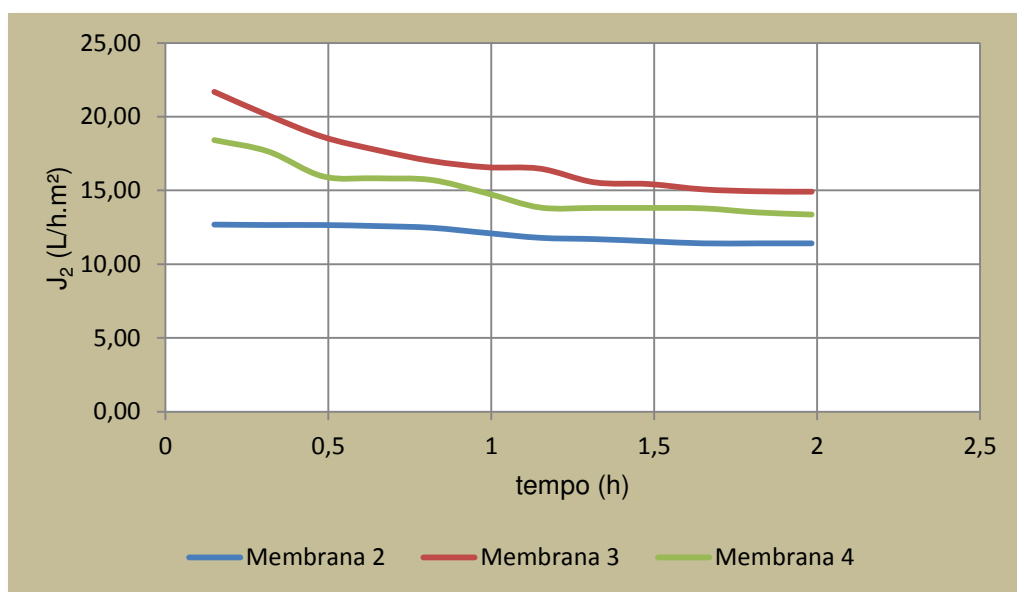
#### 4.5 TESTE DAS MEMBRANAS COM EFLUENTE DE ÍNDIGO

A partir dos dados apresentados nos itens 4.3.5, 4.3.6, 4.4.2 e 4.4.3 foram escolhidas as membranas da composição I queimadas a 850°C, por apresentarem menor entupimento dos poros, apresentando maior fluxo com solução de índigo ( $J_1$ ) e maior eficiência na retenção de índigo para serem testadas com o efluente real da indústria têxtil, etapa de tingimento.

Estas membranas foram fabricadas em dimensões maiores, com diâmetro de 7,3 mm e 200 mm de comprimento e foram testadas com efluente de índigo real coletado na indústria têxtil logo após a etapa de tingimento. Os testes foram realizados com pressão de 3 Bar.

A Figura 63 apresenta as medidas de fluxo com efluente real de índigo, os ensaios foram repetidos 3 vezes.

Figura 59 - Fluxo com efluente de tingimento para as membranas da composição I queimadas a 850°C

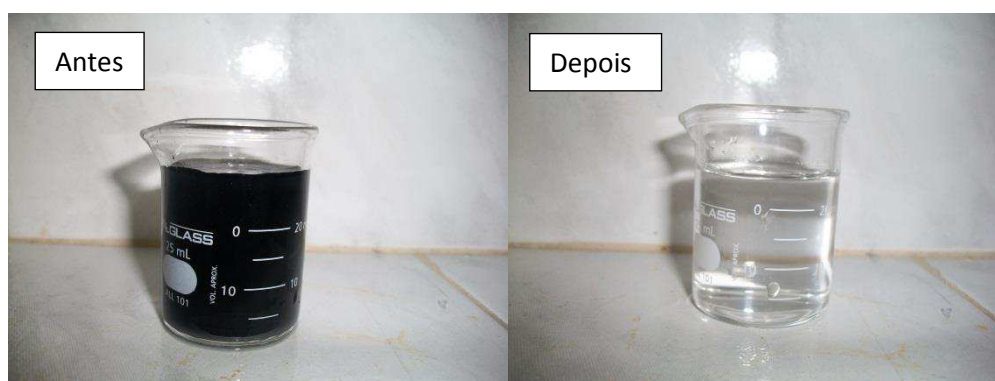


Analisando a Figura 63, verificou-se que o fluxo médio com efluente de tingimento após a estabilização foi 13,0 L/h.m<sup>2</sup>. O fluxo obtido foi relativamente baixo para aplicação industrial. Esse fato era esperado já que a forma isotrópica das membranas com poros pequenos ao longo de toda a seção transversal favorece fluxos baixos.

Comparando esse resultado com os resultados apresentados nas Tabelas 10 e 13, observou-se que houve uma redução de 30% em relação ao fluxo com água deionizada. Verificou-se portanto que o fluxo reduziu mais ainda em comparação com o fluxo com a solução de índigo cuja redução foi de 10%. Esse fato era esperado, já que no efluente real, é possível encontrar outras substâncias e partículas além do índigo. Na amostra de efluente utilizada para testar as membranas foram encontradas fibras de algodão, por exemplo.

Após passar pelas membranas o efluente apresentou concentração de índigo igual a zero e turbidez igual 4,6. A Figura 65 apresenta o efluente de tingimento antes de passar pelas membranas e o permeado após passar pelas membranas.

Figura 60 - Efluente de tingimento da indústria têxtil antes de passar pelas membranas e após passar pelas membranas.



Fonte: Própria, 2014.

Observa-se na Figura 65 que a eficiência das membranas quanto à separação de índigo.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros físico-químicos do efluente antes de passar pelas membranas e do permeado após passar pelas membranas.

Tabela 17 - Parâmetros físico-químicos do efluente antes de passar pelas membranas e do permeado após passar pelas membranas e os parâmetros de referencia

| PARÂMETROS   | Efluente | Permeado |
|--|----------|----------|
| Condutividade Elétrica, $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C     | 19.560,0 | 15.390,0 |
| Potencial Hidrogeniônico, pH                           | 1,6      | 1,9      |
| Turbidez, (uT)   | >1000    | 4,6      |
| Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).                       | >250     | >250     |
| Dureza em Cálcio ( $\text{Ca}^{++}$ ), mg/L            | 33,5     | 34,0     |
| Dureza em Magnésio ( $\text{Mg}^{++}$ ), mg/L          | 174,6    | 74,1     |
| Dureza Total ( $\text{CaCO}_3$ ), mg/L                 | 811,3    | 393,8    |
| Sódio ( $\text{Na}^+$ ), mg/L                          | 2.590,8  | 2.529,3  |
| Potássio ( $\text{K}^+$ ), mg/L                        | 692,3    | 864,5    |
| Alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), mg/L                    | 2,45     | 1,72     |
| Ferro Total, mg/L                                      | 78,50    | 63,00    |
| Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L ( $\text{CaCO}_3$ )   | 0,0      | 0,0      |
| Alcalinidade em Carbonatos, mg/L ( $\text{CaCO}_3$ )   | 0,0      | 0,0      |
| Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L ( $\text{CaCO}_3$ ) | 1,0      | 1,0      |
| Alcalinidade Total, mg/L ( $\text{CaCO}_3$ )           | 1,0      | 1,0      |
| Sulfato ( $\text{SO}_4^{-}$ ), mg/L                    | 6.741,4  | 5.672,2  |
| Fósforo Total, mg/L                                    | 223,0    | 179,0    |
| Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), mg/L                        | 216,6    | 193,5    |
| Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), mg/L                      | 0,04     | 0,04     |
| Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), mg/L                      | 0,02     | 0,01     |
| Amônia ( $\text{NH}_3$ ), mg/L                         | 7,20     | 3,23     |
| Sílica, mg/L ( $\text{SiO}_2$ )                        | 16,7     | 5,1      |
| ILS (Índice de Saturação de Langelier)                 | -8,60    | -8,28    |
| STD (Sólidos Totais Dissolvidos a 180°C), mg/L         | 10.555,3 | 9.441,8  |

Fonte: Própria, 2014

Analisando a Tabela 17 observou-se que o efluente de índigo apresentou elevada condutividade elétrica (18.560,0  $\mu\text{mho/cm}$ ) evidenciando a presença de grande quantidade de sais. O efluente apresentou acidez elevada ( $\text{pH} = 1,6$ ) e turbidez elevada, acima de 1000 uT. Foi constatada ainda a presença de cálcio e magnésio, responsáveis por elevar a dureza do efluente. Observou-se ainda grande concentração de íons de sódio (2590,9 mg/L), provavelmente derivado do hidróxido de sódio e hidrossulfito de sódio adicionados para a redução do índigo na preparação da banho de tingimento. A presença de Nitrogênio na forma de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) é decorrente, provavelmente do nitrogênio presente na própria molécula de índigo ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ )

Ainda analisando a Tabela 15, observou-se que as membranas cerâmicas, além de reter as partículas de índigo foram capazes de reter alguns sais. Houve uma redução de 15,8% na concentração de sulfato; 10,6% na concentração de cloreto e 50% na concentração de nitrito. A retenção de sais foi percebida também na diminuição da condutividade elétrica total, que passou de 19.560,0 para 15.390,0 ,  $\mu\text{mho/cm}$ .



## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Neste capítulo serão listadas as principais conclusões obtidas nesta pesquisa tanto na etapa de caracterização, quanto no estudo preliminar e nos testes com as membranas.

A partir do estudo de membranas cerâmicas tubulares utilizando teores de resíduo de granito em sua composição para fins de separação de índigo em efluentes da indústria têxtil desenvolvidos até a presente etapa, foi possível concluir que:

- as membranas cerâmicas tubulares com resíduo de granito incorporado em duas composições foram preparadas com sucesso,
- o quartzo apresentou partículas com maiores tamanhos de grãos, com D90 igual a 65,72  $\mu\text{m}$  e diâmetro médio igual a 27,40  $\mu\text{m}$ . A argila apresentou grãos com menores tamanhos, com diâmetro médio igual a 6,66  $\mu\text{m}$  e o resíduo de granito apresentou tamanho de partículas intermediário onde o diâmetro médio de partículas foi equivalente a 13,98  $\mu\text{m}$ ;
- a argila apresentou fases cristalinas com pico de esmectita, caulinita, quartzo e mica; e o resíduo de granito apresentou quartzo, feldspato e mica em suas fases mineralógicas;
- o resíduo de granito além de sílica e alumina apresentou elevados teores de óxido de ferro e óxido de cálcio, decorrentes do processo de beneficiamento de granito;
- o aumento no teor de resíduo em substituição ao quartzo na composição II influenciou no tamanho e distribuição das partículas, diminuindo o tamanho médio dos grãos e a distribuição no tamanho das partículas;
- com o aumento no teor de resíduo observou-se um aumento nos teores de cálcio e ferro, bem como a redução de sílica.

- a composição II apresentou menor índice de plasticidade que a composição I, mas ambas foram classificadas como altamente plásticas;
- ambas as composições apresentaram valores semelhantes de diâmetro médio de poros e porosidade, todavia a composição CII apresentou distribuição de poros diferente;
- em ambas as composições o diâmetro médio dos poros aumentou com o aumento da temperatura de sinterização levando conseqüentemente ao aumento do fluxo tangencial através das membranas;
- o estudo do fluxo através das membranas evidenciou a presença de falhas nas membranas da composição II
- a composição apresentou aumento do fluxo tangencial tanto com o aumento da pressão de ensaio quanto com o aumento da temperatura de sinterização;
- as membranas da composição I apresentaram fluxo com água deionizada variando entre 10,5 e 21,5 L/h.m<sup>2</sup>.
- as membranas da composição I queimadas a 850°C apresentaram melhores resultados de fluxo com água deionizada e com a solução de índigo,
- as membranas testadas com efluente da indústria têxtil reduziram em 100% a concentração de índigo.

## REFERÊNCIAS

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

\_\_\_\_NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004

\_\_\_\_NBR 6459. Solo - determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984

\_\_\_\_NBR 7180. Solo – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984

ABIT – Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: [http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id\\_menu=21&IDIOMA=PT](http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=21&IDIOMA=PT) acesso em: maio/ 2011.

AMENT, P. *Fascinating facts about the invention of Blue Jeans by Jacob Davis and Levi Strauss in 1873*. 2006. Disponível em: <http://www.ideafinder.com/history/inventions/bluejeans.htm>. Acesso em: maio/2011

ANADÃO, P. *Ciência e Tecnologia de Membranas*. 1 ed. Artliber Editora Ltda. São Paulo-SP. 2010.

ANTONIALI, N.; OLIVEIRA, G. L.; VIDAL, C. M. *Caracterização e Propostas de Tratamento para efluentes de Indústrias Têxteis*, VII Semana de Engenharia Ambiental, Irati, 2009.

BACKER, R. W. *Membrane technology and applications*. 2 ed. Chichester: John Miley e Sons, 2004.

BAKER, R. W, CUSSIER, E. L., EYKAMP, W., KOROS, W. J., RILEY, R. L., STRATHMANN, H. *Membrane Separation Systems*. Department of Energy Separation Systems Research Needs Assessment Group, v.1, 1990.

BEOLCHINI, B.; VEGLIO, F.; BARBA, D. *Microfiltration of bovine and ovine milk for the reduction of microbial content in a tubular membrane: a preliminary investigation*. Desalination, v.161, p.251-258, 2004.

BENSAUDE-VICENT, B. e STENGERS, I. *História da Química*. Lisboa: Instituto Piaget, 1992.

BERTOLDO, L. C., *Desenvolvimento de Membranas de Fibras Ocas para Ultrafiltração e Nanofiltração Utilizando Imersão em Banho Duplo de Precipitação*. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro –RJ. 2005.

BHAVE, R. R. *Inorganic Membranes. Synthesis Characteristics and Applications*. 1. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. *Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1996.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J., *Avaliação dos tratamentos eletroquímicos na degradação de corantes têxteis*, Química nova, 29, 983 – 989, 2006.

CALLISTER JR, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CAPRA, F., et.al. *Alfabetização ecológica. O desafio para a educação no século 21*. In: TRIGUEIRO, André (Cord.). Meio Ambiente no século 21. 4 ed. Campnas: Autores Associados, 2005.

CAPUTO, H.P. *Mecânica dos solos e suas aplicações*, Vol 1-3. Rio de Janeiro: LTC. 1975.

CORDEIRO, E. R., NOGUEIRA R. E. F. Q., NOGUEIRA NETO, J. A., ARAÚJO, F. S. M. *Moldagem por injeção de pó residual proveniente da extração do granito Branco Savana*. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT, Porto Alegre, RS, 2004.

DANTAS, A. P. A., ACHAR, W; LEITE, J. Y. P., ARAÚJO, F. S. D., *Utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de cerâmica branca*. Revista Holos, Ano 26, Vol. 1. Natal, RN, 2008.

FEITOSA, A. O. *Utilização do resíduo de serragem de granito para uso em blocos de concreto sem função estrutural*. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Paraíba – Campus II. Campina Grande. 2004.

FRANÇA, R. V. *Desenvolvimento de Membranas Assimétricas de Alumina para Pré-Tratamento de Água*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB. 2006.

Fornari, M.; Araujo, L.; *Saneamento Ambiental* 2002, 85, 42.

GARDOLINSK, J. E., MARTINS FILHO, H. P., WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. Quim. Nova, Vol. 26, No. 1, 30-35, 2003

GEAFILTRATION. *Nanofiltração*. Disponível em: <<http://www.geafiltration.com/portuguese/tecnologia/nanofiltracao.htm>>. Acesso em: 20 mar. 2008.

GERMAN, R. M. *Sintering Theory and Practice*. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GILLOT, J. The Developing Use of Inorganic Membranes: A Historical Perspective. In: BHAVE, R. R. *Inorganic Membranes*. 1. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.

GONÇALVES, J.P., *Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos*. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2000.

GONÇALVES, J. P., MOURA, W. A., MOLIN, D. C. C. D., *Avaliação da influencia do resíduo de corte de granito em propriedades mecânicas do concreto*. ANTAC, V. 2, N.1. Porto Alegre, RS. 2002.

GORINI, A. P. F., *O segmento de índigo*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p. 313-334, set. 1999

GUARATI, C. I., ZANONI, M. V., *Corantes Têxteis*. Química Nova. N. 23. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf> Acesso em: maio/2011.

GUIMARÃES, I. O., LIRA, H. L., SILVA, S. K., DIAS, S. L., LIMA, R. C. O., *Alumina residue characterization to produce tubular ceramic membranes*. Materials Science Forum. v. 727-728, 2012. Disponível em: <http://www.scientific.net/MSF.727-728.1508>. Acesso em: dezembro/2012

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

HABERT, A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA R. *Processos de Separação com Membranas*. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química, março de 1997.

HSIEH, H. P., *Inorganic membranes for separations and reaction*. Hardcover, 1996.

HOWELL, J. A.; SANCHEZ, V.; FIELD, R. W. *Membrane in Bioprocessing: Theory and Applications*. London: Chapman & Hall, 1993.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOTRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. *Novas tendências no tratamento de Efluentes têxteis*. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan. /fev. 2002.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. *Ceramic Microstructures: Property control by processing*. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1994.

LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L. *Síntese de Membranas Cerâmicas Via Método Sol-Gel Utilizando TEOS e N,N-Dimetilformamida*. Química Nova, v. 25, n. 6A, p. 893-896, nov/dez. 2002.

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

LIRA, H. L.; PATERSON, R. *New and modified anodic alumina membranes Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes*. Journal of Membrane Science, v. 206, p. 375- 387, 2002.

- LIMA, R. C. O. *Estudo da Durabilidade de Paredes Monolíticas e Tijolos de Solo-Cimento incorporados com resíduo de granito*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande - PB Civil. 2010.
- 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.
- LOEB, S.; SOURIRAJAN S. *Seawater demineralization by means of a semipermeable membrane*. UCLA - Department of Engineering Report, v. 60, 1960.
- MAIA, D. F., *Desenvolvimento de Membranas cerâmicas para separação óleo/água*. Tese (Doutorado). Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande. UFCG. 2006.
- MENEZES, R. R., ALMEIDA, R. R., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A. Neves, LIRA, H. L., FERREIRA, H. C., *Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos*. In: Revista Cerâmica 53, 2007.
- MOTA, J. D.; OLIVEIRA, D. F.; LIMA, R. C. O. *Reciclagem de Resíduo Proveniente da Serragem de Granito na Confecção de Tijolos de Solo-Cimento*. In: I Congresso Paraibano de Gestão do Lixo. Campina Grande-PB. 2009.
- MOTHÉ FILHO, H. F., POLIVANOV, P., MOTHE, C. G., *Reciclagem dos Resíduos Sólidos de Rochas Ornamentais*. Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ Vol. 28-2 p.139-151. Rio de Janeiro-RJ. 2005
- MULDER, M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, 1991.
- NEVES, G. A. *Reciclagem de resíduos de serragem de granitos para uso como matéria-prima cerâmica*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB. 2002.
- NETZSCH, F. *Filtrations technik GmbH. Waste water avoidance in the ceramic industry by means of microfiltration*. Interceram, v. 42, p. 44-45, 1993.
- OLIVEIRA, I. C. A., *As lamas resultantes da indústria transformadora das rochas ornamentais -recuperação paisagística de um aterro superficial de lamas em Pêro Pinheiro (sintra)*. Relatório de Conclusão de Curso. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia. Lisboa, Portugal, 2005
- OSADA, Y.; NAKAGAWA, T. *Membrane Science and Technology*. Marcel Dekker Inc, New York, NY. 1992.
- PANTELIS, A. P.; NIKOLAS, P. X.; DIONISSIOS, M., *Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*, Water Research, 40, 1276 – 1286, 2008.

PEITER, et, al. *Rochas ornamentais no século XXI: bases para uma política de desenvolvimento sustentado das exportações brasileiras*. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2001.

PEYNEAU, G. O. R., PEREIRA, G. S., *Tratamento dos resíduos provenientes das serragens de granito através da implantação do filtro-prensa*. In: XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Florianópolis - SC, 2004

PEREIRA, C. L. N., *Módulo de Ensino - A História da Ciência e a Experimentação no Ensino de Química Orgânica*. Apostila. Universidade de Brasília, 2008. Disponível em: [http://vsites.unb.br/ppgec/dissertacoes//proposicao\\_claudionobrega.pdf](http://vsites.unb.br/ppgec/dissertacoes//proposicao_claudionobrega.pdf) acesso em: maio/ 2011

PINTO, B.R.L., *Um Novo Conceito de Espaço de Recreio Urbano*. Relatório de Conclusão de Curso. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, Portugal, 2001.

PREZOTTI, J.C.S. et al. *Concepção de um sistema de gerenciamento de resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais*. In: I Congresso Internacional de Rochas Ornamentais. Guarapari-ES. 2004.

RECET - Rede de Centros Tecnológicos de Portugal. *Processo de Fabricação das Fibras de Jeans*. 2006. Disponível em: <http://www.recet.pt/pi/jeans.php?pag=4>. Acesso em: junho/ 2011.

REID, C. E.; BRETON, E. J. *Water and ion flow across cellulosic membranes*, Journal of Applied Polymer Science, v. 1, p. 133–143, 1959.

SANTOS, C.; TEIXEIRA, L. H. P.; STRECKER, K.; ELIAS, C. N.; SUDO, D. M. B. *Influência da temperatura de sinterização nas propriedades das cerâmicas biocompatíveis ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49, São Paulo, Brasil 2005.

SPECTRUM Laboratories. *Why Spectrum? The Fiber with the Competitive Edge*. Disponível em: <http://www.spectrapor.com/filtration/Edge.html>>. Acesso em: 14 abr. 2011

SILVA, D. C., VIDAL, F. W. H. *Aproveitamento econômico de rejeitos de lavra de granitos nas pedreiras: Rosa Iracema e Vermelho Filomena*. In: Morais J. O. Rochas industriais: pesquisa geológica, exploração, beneficiamento e impactos ambientais. Fortaleza-CE, 2003,

SILVA, F. A., *Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB. 2009

SILVA, F. A., LIRA, H. L., *Preparação e caracterização de membranas cerâmica de cordierita*. Cerâmica, São Paulo. v 52. n 324. p 276-282. 2006.

THÜMMLER, F; OBERACKER, R. *Introduction to Powder Metallurgy*, An. 1.ed. London: Maney Publishing, 1994.

THOMAS, P. W. *Denim Jeans -Fashion History*. 2011. Disponível em: [http://www.fashion-era.com/denim\\_jeans\\_and\\_casual\\_wear.htm](http://www.fashion-era.com/denim_jeans_and_casual_wear.htm). Acesso em: maio/2011

VIEIRA, C. M. F., HENRIQUES, D. N., PEITER, C.C., CARVALHO, E. A., MONTEIRO, S. N., *Substituição de areia quartzosa por gnaisse fino em massa cerâmica para telhas: teste em escala piloto*. In: 17<sup>o</sup> CBECIM. Foz do Iguaço, PN, 2006

ZAZO, J.A. et al. *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 65, p. 261-268, 2006.



## **SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

- Produzir outras composições variando o teor de resíduo de granito,
- Produzir membranas cerâmicas tubulares assimétricas por meio de deposição em barbotina,
- Testar as membranas com efluente de sulforblack também da indústria têxtil,

