

PRODUÇÃO DE MEMBRANA DE BAIXO CUSTO E SUA UTILIZAÇÃO NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Ana Beatriz de França Silva Araújo¹
Edilânia Silva do Carmo²
Leonardo Romero de Brito Silva³
Tellys Lins Almeida Barbosa⁴
Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁵

RESUMO

Este trabalho relata a preparação e caracterização de uma membrana cerâmica de baixo custo, além da avaliação desta membrana no processo de separação emulsão óleo/água. A membrana em forma de disco foi produzida a partir de uma argila esmectítica natural de Boa-Vista, Paraíba, Brasil. O método de preparação da membrana foi compactação uniaxial a seco e sinterização a 650°C. A argila bofe foi caracterizada por difração de raios X (DRX). A membrana foi caracterizada por DRX, porosidade e resistência mecânica. O desempenho da membrana foi avaliada por teste de separação emulsão óleo/água de um efluente sintético, utilizando um módulo de aço inox nas condições de concentração inicial da emulsão 78 mg/L, temperatura de 25 °C e pressão de 2,0 bar. Valores de rejeição superiores a 58 % do óleo foram obtidos em um fluxo permeado 17,02 L/m².h. O resultado do processo de separação emulsão óleo/água apresentou o valor final da concentração no permeado de 32,7 mg/L.

Palavras-chave: Membrana baixo custo, argila bofe, Separação emulsão óleo/água.

INTRODUÇÃO

Para controlar a contaminação da água potável, a tecnologia de membranas surgiu como nova e promissora devido às suas propriedades inerentes que são superiores às de várias outras tecnologias, incluindo adsorção, destilação e extração (MOHAMMAD et al., 2015). A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas contaminadas. Este processo é empregado nas indústrias para reduzir os níveis de

¹ Graduanda pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, biafranca1005@gmail.com

² Mestre pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, edilania.carmo@eq.ufcg.edu.br

³ Graduando pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, leoromero1998@gmail.com

⁴ Doutor pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, tellyslins@hotmail.com

⁵ Doutor pela Université de Poitiers, França, meiry.rodrigues@ufcg.edu.br

compostos nocivos ao ambiente dos efluentes (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005). Nos últimos anos, a disponibilidade da água tornou-se um grande desafio em todo o mundo. Devido ao rápido desenvolvimento da sociedade humana, a evolução demográfica e industrial resultou na redução dos recursos hídricos (LIM; SCHOENUNG, 2010; MADONI; ROMEO, 2006). Atividades humanas têm contaminado a água com enormes quantidades de pesticidas, minerais, drogas dentre outros (ZHAO et al., 2015). Como resultado de tudo isto, novas inovações e materiais estão sendo considerados para a purificação da água. Várias membranas produzidas a partir de materiais de baixo custo têm um enorme potencial para descontaminação e purificação água. Uma membrana é uma barreira seletiva para uma mistura complexa de certos tipos de partículas, moléculas e íons (RAHIMNEJAD et al., 2014). Vários tipos de membrana estão disponíveis comercialmente separando vários tamanhos de moléculas de partículas através de microfiltração, filtração convencional, nanofiltração, ultrafiltração e osmose reversa (MURTHY; CHAUDHARI, 2008).

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais–LABNOV) tem publicado uma série de trabalhos sobre a síntese de membranas inorgânicas com a finalidade de tratar diversos efluentes (BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2018; BARBOSA; DO CARMO; RODRIGUES, 2019; SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2020; DO CARMO et al., 2020). Este estudo é parte integrante desta linha de pesquisa.

Portanto, processos de baixo custo devem ser investigados para realizar a remoção de óleo, uma vez que se trata de uma prática acessível e sustentável. As argilas são uma possível fonte de materiais de baixo custo e com excelentes características adsorventes. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi preparar membrana cerâmica de baixo custo utilizando argila bofe. Essa membrana destina-se a ser usada para processo de separação emulsão óleo/água.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Preparação da Membrana cerâmica

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

A membranas cerâmica de baixo custo foi preparada utilizando a argila bofe e amido pela metodologia de compactação a seco uniaxial (VASANTH; UPPALURI; PUGAZHENTHI, 2011). Foram pesadas 14,25 gramas de argila bofe e 0,75 g de amido de milho industrializado, em seguida esses reagentes foram colocados em um moinho de bolas durante 1 hora para sua homogeneização. Após esse tempo, as bolas foram lavadas com água destilada para retirada dos materiais, que logo após foram secos em estufa inicialmente a 100 °C até total remoção da água. Em seguida, o sólido foi macerado e passado por uma peneira ABNT# 150. Foram pesadas 4,5 gramas desta argila e colocada em um molde de aço inoxidável onde foi prensada em uma prensa mecânica com 5 toneladas/2 min, dando origem a membrana cerâmica plana em forma de disco, com 22 mm de diâmetro e 4mm de espessura. Após as membranas prensadas, estas foram levadas a sinterização em forno mufla a 650 °C sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min durante 1 hora.

A Figura 1 apresenta um fluxograma, mostrando o processo de produção da membrana cerâmica de baixo custo.

Figura 1. Fluxograma do processo de produção de membrana cerâmica de baixo custo.

Processo de Manufatura - Membrana de Baixo Custo



Membranas de baixo custo a partir da Argila bofe

Caracterização

Difração de raios X

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

Porosidade

A porosidade foi determinada de acordo com os “Métodos padrão de teste do desempenho do sorvente de porosidade” (ASTM C 20 (2000)).

Resistência mecânica

Um ensaio de compressão diametral foi usado para avaliar a resistência à tração da membrana cerâmica de baixo custo. Uma dimensão de amostra de 22 mm x 4 mm (diâmetro x espessura) foi usada para garantir que as amostras foram testadas em condições de tensão plana.

Preparação da emulsão óleo/água

As emulsões com concentrações de 30 e 100 mg/L foram preparadas com água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SJ SAE 40 por 17000 rpm/20 minutos de agitação.

Determinação das concentrações de óleo e graxa

O método do clorofórmio (MOTA; RODRIGUES; MACHADO, 2014) foi utilizado para análise de determinação da concentração de óleo da emulsão e para as análises de óleo residual do permeado.

Avaliação da membrana cerâmica de baixo custo no processo de separação emulsão óleo/água

A membrana foi avaliada no processo de separação óleo/água utilizando as seguintes condições: Concentração inicial de emulsão óleo/água 78 mg/L, Temperatura 25°C e pressão de 2,0 bar.

O processo foi avaliado durante um período de 80 minutos.

A determinação dos fluxos e o coeficiente de rejeição foram obtidos através das Equação 1 e 2, respectivamente:

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

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que J é o fluxo do líquido (L/m².h); V é o volume do permeado (L); A é a área da membrana (m²) e Δt é o tempo de permeação (horas); C_i é a concentração de óleo na alimentação (mg/L); C é a concentração de óleo no permeado (mg/L).

REFERENCIAL TEÓRICO

Nas últimas décadas, a membrana cerâmica teve um rápido progresso no tratamento de águas residuais industriais devido às suas propriedades vantajosas em relação à membrana polimérica convencional. As características benéficas das membranas cerâmicas incluem resistência à incrustação, alta permeabilidade, boa capacidade de recuperação, estabilidade química e vida útil longa, que encontraram aplicações com as recentes inovações nos métodos de fabricação e na nanotecnologia. Portanto, as membranas cerâmicas são uma grande promessa para possíveis aplicações no tratamento de água (SAMAEI et al., 2018).

Os processos de separação por membrana tornaram-se conhecidos devido à sua simplicidade e à sua elevada eficiência de separação seletiva (MULDER, 1997).

As membranas cerâmicas estão cada vez mais usadas em muitos setores econômicos devido às suas vantagens, tais como melhor estabilidade química e térmica, resistência mecânica, vida longa e pouco impacto da poluição no meio ambiente (ELOMARI et al., 2016).

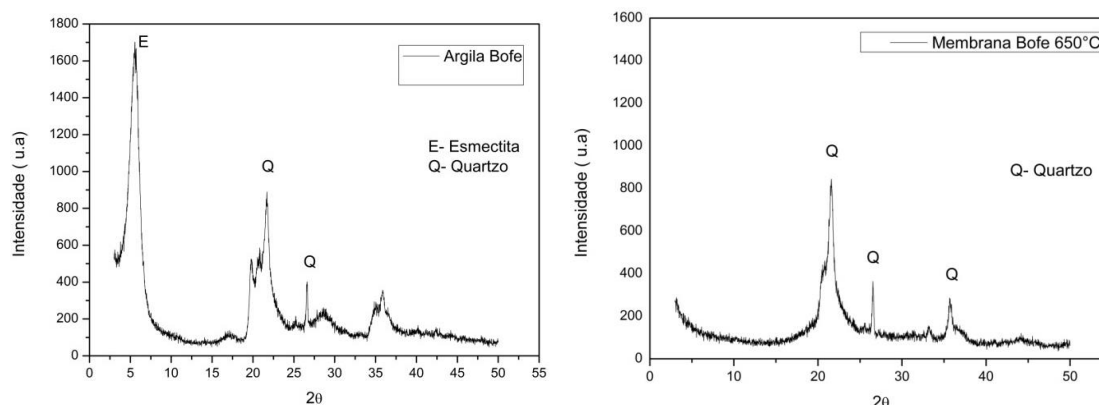
A necessidade da utilização de materiais de baixo custo com ótimos desempenhos fez com que fossem realizados cada vez mais estudos como objetivo de selecionar matérias-primas de qualidade e adequadas para a utilização necessária. Tendo em vista, a crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separação óleo/água cada vez mais eficazes, as indústrias também passaram a buscar por alternativas economicamente viáveis, eficientes e sustentáveis, para o descarte adequado de seus efluentes que é rigorosamente controlado pelas Legislações Ambientais vigentes, devido ao forte impacto que causam ao meio ambiente (ANP).

A pesquisa é baseada no desenvolvimento de projetos de baixo custo. Membranas de materiais naturais, como argilas, que são abundantes e que necessitam de uma temperatura de sinterização mais baixa em comparação com os materiais de óxido de metal (alumina, sílica, zircônia, etc.) e têm alto desempenho de fluxo tratar grandes volumes de efluentes líquidos (BOUZAZI et al., 2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o resultado da difração de raios X da membrana cerâmica bofe sinterizada a 650 °C.

Figura 2 – (a) Difratoograma da argila bofe; (b) difratogramas da membrana cerâmica bofe sinterizada a 650 °C.



O difratograma de raios X da argila bofe (Figura 2a), apresentou os picos característicos de uma argila esmectita (pico correspondente à distância interplanar d_{001} de 17,5 Å), tendo como principais argilominerais a própria esmectita e ainda o quartzo (GOMES, 1988; SOUZA SANTOS, 1992).

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

Conforme apresentado na Figura 2 (b), o pico equivalente à argila a esmectita mineral é destruída. Este resultado indica uma quebra parcial da estrutura cristalina (REZENDE; PINTO, 2016). Na ciência do solo, o comportamento de expansão e colapso resultante do processo de hidratação e desidratação é o mecanismo subjacente de vários problemas. Esse comportamento está relacionado ao efeito de retração, que pode gerar caminhos preferenciais adicionais para a transferência de água / contaminante (FERRAGE, 2016). Normalmente, existem três formas de água nas camadas intermediárias de esmectita, incluindo água adsorvida, água hidratada e água de constituição (MERCURIO; SARKAR; LANGELLA, 2018)

Os resultados de porosidade e resistência mecânica da membrana cerâmica de baixo custo são apresentados na Tabela 1. Os resultados de resistência à tração da membrana cerâmica de baixo custo foi de 3,6 MPa e foi sinterizada a uma temperatura de 650 °C e porosidade de 39,80 %. Uma comparação entre os parâmetros de porosidade e resistência mecânica neste trabalho e os melhores daqueles relatados na literatura (Tabela 1) mostra que, o efeito da adição de amido ou qualquer outro agente de porosidade nas propriedades das membranas cerâmicas está geralmente ligado à temperatura de sinterização.

Tabela 1 – Comparação entre a porosidade e a resistência mecânica de membranas cerâmicas preparada neste laboratório e os melhores dos relatados na literatura.

membrana	Tsint. (°C)	Porosity (%)	Mechanical strength (MPa)	Ref.
Argila bofe + amido (5 %)	650	39,8	3,6	Este estudo
Argila bofe + amido (5 %)	950	60.0	13,87	Do Carmo, E.S et al., 2019
Argila + amido (10 %)	950	35.8	14.0	Barredo-Damas et al., 2010
alpha-alumina	1200	33.7	9.4	Barbosa, et al., 2018.

Avaliação do desempenho da membrana cerâmica bofe sinterizada a 650 °C no tratamento de efluente sintético contendo emulsão óleo/água

Os resultados obtidos para o processo de separação emulsão óleo/água estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Desempenho da membranas cerâmicas de baixo custo aplicada ao processo de separação emulsão óleo/água.

Material	Argila bofe	zeolítico (MCM-22/ α -alumina)
Características da Membrana	compactação uniaxial a seco sinterizada 650 °C disk	Dip coating: 150 °C, 10 dias
Parâmetros operacionais	Óleo lubrificante $C_0 = 78$ mg/L P (bar): 2,0 T=25 °C	Óleo lubrificante $C_0 = 100$ mg/L P (bar): 2,0 T=25 °C
Fluxo (L/m ² .h)	26	696
Rejeição (%)	58,0	96,8
Referências	Este estudo	BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2019

A partir da Tabela 2, verifica-se que os valores obtidos para fluxo e rejeição foram 26 L/m².h e 58 % de rejeição. Ao comparar estes resultados com os valores da literatura, constata-se que estes valores são inferiores para a membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina). Estas diferenças podem ser atribuídas a diversos fatores, tais como, material de partida para preparação da membrana e a metodologia. No caso deste estudo específico, o material de partida foi material argiloso (argila bofe) utilizando o método de compactação uniaxial a seco sinterizada a 650 °C na forma de disco. No caso da literatura, o material de partida foi uma zeólita MCM-22 recobrimo o suporte de alumina pelo método de dip-coating, utilizando uma autoclave de aço inoxidável a 150 °C durante 10 dias. Portanto, trata-se de dois materiais completamente diferentes com estruturas distintas e, conseqüentemente propriedades distintas (porosidade, resistência mecânica). Portanto, é perfeitamente justificado os desempenhos das duas membranas serem diferentes, conforme foi evidenciado pelos resultados apresentados na Tabela 2.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que foi possível obter a membrana de baixo custo preparada a partir de argila bofe e amido sinterizada a 650 °C. Analisando os resultados é possível concluir que se pode remover óleo lubrificante utilizando a membrana de baixo custo preparada. No entanto, são necessárias investigações mais aprofundadas sobre a preparação da membrana, bem como sobre o processo para que os resultados se enquadrem dentro dos padrões exigidos pela Resolução no 392 do CONAMA que é de até 20 mg/L óleos minerais.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. <http://www.anp.gov.br> (Acessado em 08 maio 2021).

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 14–24, 2005.

BARBOSA, M. E.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento de Efluentes Textéis Utilizando o Processo de Separação por Membrana Cerâmica de Baixo Custo, II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências – II CONAPESC, Campina Grande, Paraíba, 2018.

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

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Influence of the methodology on the formation of zeolite membranes MCM-22 for the oil/water emulsion separation. **Cerâmica**, v. 65, p. 531-540, 2019.

BOUAZIZI, A., et al. Removal of dyes by a new nano-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on low-cost support prepared from natural Moroccan bentonite. **Appl. Clay Sci.** v. 149, p. 127–135, 2017.

CAGLAR, B. et al. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 242–248, 2009.

DO CARMO, E. S.; SILVA, L. R. B.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização de membrana Low-Cost utilizando argila chocolate B. Cap. 10, p. 79-88, 2020, Editora Poisson, Belo Horizonte.

ELOMARI, H. et al. Elaboration and characterization of flat membrane supports from Moroccan clays, application for the Treatment Wastewater. **Desalin Water Treat.** v. 57, p. 20298-20306, 2016.

FERRAGE, E. Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives. **Clays Clay Miner**, v. 64, p. 346-71, 2016.

- GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457p., 1988.
- LIM, S. R.; SCHOENUNG, J. M. Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 251–259, 2010.
- MADONI, P.; ROMEO, M. G. Acute toxicity of heavy metals towards freshwater ciliated protists. **Environmental Pollution**, v. 141, n. 1, p. 1–7, 2006.
- Mercurio M, Sarkar B, Langella A. **Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials. Environmental and Pharmaceutical Applications**. 1st edition, Elsevier, 2018.
- MOHAMMAD, A. W. et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.
- MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. Oil-water separation process with organoclays: A comparative analysis. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 237–245, 2014.
- MULDER, J. **Basic Principles of Membrane Technology**, Springer, 1997.
- MURTHY, Z. V. P.; CHAUDHARI, L. B. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 70–77, 2008.
- RAHIMNEJAD, M. et al. A review on the role of proton exchange membrane on the performance of microbial fuel cell. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 25, n. 12, p. 1426–1432, 2014.
- REZENDE M.J.; PINTO A.C. Esterification of fatty acids using acidactivated Brazilian smectite natural clay as a catalyst. **Renewable Energy**, v. 92, p.171-7, 2016.
- SAMAEI, S. M., GATO-TRINIDAD, S. ALTAEE, A. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review, **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 198-200, 2018.
- SILVA, F. M. N.; ARAÚJO, R. N.; BARBOSA, A. S.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização de membrana inorgânica com propriedades para remoção de corante amarelo reativo BF – 3R, II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências – II CONAPESC, Campina Grande, Paraíba, 2017.
- SILVA, F. M. N.; ARAÚJO, R. N.; BARBOSA, A. S.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização de membrana inorgânica com propriedades para remoção de corante amarelo reativo BF – 3R. Cap. 10, p. 93-103, 2020, Editora Poisson, Belo Horizonte.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1, 2ª Ed., Ed. Edgard Blucher, 1992
- VASANTH, D.; UPPALURI, R.; PUGAZHENTHI, G. Influence of sintering temperature on the properties of porous ceramic support prepared by uniaxial dry compaction method using low-cost raw materials for membrane applications. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 8, p. 1241–1249, 2011.
- ZHAO, L. B. et al. Modification of polysulfone hollow fiber ultrafiltration membranes using hyperbranched polyesters with different molecular weights. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, n. 10, p. 1302–1302, 2015.