



## Preparação de membrana cerâmica tubular para o tratamento de águas e efluentes

**Renata de C. T. Bertotto<sup>1</sup>, Alan Ambrosi<sup>1</sup>, Mirella Virginie<sup>2</sup>, Andrei Khodakov<sup>2</sup>, Liliane D. Pollo<sup>1</sup>, Nilson R. Marcílio<sup>1</sup>, Isabel C. Tessaro<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Laboratório de desenvolvimento e tecnologia de embalagens e membranas (LATEM), Departamento de Engenharia Química – UFRGS (renata.teles@ufrgs.br)

<sup>2</sup> Université Lille 1, Sciences & Technologies, Unité de catalyse et chimie du solide (UMR 8181 CNRS)

### Resumo

A busca por novas tecnologias para o tratamento de águas e efluentes tem sido constante, e os processos de separação por membranas são alternativas de interesse. Neste trabalho foi preparada uma membrana cerâmica tubular de alumina CT3000SG e zeólita comercial ZSM-5 pela técnica de *centrifugal casting*, para aplicação no tratamento de águas e efluentes. A membrana cerâmica obtida foi caracterizada quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura, porosidade aparente pelo método de Archimedes, permeabilidade hidráulica e retenção para o corante violeta de metila e PEG20000. Os resultados mostraram que a membrana apresenta uma morfologia simétrica e porosa, devido à alta temperatura utilizada no processo de calcinação. A permeabilidade hidráulica foi igual a  $26 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , a porosidade aparente de 30,7%, a retenção ao corante violeta de metila foi de 37% e a retenção ao PEG20000 foi de 4,6%.

Palavras-chave: *Centrifugal casting*. Alumina. Zeólita ZSM-5.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

## Preparation of tubular ceramic membrane for water and wastewater treatment

### Abstract

*The search for new technologies for the treatment of water and wastewater is constant, and the membrane separation processes are interesting alternatives. In this context, a tubular ceramic membrane of alumina CT3000SG and commercial zeolite ZSM-5 was prepared by centrifugal casting technique for the treatment of waters and wastewater. The ceramic membrane obtained was characterized by scanning electron microscopy, apparent porosity by the Archimedes method, hydraulic permeability and retention for methyl violet dye and PEG20000. The results showed that the membrane presents a symmetrical and porous morphology due to the high calcination temperature used in the process. The hydraulic permeability was equal to  $26.1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , the apparent porosity of 30.7%, the retention to the methyl violet dye was 37% and the retention to PEG20000 was of 4.6%.*

*Key words: Centrifugal casting. Alumina. Zeolite ZSM-5.*

*Theme Area: Environmental Technologies*



## 1 Introdução

Os estudos de novas tecnologias para o tratamento de águas e efluentes encontram-se em um momento de ascensão. Associado a esses estudos estão o desenvolvimento de técnicas e de equipamentos analíticos com capacidade de detectar concentrações cada vez menores de poluentes e uma legislação mais restritiva. Aliado a isso, o desenvolvimento de processos que utilizam recursos renováveis e com características menos poluentes é desejável do ponto de vista ambiental para garantir a sustentabilidade.

Os processos com membranas como a osmose inversa (OI), a nanofiltração (NF), a ultrafiltração (UF) e a microfiltração (MF) têm se mostrados efetivos na remoção de partículas e materiais orgânicos das águas residuais em diversos processos, tendo diversas vantagens sobre as técnicas convencionais de tratamento (CHEN et al., 2015; WOO et al., 2015; ZHAO et al., 2015).

Os materiais poliméricos são os mais empregados na fabricação de membranas. No entanto, diversas pesquisas estão sendo realizadas referentes ao desenvolvimento de membranas utilizando materiais inorgânicos (óxidos metálicos). A utilização de membranas inorgânicas apresenta algumas vantagens frente as poliméricas, como limpeza química no local e operação em altas temperaturas. Além disso, não são suscetíveis ao ataque por bactérias, responsáveis pela degradação biológica da maioria das membranas poliméricas (GOH; ISMAIL, 2017).

O óxido de alumínio ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um dos óxidos mais empregados na produção de membranas devido as suas propriedades e elevada disponibilidade. Entre as técnicas de preparação de membranas cerâmicas estão a extrusão mais difundida e estudada por diversos grupos de pesquisa (ACHIOU et al., 2017; GARMSIRI et al., 2017; OUN et al., 2017; VINOTH KUMAR; KUMAR GHOSHAL; PUGAZHENTHI, 2015), e o *centrifugal casting*, método que permite obter um espalhamento mais homogêneo e empacotado das partículas de alumina. Na técnica de *centrifugal casting* um molde cilíndrico é girado em torno de seu próprio eixo central, resultando na formação de um tubo cerâmico, que após ser liberado e tratado adequadamente resulta em uma estrutura tubular firme e homogênea (MAARTEN BIESHEUVEL; NIJMEIJER; VERWEIJ, 1998).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo preparar uma membrana cerâmica tubular à base de alumina e zeólita comercial ZSM-5 utilizando a técnica *centrifugal casting*, para aplicação no tratamento de águas e efluentes (MAARTEN BIESHEUVEL; NIJMEIJER; VERWEIJ, 1998). Além disso, a membrana cerâmica obtida foi caracterizada com relação aos seguintes parâmetros: morfologia, permeabilidade hidráulica, porosidade aparente e retenção.

## 2 Metodologia

### 2.1 Preparação das membranas

Alumina CT3000SG da Almatiss (>99% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zeólita comercial ZSM-5 (CBV 2314) da Zeolyst e água destilada foram utilizadas para preparar as membranas.

A dispersão foi preparada na proporção de 40% (m/m) de CT3000SG, 10% (m/m) de ZSM-5 e 50% (m/m) de água destilada. A suspensão foi vertida em tubos de aço inoxidável com comprimento de 170 mm e diâmetro interno de 10 mm. Os moldes foram submetidos a uma rotação de 4000 rpm durante 16 minutos.

Os tubos cerâmicos foram secos em temperatura ambiente durante 48 horas e em seguida removidos dos moldes. A calcinação foi realizada utilizando as seguintes condições de rampa: taxa de aquecimento de 1 °C/min da temperatura ambiente até 100 °C durante 60 minutos, em seguida 5 °C/min até 1100 °C durante 60 minutos e finalmente 5 °C/min até 1500 °C durante 180 minutos.



## 2.2 Caracterização da $Al_2O_3$

### 2.2.1 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas da alumina comercial CT3000SG foi avaliada por análise granulométrica.

### 2.2.2 Difração de raios-X

A fase predominante da alumina comercial CT3000SG foi identificada por difração de raios-X.

## 2.3 Caracterização das membranas

### 2.3.1 Morfologia

A morfologia da seção transversal da membrana cerâmica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (20 kV, recobrimento com ouro).

### 2.3.2 Porosidade e densidade aparente

A porosidade aparente da membrana cerâmica foi determinada pelo método de Archimedes (imersão) utilizando água destilada, baseada na norma ASTM C373.

### 2.3.3 Desempenho

Para a caracterização da membrana cerâmica com relação ao desempenho na permeação, foram realizados ensaios de compactação, permeabilidade hidráulica e ensaios de retenção ao corante violeta de metila ( $Synth - 393 \text{ g mol}^{-1}$ ) e retenção ao PEG20000 (Merck – 20 kDa). Na Tabela 1 são mostradas as concentrações e a pressão de operação do sistema utilizada para cada solução testada.

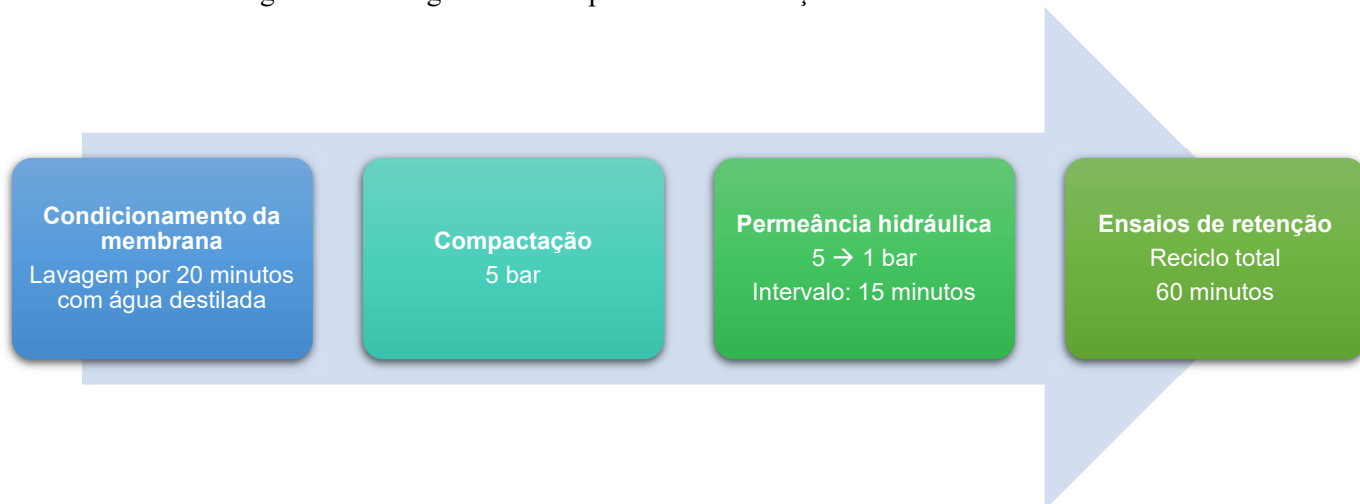
Tabela 1 – Reagentes e parâmetros utilizados nos ensaios de retenção.

Reagente	Concentração	Pressão de operação (bar) - tempo (min)	Técnica para análise da retenção
Violeta de metila	50 mg L <sup>-1</sup> – 50 ppm	5 – 60	UV – visível
PEG20000	0,5g L <sup>-1</sup> – 500 ppm	2 – 60	Carbono orgânico total (TOC)

Os ensaios de retenção foram realizados com o objetivo de caracterizar o tipo de membrana cerâmica obtida neste trabalho. Todos os parâmetros utilizados para a caracterização da membrana cerâmica são detalhados na

Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma das etapas de caracterização da membrana cerâmica.



\*Temperatura de operação: 24 °C e vazão de escoamento 200LPH



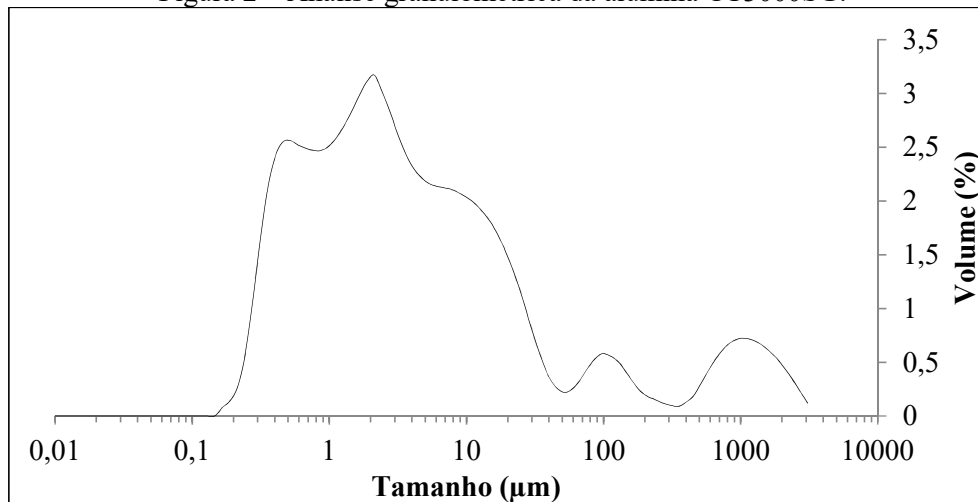
### 3 Resultados e Discussão

#### 3.1 Caracterização da $Al_2O_3$

##### 3.1.1 Análise granulométrica

A Figura 2 mostra o resultado obtido para a caracterização da distribuição do tamanho de partículas da alumina CT3000SG. O D50 encontrado para a amostra foi de 3,20  $\mu m$ . De acordo com as especificações técnicas do fornecedor, a faixa de tamanho de partículas deveria estar entre 0,3 e 0,6  $\mu m$ . Esta variação encontrada pode influenciar no processo de produção e calcinação dos tubos cerâmicos.

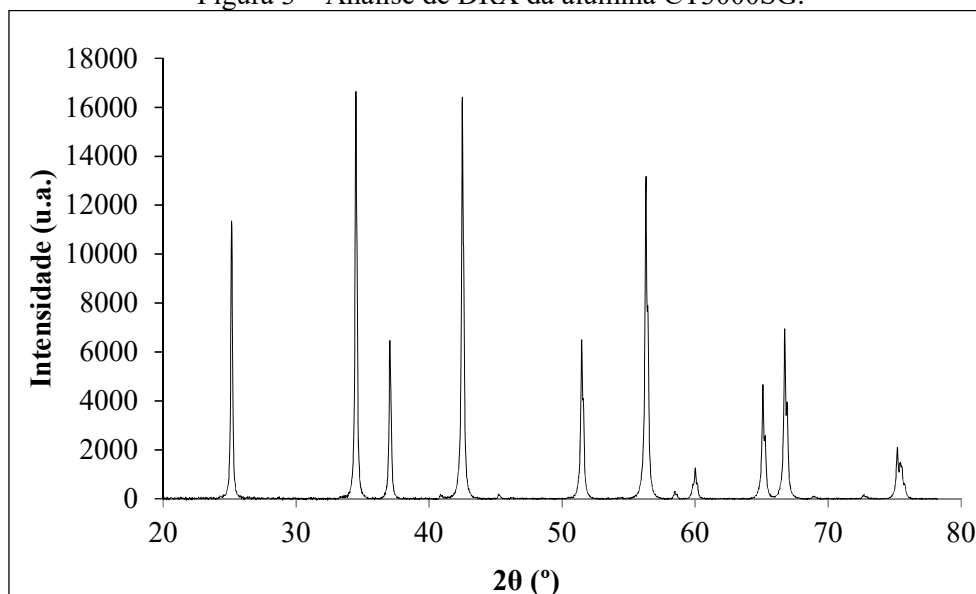
Figura 2 – Análise granulométrica da alumina CT3000SG.



##### 3.1.2 Difração de raios-X

Na Figura 3 é apresentado o resultado para a análise de difração de raios-X da alumina CT3000SG. De acordo com o difratograma obtido é possível constatar que a alumina apresenta-se em sua fase alfa, uma das mais estáveis e com grandes possibilidades de aplicações, devido as suas boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014).

Figura 3 – Análise de DRX da alumina CT3000SG.



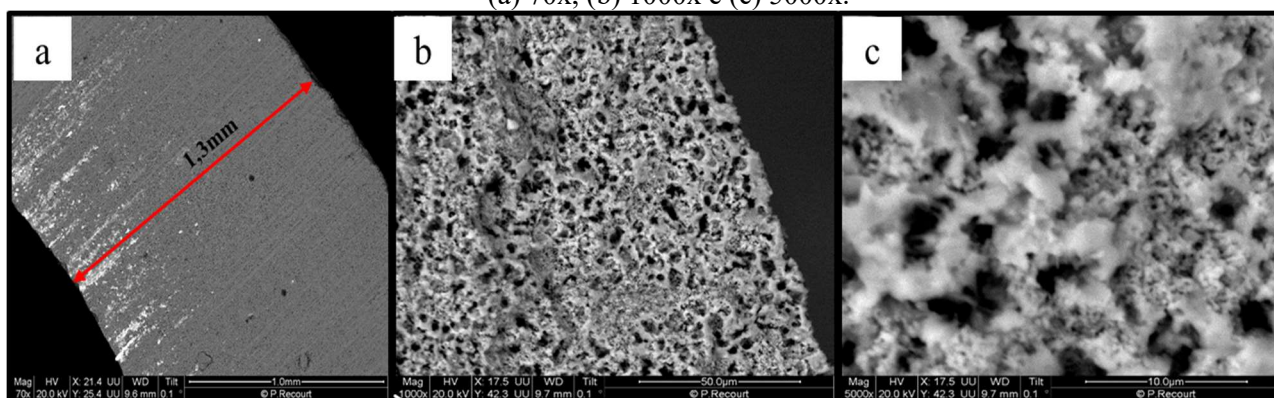


### 3.2 Caracterização das membranas

#### 3.2.1 Morfologia

Na Figura 4 estão apresentadas as micrografias da seção transversal da membrana obtida no processo de *centrifugal casting*. Na Figura 4a é possível verificar que a espessura da membrana é aproximadamente 1,3 mm, enquanto que nas Figuras 4b e 4c verifica-se que a membrana apresenta estrutura simétrica e porosa. A elevada porosidade, provavelmente, ocorreu devido à degradação da estrutura zeolítica presente na composição da membrana durante a etapa de calcinação em uma temperatura muito elevada (1500 °C).

Figura 4 – Micrografias da seção transversal da membrana cerâmica tubular com ampliação de (a) 70x, (b) 1000x e (c) 5000x.



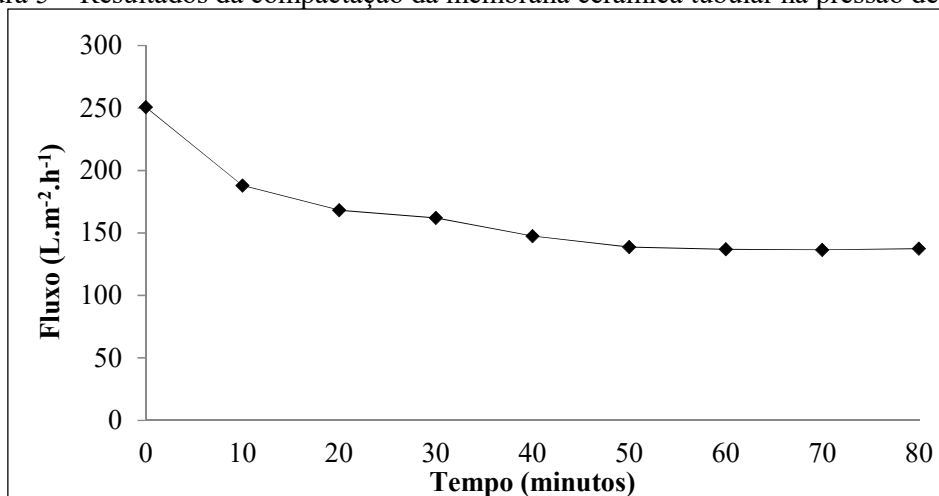
#### 3.2.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente para a membrana cerâmica tubular foi de 30,7%, calculada através do método de Archimedes. Os resultados obtidos para a porosidade aparente corroboram com as micrografias da seção transversal das membranas, que apresentaram uma estrutura simétrica e com elevada porosidade.

#### 3.2.3 Compactação e permeabilidade hidráulica

Na Figura 5 está apresentado o resultado da compactação da membrana cerâmica tubular. Observa-se uma queda de fluxo de permeado igual a 45% em aproximadamente 60 minutos de operação com pressão de 5 bar, estabilizando em cerca de 140 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>.

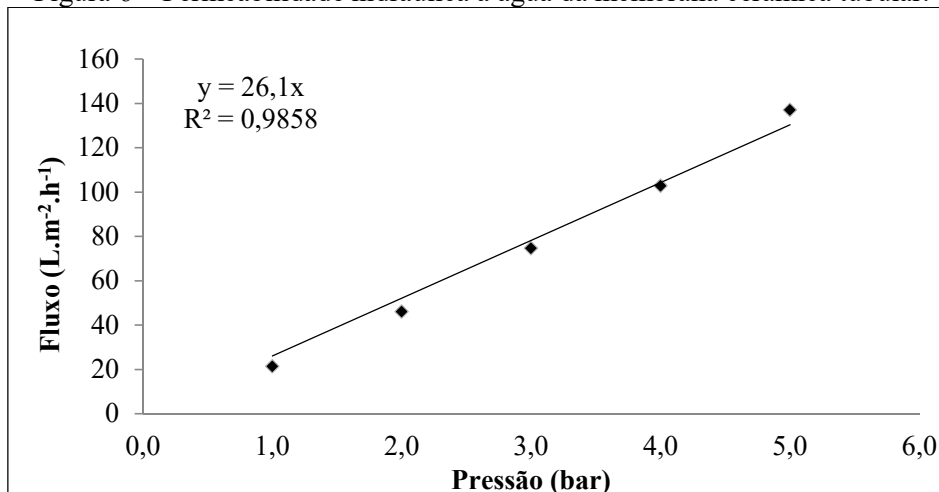
Figura 5 – Resultados da compactação da membrana cerâmica tubular na pressão de 5 bar.





Na Figura 6 está apresentada a dependência do fluxo permeado de água pura com a pressão aplicada. A partir da inclinação da reta, obtém-se a permeabilidade hidráulica da membrana, igual a  $26 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ .

Figura 6 – Permeabilidade hidráulica à água da membrana cerâmica tubular.



#### 3.2.4 Retenção

Os resultados para os experimentos de retenção observada do corante violeta de metila e do PEG20000 na membrana cerâmica são apresentados na Tabela 2.

A retenção observada de PEG20000 e do corante violeta de metila foi igual a 4,3% e 37%, respectivamente. A maior rejeição para o corante pode estar relacionada a uma interação que ocorreu entre o corante violeta de metila e a zeólita presente na composição da membrana cerâmica. Diversas pesquisas estudaram a aplicação de zeólitas para a remoção de corantes pelo processo de adsorção de efluentes têxteis (FERREIRA, 2015).

Tabela 2 – Resultados dos ensaios de retenção da membrana cerâmica tubular.

Reagente	Retenção observada (%)
Violeta de metila	37
PEG20000	4,3

## 4 Conclusão

Neste trabalho foram preparadas membranas cerâmicas tubulares a partir da alumina CT3000SG e da zeólita comercial ZSM-5 pela técnica *centrifugal casting*. Os resultados obtidos na caracterização da membrana mostraram uma estrutura porosa e simétrica, não apresentando retenção satisfatória para aplicação direta em tratamento de águas e efluentes. No entanto, as características da membrana podem ser otimizadas utilizando diferentes concentrações e composições da mistura cerâmica, além de diferentes temperaturas de calcinação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Almatris pela doação da alumina, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e a Université Lille 1.





## Referências

ACHIOU, B. et al. Manufacturing of tubular ceramic microfiltration membrane based on natural pozzolan for pretreatment of seawater desalination. **Desalination**, v. 419, n. April, p. 181–187, 2017.

CHEN, S. et al. A pilot-scale coupling catalytic ozonation–membrane filtration system for recirculating aquaculture wastewater treatment. **Desalination**, v. 363, p. 37–43, 2015.

FERREIRA, P. C. **Remoção de corantes de efluente textil por zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante e avaliação dos efeitos tóxicos**. Doutorado, São Paulo: IPEN - AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2015.

GARMSIRI, E. et al. Chemical cleaning of mullite ceramic microfiltration membranes which are fouled during oily wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, n. July, p. 81–95, 2017.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, n. April, p. 0–1, 2017.

MAARTEN BIESHEUVEL, P.; NIJMEIJER, A.; VERWEIJ, H. Theory of batchwise centrifugal casting. **AIChE Journal**, v. 44, n. 8, p. 1914–1922, 1998.

OUN, A. et al. Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 126–133, 2017.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 108–116, 2014.

VINOTH KUMAR, R.; KUMAR GHOSHAL, A.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 92–102, 2015.

WOO, Y. C. et al. Characteristics of membrane fouling by consecutive chemical cleaning in pressurized ultrafiltration as pre-treatment of seawater desalination. **Desalination**, v. 369, p. 51–61, 2015.

ZHAO, F.-B. et al. Transportation characteristics of bisphenol A on ultrafiltration membrane with low molecule weight cut-off. **Desalination**, v. 362, p. 18–25, 2015.