



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL

CAMPUS ERECHIM

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

CLARISSA FERREIRA PIN

**MEMBRANAS CERÂMICAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE BAGAÇO
DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES**

ERECHIM

2023

CLARISSA FERREIRA PIN

**MEMBRANAS CERÂMICAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE BAGAÇO
DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Orientador(a): Prof(a). Dr^a. Gean Delise Leal Pasquali
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf

ERECHIM

2023

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Pin, Clarissa Ferreira
MEMBRANAS CERÂMICAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS
DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO
DE EFLUENTES / Clarissa Ferreira Pin. -- 2023.
68 f.:il.

Orientadora: Dra Gean Delise Leal Pasquali
Co-orientador: Dr Eduardo Pavan Korf
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia Ambiental, Erechim,RS, 2023.

1. subproduto agroindustrial; caracterização;
separação por membranas; efluentes reais. I. Pasquali,
Gean Delise Leal, orient. II. Korf, Eduardo Pavan,
co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul.
IV. Título.

CLARISSA FERREIRA PIN

**MEMBRANA CERÂMICA SINTETIZADA A PARTIR DE CINZAS DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 27/11/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Gean Delise Leal Pasquali – UFFS
Orientadora

Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf – UFFS
Coorientador

Prof.^a Dr.^a Adriana Dervanoski – UFFS
Avaliador

Prof. Dr. Rogerio Dal Lago – URI
Avaliador

Dedico este trabalho aos meus avós
que sempre enxergaram o melhor de mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que certamente me deu forças em momentos que eu achei que não seria mais possível prosseguir.

Em segundo a minha família que mesmo à quilômetros de distância, sempre estiveram do meu lado sendo meu alicerce e me apoiando de diferentes formas.

Agradeço ao meu namorado por ter compreendido todos os feriados e finais de semanas dedicados a este trabalho, além de ter me ajudado muito no que podia em meio a tantas adversidades.

Ademais, meu sincero muito obrigada aos bolsistas do projeto, aos técnicos de laboratório da UFFS e da URI, as empresas que me disponibilizaram os efluentes e os materiais necessários para o desenvolvimento deste trabalho, e as todos que acreditaram nisso.

A minha orientadora prof^ª Dr^ª Gean Delise e meu coorientador prof Dr Eduardo Korf, que cada um da sua forma, foram solícitos, pacientes e mantiveram-se otimistas mesmo em situações e imprevistos que dificultaram esse processo.

Aos professores avaliadores pelas contribuições, aos companheiros de curso pelas conversas, desabafos e momentos que tornaram a caminhada leve e divertida.

Aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia ambiental, pela oportunidade, atenção e dedicação para desenvolver não somente mestres, mas seres socialmente conscientes e críticos pela busca de um futuro sustentável e de qualidade para todos.

“Como você pode olhar para uma tela em branco e ver uma obra de arte? Ou sentar em silêncio e ouvir uma música jamais composta? Ou olhar para um planeta vermelho e ver um laboratório sobre rodas? Enquanto alguns os veem como loucos, nós vemos gênios. Porque as pessoas que são loucas o suficiente para achar que podem mudar o mundo, são as que de fato, mudam.” (JOBS, 1997).

RESUMO

O consumo desenfreado de recursos naturais e a alta produção de resíduos tem gerado um impacto negativo ao meio ambiente, de forma a criar uma demanda crescente por alternativas para minimizar os seus efeitos. Uma das soluções para essa problemática, se encontra na utilização de resíduos para fabricar novos materiais, sendo este um meio de fomentar a economia circular e a sustentabilidade. Dentro deste contexto, o presente trabalho buscou desenvolver uma membrana cerâmica de microfiltração utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e caulim como precursores, para fins de aplicação no pré-tratamento de efluentes reais. Deste modo, este estudo foi dividido em duas etapas, a primeira corresponde ao desenvolvimento da membrana cerâmica e a segunda a realização dos ensaios de filtração para avaliar a eficiência do processo de microfiltração. Inicialmente a cinza e o caulim foram submetidos a ensaios de caracterização física e química, de modo a avaliar a viabilidade do uso dos mesmos na produção do material cerâmico. Em seguida foram desenvolvidas as membranas, utilizando como base duas formulações de proporções diferentes, contendo 40% e 60% de CBCA na massa total da membrana. Foi adicionado 0,05% de silicato de sódio como agente defloculante, e prosseguiu-se com a mistura por via úmida sob agitação de 250 rpm durante 1h. Para obtenção da membrana, os corpos de prova foram submetidos a compactação uniaxial a 27 MPa em prensa elétrica com posterior sinterização em forno mufla na temperatura de 1200 °C por 1 hora. As membranas resultantes foram caracterizadas quanto a retração linear, perda ao fogo, absorção de água, porosidade aparente, DRX, FTIR, BJH, BIT e BET. A fim de avaliar a estrutura morfológica das amostras, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de ensaios de porosimetria por intrusão a mercúrio para verificar o tamanho médio dos poros e densidade real das membranas. A segunda etapa se decorreu com as coletas de efluentes brutos reais da indústria têxtil, de biodiesel e da metalúrgica, cedidos por indústrias localizadas na região do alto Uruguai no Rio Grande do Sul. Os efluentes foram então caracterizados antes e depois da filtração para determinar a eficiência do processo, com parâmetros de pH, turbidez, cor, sólidos totais, dissolvidos e fixos, e demanda química de oxigênio (DQO). O uso dos precursores CBCA e caulim possibilitou a produção de uma membranas cerâmicas porosas adequadas para o processo de microfiltração, a membrana com menor quantidade de CBCA em sua composição apresentou melhores resultados para a remoção dos parâmetros físico químicos avaliados.

Palavras-chave: membrana de baixo custo; cinza de bagaço de cana-de-açúcar; microfiltração efluentes industriais.

ABSTRACT

The unbridled consumption of natural resources and the high production of waste has had a negative impact on the environment, creating a growing demand for alternatives to minimize its effects. One of the solutions to this problem is to use waste to manufacture new materials, which is a way of promoting the circular economy and sustainability. Within this context, this study sought to develop a ceramic microfiltration membrane using sugarcane bagasse ash (CBCA) and kaolin as precursors, for application in the pre-treatment of real effluents. This study was divided into two stages, the first corresponding to the development of the ceramic membrane and the second to carrying out filtration tests to assess the efficiency of the microfiltration process. Initially, the ash and kaolin were subjected to physical and chemical characterization tests in order to assess the feasibility of using them in the production of ceramic material. The membranes were then developed using two formulations with different proportions, containing 40% and 60% CBCA of the total mass of the membrane. 0.05% sodium silicate was added as a deflocculating agent and the mixture was wet-mixed under stirring at 250 rpm for 1 hour. To obtain the membrane, the specimens were subjected to uniaxial compaction at 27 MPa in an electric press and then sintered in a muffle furnace at 1200 °C for 1 hour. The resulting membranes were characterized in terms of linear shrinkage, loss on ignition, water absorption, apparent porosity, XRD, FTIR, BJH, BIT and BET. In order to assess the morphological structure of the samples, scanning electron microscopy (SEM) analysis was carried out, as well as mercury intrusion porosimetry tests to verify the average pore size and actual density of the membranes. The second stage involved collecting real raw effluents from the textile, biodiesel and metallurgical industries, provided by industries located in the Upper Uruguay region of Rio Grande do Sul. The effluents were then characterized before and after filtration to determine the efficiency of the process, with parameters of pH, turbidity, color, total, dissolved and fixed solids, and chemical oxygen demand. The use of CBCA and kaolin precursors made it possible to produce porous ceramic membranes suitable for the microfiltration process. The membrane with the lowest amount of CBCA in its composition showed the best results for removing the physical and chemical parameters evaluated.

Keywords: low-cost membrane; sugar cane bagasse ash; microfiltration

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	9
1.1 Objetivo geral	11
1.2 Objetivos específicos	11
3 ARTIGO I	13
3.1 INTRODUÇÃO	14
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	16
3.2.1 Membrana cerâmica	16
3.2.2 Caracterização dos materiais precursores	16
3.2.3 Formulação da membrana	16
3.2.4 Caracterização da membrana	18
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.3.1 Caracterização da membrana cerâmica	20
3.4 CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
4 ARTIGO II	36
4.1 INTRODUÇÃO	37
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.2.1 Sistema de filtração	39
4.2.2 Análises físico-químicas	39
4.2.3 Modelagem matemática do sistema de filtração	39
4.2.4 Porosimetria	43
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.3.1 Sistema de filtração dos efluentes brutos	43
4.3.2 Modelagem matemática	50
4.4 CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

INTRODUÇÃO

Em um contexto global, a sociedade enfrenta uma crise ambiental que está diretamente associada ao retrato contemporâneo da economia mundial, aos hábitos de consumo e a forma de produção massiva, que impacta negativamente o meio ambiente e o aquecimento do planeta. A partir da Revolução Industrial iniciou-se um acúmulo progressivo de resíduos sólidos, o que resultou na necessidade da busca por meios de se reduzir o desperdício, bem como agregar valor a subprodutos da indústria e assim minimizar os problemas ambientais relacionados ao descarte.

Diante disso, muitos pesquisadores têm se preocupado em estudar a possibilidade de reaproveitamento dos resíduos como matéria prima para produção de novos materiais. Dentre os diversos tipos de resíduos estudados, a cinza gerada a partir da queima do bagaço de cana-de-açúcar se destaca devido às suas características e à sua abundância nos países produtores de açúcar e álcool (Teixeira et al., 2011).

O Brasil atualmente se encontra como o maior produtor mundial de açúcar segundo o acompanhamento da safra de cana-de-açúcar de 2023 (CONAB, 2023). No processamento do setor sucroalcooleiro, a cana-de-açúcar é moída e o caldo resultante é destinado para a extração de açúcar ou para o processo de fermentação para produção do álcool (Teixeira et al., 2014). O bagaço é um resíduo gerado em abundância neste processo, no geral, este é destinado à queima em caldeira para produzir o vapor, que é utilizado nos processos da fábrica e também para geração de energia elétrica. Como resultado obtém-se um elevado volume de cinzas que são inutilizadas pelo sistema produtivo, sendo então descartadas nos canaviais (Abdullayev, et al., 2019), enquanto poderiam ser aproveitadas como produto de valor agregado.

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) apresentam uma alta concentração de sílica em sua composição e contêm em quantidades menores, alumínio, ferro, álcalis e óxidos alcalino-terrosos (Souza et al., 2011). Tais características fazem com que estas sejam uma matéria-prima em potencial para preparação de membranas cerâmicas, o que contribui para a redução dos gastos e dos impactos ambientais de seu descarte inadequado no meio ambiente, além de agregar valor ao rejeito (Poggiali et al., 2012) sem afetar a qualidade do produto final (Simões, 2021).

Por conseguinte, pesquisas como a de Souza (2011) demonstram que a cinza (CBCA) pode ser usada como aditivo para produzir materiais cerâmicos que atendam as normas brasileiras. Nesse sentido, percebem-se aplicações tais como na produção de material vitrocerâmico (Texeira et al., 2014), membranas para microfiltração (Andrade et al., 2019), membrana cerâmica para tratamento de efluente têxtil (Batista, 2019) e em bioreator para tratamento de esgoto (Dhiman et al., 2023).

Percebe-se então a crescente demanda pela valorização de materiais cerâmicos baseados em matérias primas de baixo custo para aplicações industriais (Belgada et al. 2021), essencialmente no âmbito da tecnologia de membranas cerâmicas, devido ao seu elevado custo de produção já que as matérias-primas utilizadas são importadas e sintéticas (zircônia, alumina, titânia e sílica), o que dificulta sua aplicação em grande escala (Weir et al., 2001).

Apesar dos estudos já existentes, com a crescente demanda comercial por uma produção mais sustentável, nota-se que ainda há uma carência de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de membranas cerâmicas sintetizadas a partir cinza de bagaço de cana-de-açúcar e de caulim, estudando os efeitos do acréscimo de cinzas à membrana, e sua eficiência quando aplicadas a microfiltração de efluentes industriais.

Em vista do que foi supracitado, o presente trabalho buscou desenvolver uma membrana cerâmica sintetizada a partir de cinzas da combustão do bagaço de cana-de-açúcar e de caulim, para aplicação em processos de microfiltração de efluentes reais da indústria têxtil, de biodiesel e do processo de lavagem de peças da indústria metalmeccânica.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Desenvolvimento e produção de membranas cerâmicas utilizando como base resíduo de cinza da combustão de bagaço de cana-de-açúcar e caulim, com finalidade de aplicação como membrana de microfiltração em efluentes da indústria têxtil, de biodiesel e de lavagem de peças da indústria metalmeccânica.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar as membranas cerâmicas a partir de duas proporções diferentes de cinza de bagaço de cana-de-açúcar e caulim;
- Caracterizar as membranas cerâmicas desenvolvidas;
- Realizar o processo de filtração de efluentes reais da indústria têxtil, do processo de lavagem do biodiesel e do processo de lavagem de peças da indústria metalmeccânica;
- Caracterizar os efluentes brutos e filtrados, quanto a parâmetros de cor, turbidez, pH, condutividade elétrica e DQO;
- Analisar a eficiência do processo de microfiltração.

2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada na forma de artigo científico, compreendendo dois capítulos:

a) Artigo científico I. Intitulado: “Síntese de membrana cerâmica porosa a partir de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e caulim” que visa responder os dois primeiros objetivos específicos.

b) Artigo científico II. Intitulado: “Membranas cerâmicas de baixo custo aplicadas a microfiltração de efluentes industriais” que visa responder os três últimos objetivos específicos.

3 ARTIGO I

SÍNTESE DE MEMBRANA CERÂMICA POROSA A PARTIR DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CAULIM

Clarissa Ferreira Pin, Gean Delise Leal Pasquali, Eduardo Pavan Korf

Resumo

O avanço no desenvolvimento de materiais que auxiliem nos métodos de separação, como o de microfiltração é fundamental nas indústrias que dependem desta operação unitária, estes materiais devem ser eficazes e econômicos, tendo um papel determinante neste tipo de processo. Nesse contexto, destaca-se o uso de membranas, devido ao seu baixo consumo de energia durante o processo, além de alta eficiência e seletividade. As membranas cerâmicas se destacam em relação às membranas poliméricas devido às suas vantagens, como maior resistência química e vida útil prolongada, além disso, são menos suscetíveis à incrustação de natureza orgânica, um problema comum em diversas áreas industriais. No entanto, as mesmas apresentam um elevado custo de produção envolvendo matérias-primas sintéticas, geralmente alumina e zircônia. Surge então a necessidade de se estudar o desenvolvimento e produção de membranas de baixo custo a partir de resíduos e subprodutos. Neste contexto, a cinza do bagaço de cana de açúcar (CBCA) um subproduto da indústria sucroalcooleira, presente em abundância no Brasil, que pode ser empregado como fonte de aluminossilicato, se adequando a produção de membranas cerâmicas. Em vista disso, o objetivo do presente estudo foi desenvolver e caracterizar membranas cerâmicas, utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e caulim, em proporções de 40% e 60% de CBCA. Primeiramente, foram caracterizados os materiais utilizados na produção da membrana quanto à composição química e granulometria. Na sequência, foram produzidas as membranas a partir da mistura dos precursores com 0,05% de silicato de sódio e 200% de umidade, a mistura foi seca em estufa e submetida a compactação uniaxial à 27 MPa em matriz metálica de 10 cm de diâmetro, obteve-se então as membranas moldadas, que seguiram para secagem e posteriormente para a sinterização à 1200°C. A caracterização das matérias primas indicou que a cinza apresenta grande parte da composição de sílica, e o caulim de alumina, podendo ser utilizados como fonte de aluminossilicatos na formação das membranas. Nos ensaios de caracterização das membranas, estas apresentaram espessura de aproximadamente 3 mm, porosidade aparente de 42,83% e 52,52%, densidade de 1,19 e 0,98 g.cm⁻³, retração linear de diâmetro de 3,5% e 4,5% e espessura de 3,57% e 5,88%, perda ao fogo de 16,65% e 21,84% para as membranas contendo 40% e 60% de CBCA respectivamente. Além disso, a microestrutura e morfologia analisada confirmou a elevada presença de poros e a existência de fases cristalinas em ambas as membranas.

Palavras-chave: subproduto agroindustrial; caracterização; membranas cerâmicas.

3.1 INTRODUÇÃO

A partir do constante desenvolvimento tecnológico, a produção de bens industrializados e a exploração de recursos minerais expandiu significativamente. Como consequência, aumentou-se também a quantidade de resíduos produzidos, gerando diariamente o descarte de toneladas de resíduos em todo o mundo (Menezes et al., 2009).

O Brasil por sua vez, é um país que gera em abundância subprodutos/resíduos agroindustriais. Entre esses, destaca-se a cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), sendo que o Brasil é o principal país produtor de cana-de-açúcar do mundo. Segundo a estimativa da Conab, a safra 2023/24, aponta para um aumento na produção de cana-de-açúcar, quando comparada à última safra, com crescimento de 6,9%, resultando em uma produção de 652,9 milhões de toneladas de cana-de-açúcar no ano. A CBCA é gerada a partir da combustão do bagaço em caldeiras para produzir o vapor utilizado na produção e em processos de cogeração de energia da indústria sucroalcooleira (Boulkrinat et al., 2020; Medjemem et al., 2016, Bouzerara et al., 2015).

A CBCA é formada majoritariamente por sílica, com teores frequentemente superiores a 60% em massa. Dependendo das condições de queima utilizadas, é possível manter a sílica presente no bagaço em estado amorfo (Cordeiro e Fairbairn, 2009). Essa característica torna viável a utilização desse resíduo para produção de membranas cerâmicas de microfiltração, o que possibilita reduzir os custos associados à disposição do mesmo no meio ambiente, minimizando também o impacto ambiental gerado. Ademais, a incorporação da CBCA na produção de novos materiais pode agregar valor econômico a esse resíduo agroindustrial.

Além da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, o caulim também é um importante precursor que pode ser utilizado na produção de membranas cerâmicas e refratárias, sendo considerada uma das principais matérias primas para compor membranas cerâmicas de baixo custo em virtude de suas propriedades de resistência à abrasão quando submetido a processos de calcinação. Este também é muito procurado em processos para produzir mulita, cuja fase se forma através do aquecimento em temperaturas elevadas, o que o torna adequado para o desenvolvimento de cerâmicas porosas (Lima et al., 2018). De acordo com Luz et al. (2008), o caulim é uma rocha derivada do processo de beneficiamento, predominantemente composta por caulinita. O mesmo é definido como um silicato de alumínio hidratado, com elevados teores de Al_2O_3 e SiO_2 .

Diante disso, essas e diversas outras alternativas estão sendo investigadas para a produção de membranas cerâmicas de microfiltração, cuja fabricação necessita de matérias primas que geralmente são importadas (zircônia, mulita ou dióxido de titânio), fazendo com que seu preparo apresente elevados custos de capital (Guerra e Pellegrino, 2013). Dentre essas alternativas, tem-se o uso de argilas modificadas (Henriques et al. (2019), resíduos de casca de arroz (Guimarães et al., 2023), cinzas leves com adição de bauxita (Fan et al., 2021), resíduo industrial de poliamida (Souza, 2022), entre outros.

As membranas cerâmicas atuam como barreiras seletivas que permitem a separação de fases de uma determinada substância. Os processos de separação por membranas se distinguem dos métodos de separação convencionais, devido ao baixo consumo de energia e por não necessitar de agentes químicos. As mesmas vêm sendo introduzidas em vários setores, como na indústria química, farmacêutica, alimentícia, na área médica e no tratamento de efluentes municipais e industriais (Lima et al., 2011). Tais processos de separação variam entre microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, que se diferenciam conforme os tamanhos de seus poros (Silva e Lira, 2006), sendo a membrana de microfiltração a que possui maior tamanho de poro (10 μm - 100 nm).

Do ponto de vista econômico e de manutenção, a tecnologia de membranas cerâmicas assume uma importância significativa, pois proporciona diversos benefícios (Manni et al., 2020, Belgada et al. 2021). Estas são menos suscetíveis à deterioração por bactérias, podem ser limpas quimicamente, gerando um fluxo de recuperação sustentável (Goh e Ismail, 2018). Além disso, apresentam várias vantagens frente às membranas poliméricas, como inércia química, resistência a altas pressões e temperaturas e baixa plasticidade (Biron et al., 2018).

Mesmo com as recentes pesquisas referentes à produção de membranas cerâmicas de baixo custo, há uma carência de estudos sobre a sua síntese a partir de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e caulim, com avaliação dos efeitos do uso de diferentes concentrações de cinzas na formulação base.

Em vista disso, o presente trabalho buscou estudar a viabilidade de desenvolver membranas cerâmicas porosas de baixo custo, a partir da incorporação de diferentes proporções de cinza de bagaço de cana de açúcar e caulim, para aplicação em processos de microfiltração.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Membrana cerâmica

As etapas para a obtenção das membranas foram baseadas na metodologia abordada por Guimarães et. al (2023).

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) utilizada neste trabalho foi coletada de uma indústria sucroalcooleira localizada no interior do estado do Rio Grande do Sul, a qual realiza o processamento de subprodutos da cana-de-açúcar, gerando as cinzas do processo de combustão do bagaço. O caulim branco foi adquirido comercialmente.

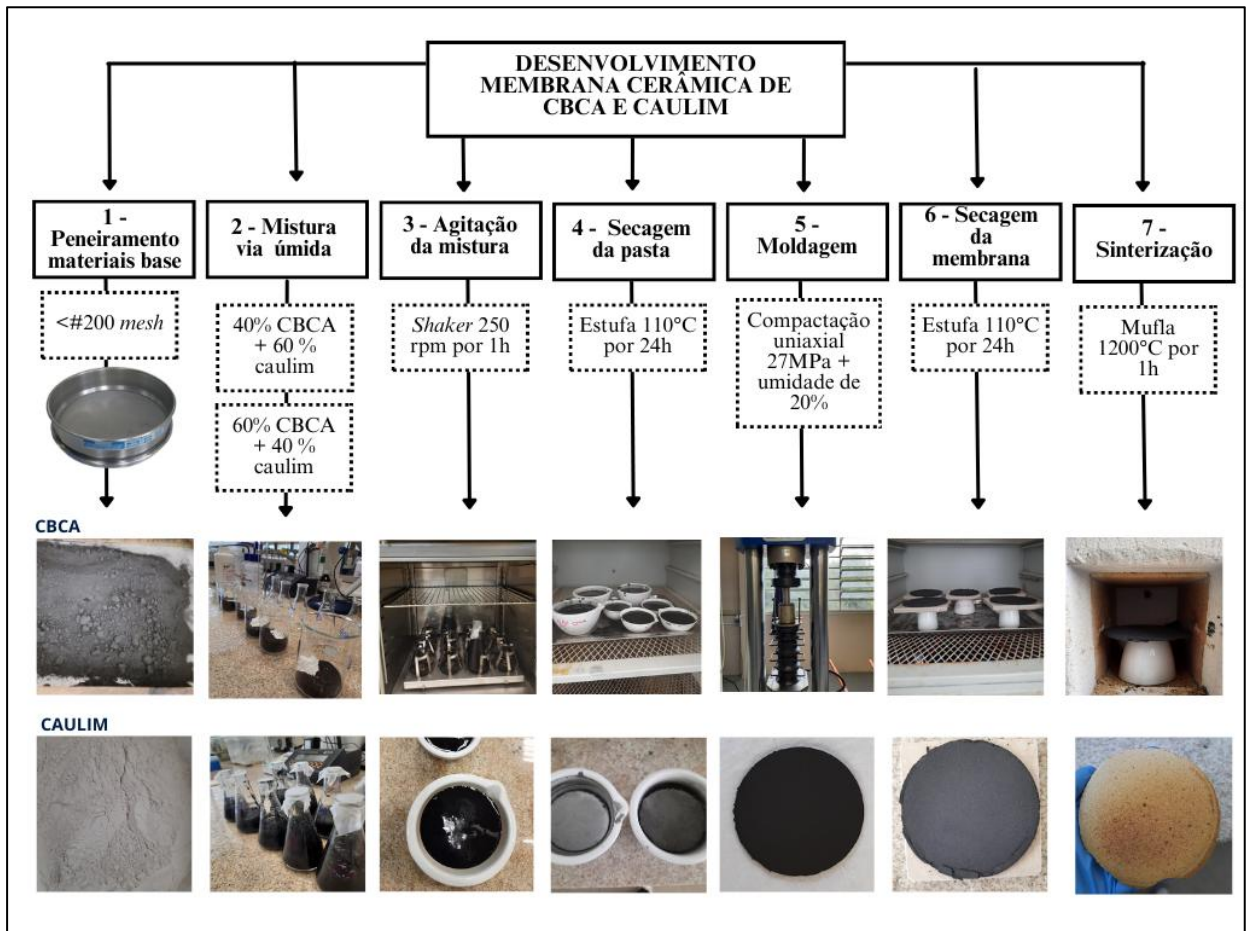
3.2.2 Caracterização dos materiais precursores

Para preparar os materiais para a caracterização, iniciou-se o processo de beneficiamento das cinzas e do caulim, com secagem em estufa à 105 °C por 24 h, seguido de peneiramento manual em peneira com abertura de 75 µm (200 mesh), a fim de remover impurezas grosseiras e padronizar o tamanho dos grãos. Realizou-se então a análise de granulometria a laser das amostras beneficiadas, a determinação da área superficial específica dos grãos de cada amostra, pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller) e determinou-se o peso específico real dos grãos de cada amostra em duplicata, pelo método demonstrado na DNER-ME 093/94 (DNER, 1964).

3.2.3 Formulação da membrana

A metodologia para o desenvolvimento da membrana foi baseada em Souza et al. (2014), demonstrada no esquema da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema das etapas de desenvolvimento da membrana cerâmica.



Fonte: Autora, 2023.

As amostras então foram misturadas em duas proporções diferentes, contendo 40% (M1) e 60% (M2) de CBCA da massa total que foi preparada, com um teor de umidade de 200% em massa seca, e adicionou-se 0,05% de silicato de sódio como defloculante, a fim de reduzir forças de atração entre partículas. As proporções foram definidas com base em testes realizados utilizando-se quantidades de 20%, 40%, 60% e 80% de CBCA, onde foi possível perceber que as membranas com 80% de cinzas não resistiram à elevada temperatura de sinterização, e as de 20% CBCA após a etapa de compactação apresentou fragilidade dificultando seu manuseio.

Em sequência, a massa líquida foi submetida à agitação a 250 rpm por um período de 60 minutos obtendo-se uma pasta, que, posteriormente, foi seca em estufa a 105 °C por 24 horas, para o preparo da formulação base. Com o material seco, 31,42g da massa da formulação base foi disposta em um molde metálico de formato cilíndrico de 10 cm de diâmetro, sob condição de umidade de 20%. A moldagem das membranas ocorreu pelo método de compactação uniaxial em pressão de 27 MPa realizado em prensa de 100 t. Após a

moldagem, as membranas foram secas em estufa a 110°C por 24 horas e posteriormente, sinterizadas em forno mufla a 1200°C por 1 hora. Após o resfriamento, foram realizados os ensaios de caracterização das mesmas.

3.2.4 Caracterização da membrana

A caracterização das membranas produzidas ocorreu por meio da realização de ensaios para avaliar o desempenho físico quanto aos poros, por meio da absorção de água, conforme a NBR 12766 (ABNT, 1992). Foi avaliada também a densidade teórica, que corresponde a densidade que a membrana teria se no processo de secagem não ocorresse variação de seu volume, calculada a partir da densidade das matérias primas e da umidade aplicada na mesma (20%). Calculou-se também a porosidade aparente e a densidade aparente de acordo com a relação entre o volume de vazios e o volume total da membrana, considerando as mudanças do volume após a secagem (Pinto, 2006).

Em função das dimensões e da alteração de massa após a sinterização, foi avaliado a perda ao fogo, retração linear de diâmetro e retração linear de espessura (Ferreira, 2019), de acordo com as Equações 3.1, 3.2 e 3.3 respectivamente.

$$PF(\%) = \left(\frac{M_s - M_q}{M_q} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3.1)}$$

Onde:

PF é a perda de massa ao fogo (%);

M_s é a massa do corpo de prova após a secagem (g);

M_q é a massa do corpo de prova após a queima (g).

$$R_{Dt}(\%) = \left(\frac{D_0 - D_f}{D_f} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3.2)}$$

Onde:

R_{Dt} é a retração de diâmetro total (secagem + queima) (%);

D_0 é o diâmetro do corpo de prova cru, antes da secagem (cm);

D_f é o diâmetro do corpo de prova após a queima (cm);

$$R_{Et}(\%) = \left(\frac{E_0 - E_f}{E_f} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3.3)}$$

Onde:

R_{Et} é a retração de espessura total (secagem + queima) (%);

E_0 é a espessura do corpo de prova cru, antes da secagem (cm);

E_f é a espessura do corpo de prova após a queima (cm).

Em relação a avaliação da morfologia e da microestrutura morfológica das amostras da membrana após a sinterização, as mesmas foram submetidas, maceradas e inteiras, para a caracterização por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado o microscópio Phenom Pro X, da Thermo Fisher Scientific, o qual possui um analisador de energia dispersiva acoplado, permitindo identificar os elementos presentes. As condições de funcionamento da microscopia eram elétrons secundários com ampliação de 350 a 7700 vezes, a 15 kV. Para essas análises, as amostras foram colocadas nos *stubs* do equipamento sob uma fita de carbono e metalizados com ouro.

A caracterização da composição mineralógica das amostras da membrana após a sinterização foi realizada por difração de raios X (DRX). As amostras maceradas em peneira de abertura 75 μm foram avaliadas pelo método do pó em equipamento Miniflex 300 com radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) da marca Rigaku. A análise foi de acordo com os parâmetros: passo operando a 30 kV, 10 mA, com ângulo de 5° a 80° , com passos de $0,02^\circ$ e velocidade de $4,0^\circ \text{ min}^{-1}$. Para identificar o índice correspondente ao ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) de cada fase cristalina, o software utilizado foi o PDXL2.

A determinação da porosidade e diâmetro médio dos poros foi realizada por porosimetria com intrusão de mercúrio, no equipamento AutoPore IV – Micromeritics, de acordo com o procedimento descrito pela norma ISO 15901-1/2016. O volume de mercúrio que penetra na amostra é função da pressão hidrostática aplicada, que é relacionada ao diâmetro dos poros pela equação de Washburn ($d_p = -4 \cdot y \cdot \cos\theta / P$). As medidas foram efetuadas com leitura gradual para cada pressão aplicada nas amostras encaminhadas.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização da membrana cerâmica

A Tabela 3.1 apresenta a caracterização, onde: D(10): diâmetro efetivo; D(90): diâmetro correspondente a 90% de passante; D(50): diâmetro médio representam o diâmetro correspondente à referida % de material passante.

Tabela 3.1 - Características físicas CBCA e Caulim.

Característica		CBCA	Caulim
Área superficial BET (m ² /g)		97,19	5,80
Massa específica (g/cm ³)		2,22	2,66
Análise granulométrica (µm)	D (10)	0,93	0,81
	D (50)	3,52	2,59
	D (90)	8,31	4,92

D(10): diâmetro efetivo; D(90): diâmetro correspondente a 90% de passante; D(50): diâmetro médio

Fonte: Autora. 2023.

De acordo com os valores obtidos na análise granulométrica das matérias-primas, percebe-se que a CBCA apresenta uma área superficial muito maior que a do caulim, porém com massa específica próxima do mesmo. Entende-se que a cinza é um material que confere volume a mistura base da membrana, podendo ser identificado também como agente porogênico. O resultado para a massa específica das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foi de 2,22 g/cm³, o qual se aproxima ao valor de 2,08 g/cm³ encontrado por Bruschi et al. (2021).

O caulim apresentou uma granulometria inferior ao CBCA, exibindo um diâmetro efetivo - D90 aproximadamente 50% menor. Grandes porcentagens de partículas finas podem contribuir para que a cinética das reações seja favorecida em função do componente de maior área e energia superficial (Lima et al. 2018), neste caso a CBCA. Além disso, também podem ocasionar um aumento na densidade de empacotamento das partículas, onde as partículas de menor tamanho se encaixam nas lacunas de partículas maiores durante o processo de

prensagem, o que pode aumentar a densificação das membranas sinterizadas (Andrade et al., 2019).

Quanto a composição química, o mesmo lote de CBCA foi caracterizado por Araújo et al. (2021) por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Quanto ao caulim, as informações foram disponibilizadas pela empresa fornecedora e constam na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição química das amostras de CBCA e caulim.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	PF*
CBCA	60,65	5,76	1,40	2,90	13,87	0,45	1,97	0,22	1,26	4,14	-
Caulim	36,50	38,00	0,05	1,30	1,00	-	0,08	0,10	-	0,05	13,00

*PF = Perda ao fogo

Fonte: Brush et. al, 2021; Adaptado de Empresa Positiva Lab Produtos para Laboratórios Ltda, 2021.

A caracterização da composição química da CBCA apresentou teores significativos de SiO₂ (60,65%) com menores concentrações de Al₂O₃ (5,76%), chamando a atenção para a presença de Fe₂O₃ que compõe 13,87% da massa total da cinza. Souza et al. (2011) e Andrade et al. (2019) encontraram valores de 85,5% e 57,46% respectivamente, para o teor de sílica presente na composição do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Cabe ressaltar que a composição química da CBCA é variável de acordo com fatores como: processo de combustão, as diferenças do solo onde a cana foi cultivada, o clima, a água, o tipo de cana-de-açúcar, fertilizantes e herbicidas (Souza et al., 2011). Como complemento, o caulim demonstrou ser essencialmente formado por Al₂O₃ (38,00%) e SiO₂ (36,50%), o que é esperado para a argila do tipo caulinita.

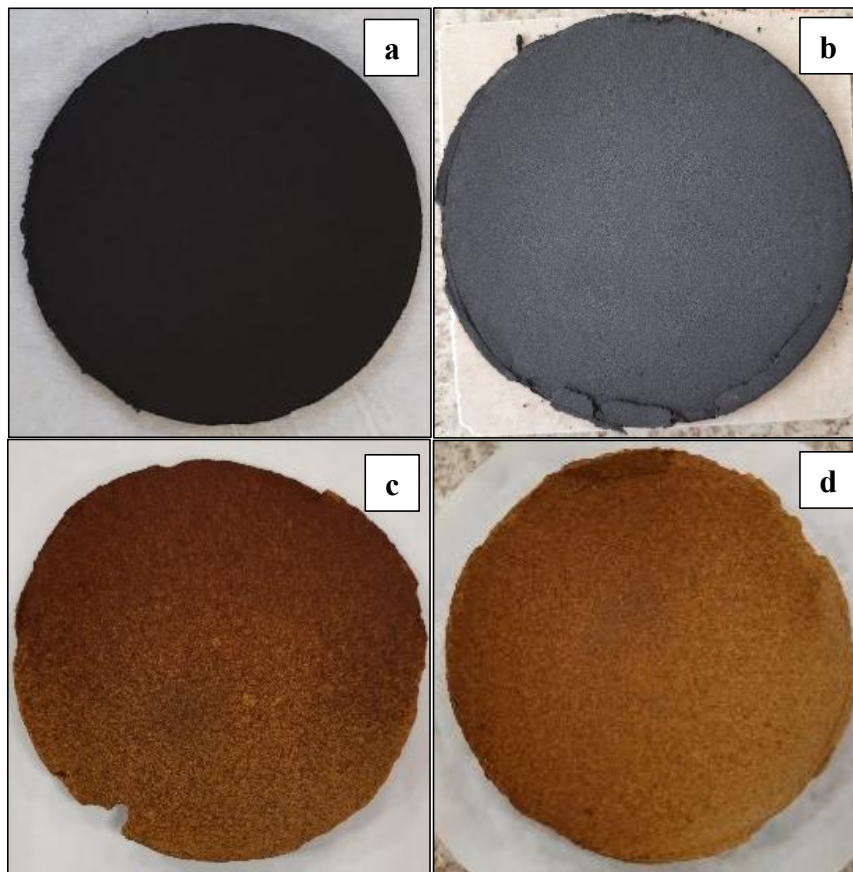
Dentre os óxidos detectados em ambas amostras, K₂O, Na₂O, CaO e MgO, são definidos como fundentes, pois apresentam a função de diminuir a temperatura de formação da fase líquida durante o processo de sinterização, sendo, portanto, formadores da fase vítrea (Souza, 2011). Percebe-se que a composição da cinza contém uma quantidade maior de elementos fundentes em comparação ao caulim, enquanto o caulim apresenta um maior percentual de Al₂O₃ e baixo teor de Fe₂O₃ e MgO.

De acordo com Rodriguez et al. (2004), para que ocorra a formação da fase líquida, os óxidos de metais alcalinos, Na₂O e K₂O, e alcalinos terrosos, CaO e MgO, são os elementos mais eficazes. No entanto, a viscosidade é um ponto importante nesta fase, esta pode ser

controlada/determinada pela proporção de óxidos formadores de vidro, SiO_2 e Al_2O_3 , e dos óxidos modificadores de rede, Na_2O e K_2O . Além disso, um elevado teor de alumina e baixos teores de Fe_2O_3 e MgO podem fazer com que esta fase se comporte como uma fase líquida de alta viscosidade e/ou transiente, o que é desejável para a obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas superiores.

As membranas obtidas nas etapas após a compactação uniaxial, após a secagem em estufa e após a sinterização podem ser observadas na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Etapas da produção das membranas: a) pós compactação; b) pós secagem; c) M1 pós sinterização; d) M2 pós sinterização.



Fonte: Autora, 2023.

Por meio de uma análise visual, nota-se que as membranas que continham 40% (M1) e 60% (M2) de CBCA em sua composição não apresentaram diferenças significativas.

Os resultados obtidos na caracterização física da membrana cerâmica após a sinterização estão dispostos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Caracterização física da membrana cerâmica.

Análise	M1	M2	Unidade
Dimensão espessura	2,50	3,30	mm
Dimensão área superficial	78,53	78,53	cm ²
Perda ao fogo	16,65 ± 0,55	21,84 ± 1,41	%
Retração linear de diâmetro	3,50 ± 0,21	4,50 ± 0,35	%
Retração linear de espessura	3,57 ± 0,42	5,88 ± 0,56	%
Densidade teórica		1,33	g/cm ³
Densidade aparente	1,19 ± 0,18	0,98 ± 0,20	g/cm ³
Porosidade teórica	35,90	-	%
Porosidade aparente	42,83 ± 9,08	52,52 ± 9,65	%
Porosidade	56,00	57,00	%
Diâmetro médio dos poros	9,49	3,57	µm
Absorção de água	15,71 ± 0,05	19,58 ± 0,06	%

Fonte: Autora, 2023.

É possível observar que após a sinterização, as dimensões médias de espessura da membrana apresentaram em torno de 2,5 mm e 3,3 mm, para as membranas de 40% e 60% respectivamente, com 78,53 cm² de área superficial efetiva, de acordo com a dimensão da matriz metálica utilizada no processo de compactação da membrana.

As características físicas apresentaram mudanças relacionadas ao antes e depois da sinterização, o que pode ser observado nos resultados de retração linear de espessura e diâmetro, que demonstram retração do diâmetro por volta de 3,5% para M1 e 4,5% para M2 e retração da espessura em 3,57% para M1 e 5,88% para M2.

No trabalho de Souza et al. (2011), que utilizaram cinza de bagaço de cana-de-açúcar e material argiloso para produção de produtos cerâmicos, notou-se que na sinterização em temperaturas menores a 1000°C, houve uma menor retração relacionada as amostras com maior quantidade de cinza na composição, por ser um material não plástico. No entanto, em temperaturas acima de 1000°C, ocorreu um aumento significativo da retração para essas

amostras compostas majoritariamente por cinzas, o que pôde ser atribuído aos modificadores de redes presentes nas cinzas, ou seja, a formação líquida pode ter aumentado a retração linear.

Com isso Souza et al. (2011) encontraram uma retração linear de aproximadamente 11,5% para sinterização em 1200°C contendo 60% de CBCA. Já Souza et al. (2014) a partir do desenvolvimento de um filtro cerâmico por meio de casca de arroz e caulim, obtiveram uma retração linear de cerca de 20% para amostras com 60% de cascas de arroz em sua composição, e 15% para amostras contendo 40% de cascas de arroz.

Em vista disso, amostras com mais casca de arroz tendem a ser mais porosas e mais propensas a se retrair devido à degradação do material orgânico durante a sinterização (Souza et al., 2014). Esta característica pode justificar o maior valor de retração para a membrana M2 comparado a M1, por conter maior quantidade de cinzas e conseqüentemente de material orgânico, que possivelmente não foi totalmente degradado do processo de combustão. Assim como também justifica-se o elevado valor obtido para a perda ao fogo em ambas as membranas, de $16,65 \pm 0,55\%$ e $21,84 \pm 1,41\%$ para M1 e M2, respectivamente, enquanto Guimarães et al. (2023) obtiveram perda ao fogo de 9,3 % para membranas produzidas com casca de arroz

A densidade teórica encontrada para as membranas foi $1,33 \text{ g.cm}^{-3}$, calculada desconsiderando as variações de dimensão, massa e volume após a sinterização, e a densidade aparente foi de $1,19 \pm 0,18$ para M1 e $0,98 \pm 0,20 \text{ g.cm}^{-3}$ para M2, definidas a partir da variação da massa e volume em função da sinterização (Pinto, 2006). Obteve-se uma densidade aparente menor para a membrana contendo maior quantidade de CBCA, o que pode estar relacionado aos valores de porosidade aparente obtidos, os quais foram de $38,63\% \pm 9,06$ para M1 e $46,03\% \pm 9,112$ para M2, sendo a membrana que contém maior quantidade de CBCA a que também apresenta maior volume de espaços vazios em sua estrutura.

O aumento da porosidade com o aumento da quantidade de cinzas na composição da membrana, pode estar associado à volatilização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar em temperaturas acima da necessária para produzir uma fase líquida, ocorrendo o fenômeno de sobrequeima, o que resulta no surgimento de poros. Isso também se justifica com os resultados obtidos para a densidade aparente, que diminuíram comparados à densidade teórica, indicando uma perda de massa devido a volatilização de substâncias orgânicas possivelmente ainda presentes nas cinzas.

Andrade et al. (2019) utilizaram a cinza de bagaço de cana-de-açúcar como agente formador de poros para a produção de membranas cerâmicas e encontrou o valor de 31% para

porosidade aparente com a queima de 1000°C, enquanto Souza et al. (2011) obtiveram resultados em torno de 11% para queima em 1200°C de materiais cerâmicos produzidos com argila e cinza de bagaço de cana-de-açúcar, valores abaixo do encontrado no presente trabalho, no entanto, as matérias primas utilizadas pelos autores apresentavam maiores teores de agentes fundentes, os quais em temperaturas elevadas favoreciam a formação da fase líquida ao ponto de preencher os poros abertos por capilaridade. Andrade et al. (2019) também encontraram valores de 37,4% para queima em 900°C, nesta temperatura de sinterização, a porosidade aparente se encontra mais próxima a do presente trabalho.

No entanto, os resultados obtidos de porosidade por meio da análise de porosimetria por intrusão a mercúrio, foram maiores que a porosidade aparente, obtida pela relação entre o volume de vazios e o volume total, sendo de 56 e 57% para M1 e M2 respectivamente. Isto ocorre, pois, a correlação do volume de vazios não considera a pressão necessária para que a água preencha os poros mais internos, já a análise por intrusão a mercúrio é referente ao total da amostra. Desta forma, é esperado que a porosidade aparente seja inferior à porosidade obtida pelo método de intrusão a mercúrio, considerando também à heterogeneidade dos poros ao longo da membrana (Campos, et al, 2017). Campos et al. (2017) encontraram valores de porosidade aparente entre 30% e 62% para o método de intrusão a mercúrio, uma diferença maior que a encontrada no presente trabalho.

Ainda, obteve-se um diâmetro médio de poro de 9,49 e 3,57 μm para M1 e M2 respectivamente. Este resultado não é esperado, visto que M2 apresenta uma maior quantidade de cinzas, gerando maior perda de matéria orgânica, o que deveria provocar o surgimento de poros com maiores dimensões (Souza, 2011). Isto pode ter acontecido devido a CBCA conter maior quantidade de elementos fundentes, como visto nos resultados de FRX. Outra explicação é a de que o fato de M1 apresentar uma menor composição de CBCA, facilitou com que a elevada temperatura de sinterização ocasionasse o escoamento da fase líquida formada, preenchendo os poros menores e aumentando os poros maiores (Silva e Lira, 2006).

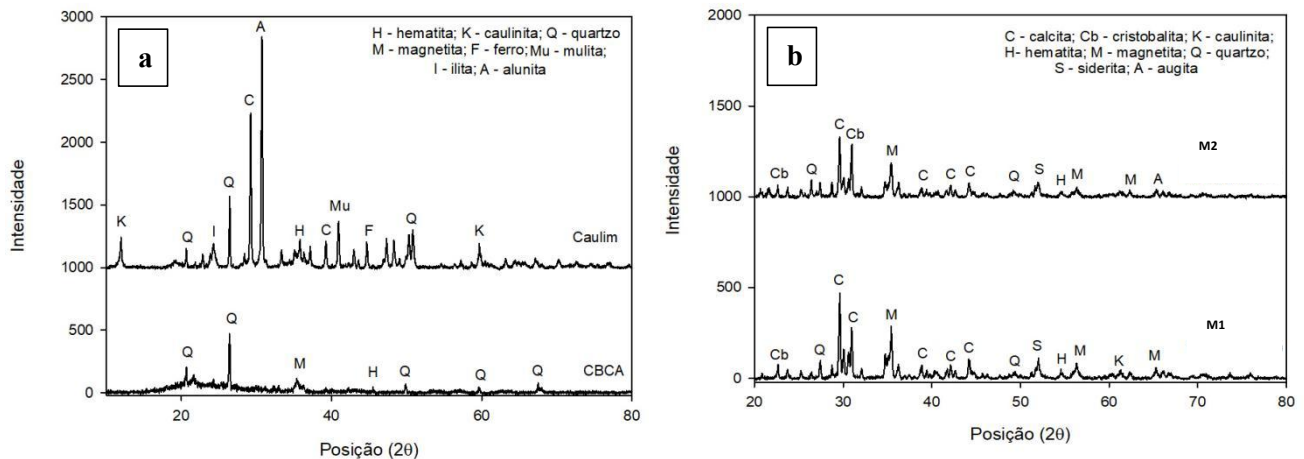
Todavia os tamanhos de poros obtidos indicam um potencial para aplicação das membranas em processos de microfiltração, contendo poros de tamanhos inferiores a 10 μm (Mestre et al., 2019). Segundo a literatura, Andrade et al. (2019) obtiveram valores de 2,5 a 6 μm para membranas com adição de CBCA, enquanto Silva e Lira (2006) encontraram valores de 1 a 4 μm para membranas formadas por cordierita e Souza et al. (2011) obtiveram tamanhos próximos a 10 μm utilizando diatomita. O tamanho dos poros podem variar de acordo com as propriedades dos materiais precursores e com a temperatura de sinterização.

A absorção de água aparente foi obtida de acordo com a massa de água absorvida pela membrana após a sinterização, que foi de $15,71 \pm 0,05\%$ para M1 e $19,58 \pm 0,06\%$ para M2. Os resultados são coerentes com aqueles observados para porosidade, pois seus comportamentos estão diretamente relacionados à diminuição dos poros abertos, de acordo com o processo de sinterização pela fase líquida.

A relação entre a massa seca das substâncias que compõem a membrana e o respectivo volume relativo aos poros permeáveis demonstra a densidade específica aparente, resultando em $1,28 \pm 0,18$ e $1,12 \pm 0,19 \text{ g.cm}^{-3}$ para M1 e M2 respectivamente. Assim, percebe-se que com a adição de cinzas não houve alteração significativa da densidade aparente.

As Figuras 3.3 (a) e (b) compreendem os difratogramas de raio X para os materiais precursores (CBCA e caulim) e para membrana (M1 e M2), respectivamente.

Figura 3.3 - Difratograma de Raio-X: a) CBCA e Caulim b) membranas M1 (40% CBCA) e M2 (60% CBCA)



Fonte: Autora, 2023.

Observa-se que ambas as membranas apresentam em sua composição os minerais hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e quartzo (SiO_2), provenientes das matérias primas utilizadas para produção das mesmas. Além disso, as duas também apresentaram a formação de cristobalita (SiO_2), devido a recristalização dos minerais que continham elevada quantidade de sílica, originados da CBCA, que contém o quartzo como principal componente. O quartzo contribui na estabilidade mecânica e térmica da membrana (Nandi, et al., 2008)

Nota-se também, que diferente da membrana M1, a membrana M2 não contém caulinita, que é um dos principais constituintes do caulim. Segundo Luz et al. (2008), em temperaturas entre 1000 e 1050°C, a caulinita se transforma em uma mistura de cristobalita e

mulita, o que explica o desaparecimento da caulinita em M2 e uma maior presença de cristobalita nesta membrana em relação à M1, sendo coerente também com a formulação de M2, que é composta por menor quantidade de caulim, o que pode ter contribuído para a total transformação desta fase. Já em M1, com maior quantidade de caulim, essa transição não aconteceu de forma completa. Souza et al. (2001) encontraram o mesmo comportamento para membranas com CBCA, onde a caulinita desaparece em temperaturas acima de 900°C.

No desenvolvimento de membranas cerâmicas, a formação da mulita é de grande importância, pois melhora as propriedades físicas como dureza e resistência do material. No entanto, no presente trabalho pode-se observar que esta fase, que usualmente é formada durante a submissão do caulim a elevadas temperaturas (entre 950° e 1250°C) (Souza et al., 2011), já estava presente no material precursor e foi degradada durante o processo de formação da membrana. Tal comportamento difere dos resultados obtidos por Guimarães et al. (2023), que apresentou presença de mulita para membranas formadas por caulim e cinza de casca de arroz, assim como Lima et al. (2018) na produção de membranas compostas por caulim e alumina.

Segundo Menezes et al., (2008) com a existência de grandes partículas de quartzo na massa cerâmica, há um desfavorecimento na cinética de formação da mulita (Menezes et al., 2008). Neste caso, a queima das membranas em elevadas temperaturas (1200°C) fomentou a transição da caulinita em cristobalita, porém a forte presença de partículas de quartzo provenientes da CBCA inibiu a formação de mulita, além de ter sido consumida a fase já existente no caulim. Acredita-se que a variação nos resultados referentes as reações térmicas de materiais caulínicos se deve à multiplicidade e complexidade das respectivas matérias-primas naturais, que possuem diferentes composições químicas (Chen et al., 2004; Albuquerque et al., 2004). Ademais, é importante mencionar que a presença de impurezas como alunite e ilita no caulim prejudica a qualidade do material, afetando propriedades como viscosidade e abrasividade (Luz et al., 2008), o que conseqüentemente pode afetar a qualidade e eficiência da membrana formada.

As fases augita ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$) e siderita (FeCO_3) são incomuns frente a literatura relacionada a membranas cerâmicas. A siderita (FeCO_3), definida como carbonato de ferro (II), é um mineral do grupo calcita, que pode ser formada a partir de materiais contendo ferro submetidos a condições de alta temperatura em contato com dióxido de carbono (CO_2) (Carvalho, 2016). Provavelmente, a mesma é resultante de transformações, devido a elevada concentração de Fe_2O_3 (13,87%) na CBCA utilizada no estudo em questão,

além da presença de ferro (Fe), no caulim, somado a queima de possíveis matérias orgânicas ainda presentes nas cinzas que pode ter liberado gás CO_2 .

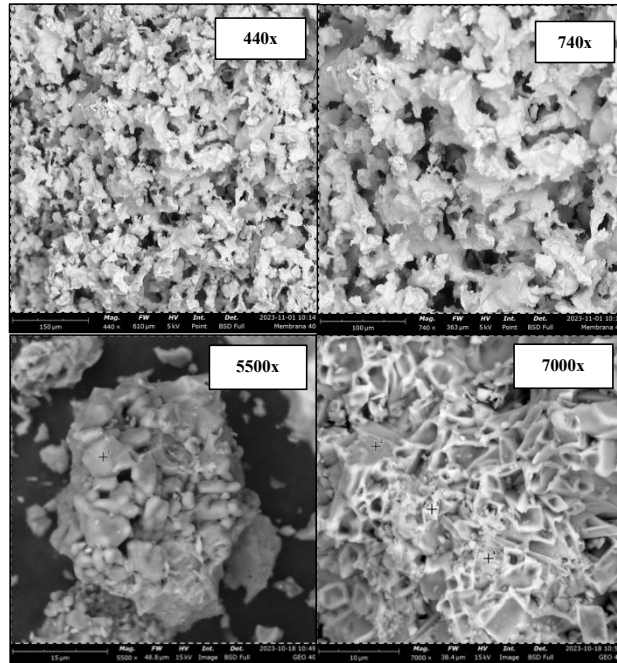
Já a existência de siderita na membrana cerâmica pode ser indesejável pela possibilidade de comprometer as propriedades da mesma. Segundo Maia et al., (2021), a mesma contribui para a formação de poros e para a diminuição de sua resistência. No entanto, isso não comprometeu o tamanho dos poros necessários (inferiores a $10\ \mu\text{m}$) para aplicação em processos de microfiltração (Mestre et al., 2019)

A augita é um silicato cujos elementos Ca e Mg ocupam a coordenação octaédrica, e os tetraedros Si-O formam uma cadeia longa, sendo significativamente afetado pela presença de Fe_2O_3 (Zhang, 2023). Tais elementos correspondem a composição química das matérias primas utilizadas, sendo assim, as condições de queima e o elevado teor de Fe_2O_3 , podem ter influenciado no seu surgimento. Souza et al. (2011) em seu trabalho, não obtiveram o mesmo componente no resultado final da membrana produzida com CBCA, porém as cinzas utilizadas pelo mesmo continham uma maior quantidade de SiO_2 (85,5%) e menor de Fe_2O_3 (1,3%) se comparadas as utilizadas no presente trabalho.

No geral, ambas as membranas foram majoritariamente formadas por calcita, que de acordo com Ayza (2017) podem conferir resistência e ser um grande formador de poros na estrutura da mesma, o que pode explicar o elevado valor de porosidade obtido.

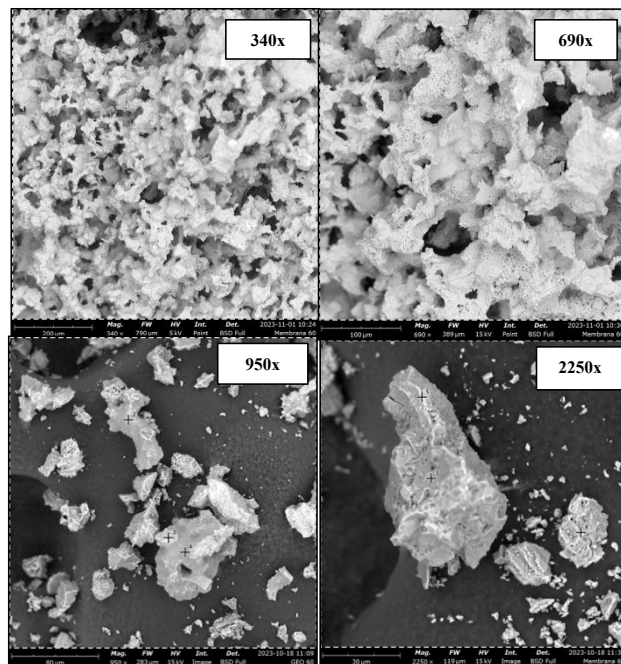
As Figuras 3.4 e 3.5 representam análise morfológica e microestrutural realizada por MEV para as membranas M1 e M2, inteiras e maceradas, respectivamente.

Figura 3.4 - Micrografias da amostra M1 (40%).



Fonte: Autora, 2023.

Figura 3.5 – Micrografias da amostra M2 (60%).



Fonte: Autora, 2023.

Visualmente percebe-se, em ambas as membranas (Figuras 5 e 6), uma elevada quantidade de poros, representada pelas regiões mais escuras. Isso justifica o alto valor obtido para a porosidade que é consequência da queima da matéria orgânica presente nas cinzas do

bagaço de cana-de-açúcar, coerente também com a composição mineralógica observada no DRX, formada em grande parte por calcita, agente formador de poros.

Verifica-se a formação de cristais, mais visíveis na imagem com aproximação de 7000x na membrana M1, com partículas anisométricas e arestas bem definidas, que possivelmente são correspondentes ao quartzo (Cordeiro, 2009).

Observa-se a origem de pescoço e coalescência dos grãos (Souza, 2011) o que demonstra a sinterização no material cerâmico. Nota-se que ambas as amostras apresentam heterogeneidade com relação ao tamanho de poros, variando os diâmetros médios de 3 a 10 μm , de acordo com os resultados das análises de porosimetria. Apesar disso, a membrana M1 ainda demonstra maior uniformidade na distribuição de poros, o que vai refletir em uma maior seletividade para ser aplicado em processos de filtração. Nas micrografias da M2 macerada, percebe-se a existência de grãos com estrutura mais densa e aparentemente com diâmetros menores de poros, correspondendo aos valores obtidos de 3,57 μm na análise do diâmetro médio de poros, obtidos por porosimetria de intrusão por mercúrio, o que possibilita sua aplicação para operações de microfiltração.

Andrade et al. (2019) concluíram em seu trabalho que as características morfológicas das membranas dependem fortemente da temperatura de sinterização. Neste trabalho, como as membranas foram sinterizadas a 1200 °C, o tamanho médio dos poros (regiões mais escuras) aumentou devido à fase líquida formada durante o processo de sinterização, que preencheu os poros de menor diâmetro e conseqüentemente destacou os maiores.

3.4 CONCLUSÃO

As membranas cerâmicas produzidas no presente estudo se aplicam para o uso em processos de microfiltração, visto que, as mesmas apresentaram tamanho de poro na faixa de 1 - 10 μm , o que define as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como um potencial agente formador de poros. Foram obtidos diâmetros de poros de 9,49 e 3,57 μm e porosidade aparente de 38,63% e 46,03%, para as membranas contendo 40% (M1) e 60% (M2) de CBCA respectivamente, pelo método teórico. Já por meio de análise de porosimetria por intrusão a mercúrio obteve-se porosidade de 56 e 57%, respectivamente, o que ocorreu devido a técnica abranger mais profundamente o poro das membranas. Neste caso, a membrana com 60 % de CBCA apresentou melhores características para microfiltração, com elevada porosidade e menor diâmetro de poro. A mineralogia das membranas foi composta por fases similares entre si, formadas principalmente por calcita, quartzo, cristobalita e hematita, além de impurezas

como siderita e augita. A microestrutura e morfologia analisada confirmou a elevada presença de poros e a existência de fases cristalinas em sua composição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12766**: Rochas para revestimento - Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

ALBUQUERQUE, F. R. et al. **Thermal Transformations of Tile Clay Before and After Kaolin Addition**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 75, p. 677-685, 2004.

ANDRADE, R. M., JAQUES N. G., SOUSA J., DUTRA R. P. S., MACEDO D. A., CAMPOS L. F. A. Preparation of low-cost ceramic membranes for microfiltration using sugarcane bagasse ash as a pore-forming agent. *Cerâmica*, João Pessoa, v. 10, n. 65, p. 620-625, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653762696>.

AYZA, Maria Magdalena Lorente. **MEMBRANAS CERÁMICAS DE BAJO COSTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**. 2017. 300 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologías Industriales y Materiales Por La Universitat Jaume I de Castellón, Universitat Jaume I de Castellón, Castellón, 2017.

BELGADA A., ACHIOU B., ALAMI YOUNSSI S., CHARIK F.Z., OUAMMOU M., CODY J.A., BENHIDA R., KHALESS K., Low-cost ceramic microfiltration membrane made from natural phosphate for pretreatment of raw seawater for desalination, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41, 1613–1621, 2021.

BIRON, D. S. Ceramic membranes applied in deparation process, *Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*. Springer, p 7-29, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-58604-5_2.

BOULKRINAT, F. BOUZERARA, A. HARABI, K. HARROUCHE, S. STELITANO, F. RUSSO, F. GALIANO, A. FIGOLI, Synthesis and characterization of ultrafiltration ceramic membranes used in the separation of macromolecular proteins, **Journal of the European Ceramic Society** v. 40, p. 5967–5973, 2020.

BOUZERARA, F.; BOULANACER, S.; HARABI, A. Shaping of microfiltration (MF) ZrO₂ membranes using a centrifugal casting method. **Ceramic International**. v. 41, p. 5159–5163, 2015.

CAMPOS, João Vitor; LAVAGNINI, Isabela Reis; FERREIRA, Julieta Adriana; MONTRAZI, Elton Tadeu; BONAGAMBA, Tito José; PALLONE, Elíria Maria de Jesus Agnolon. Análise comparativa entre diferentes ensaios porosimétricos em alumina macroporosa. *Matéria* (Rio de Janeiro), São Carlos, v. 22, n. 1, p. 1-13, 8 jan. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0265>.

CARVALHO, Camila Machado de Senna Figueiredo. **CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE SIDERITA (FeCO₃) E DISSOLUÇÃO DE HALITA (NaCl) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E MEG.** 2016. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

CORDEIRO, Guilherme Chagas; FAIRBAIRN, Romildo Dias Toledo Filho e Eduardo de Moraes Rego. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. *Quim. Nova*, Rio de Janeiro, v. 32, n. 1, p. 82-86, jan. 2009.

CHEN, Yung-Feng; Moo-Chin Wang; Min-Hsiung Hon. **Phase Transformation and Growth of Mullite in Kaolin Ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, p. 2389-2397, 2004.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. Solos - determinação da densidade real. DNER-ME 093/94, 1964.

FAN, Wan; ZOU, Dong; XU, Jingrui; CHEN, Xianfu; QIU, Minghui; FAN, Yiqun. Enhanced Performance of Fly Ash-Based Supports for Low-Cost Ceramic Membranes with the Addition of Bauxite. *Membranes*, China, v. 11, n. 9, p. 1-14, 15 set. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes11090711>.

FERRAZZO, Suéllen Tonatto; MARQUES, Sérgio Filipe Veloso; CONSOL, Nilo Cesar. Green Stabilization of Bauxite Tailings: Mechanical Study on Alkali-Activated Materials. *Journal Of Materials In Civil Engineering*, Porto Alegre, 2021.

FERREIRA, Marcos Vinícius da Silva. **ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE CORPOS CERÂMICOS INCORPORADOS COM RESÍDUO SIDERÚRGICO.** 2019. 64 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A Review On inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination*, v. 434, p. 60-80, 2018.

GUERRA K., PELLEGRINO J., Development of a techno-economic model to compare ceramic and polymeric membranes, *Separ. Sci. Technol.* 48 (2013) 51–65, <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.690808>.

GUIMARÃES, E.A.C.M. LEVANDOSKI, W. M. K., VARGAS, G. D. L. P., KORF, E. P., DERVANOSKI, A. D., Desenvolvimento de membrana cerâmica de microfiltração a partir de resíduo de casca de arroz e caulim e aplicação como pré- tratamento de efluente da indústria de papel. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Chapecó, v. 28, p. 1-22, 2023. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220220242>.

HENRIQUES, Julcelly Dayara de Oliveira; PEDRASSANI, Marina Wendt; KLITZKE, Walderson; OLIVEIRA, Thamayne Valadares de; VIEIRA, Patricia Angélica; MARIANO, André Bellin; VIEIRA, Rafael Bruno. Fabrication and characterization of low cost ceramic membranes for microfiltration of *Acutodesmus obliquus* using modified clays. **Matéria (Rio de Janeiro)**, Curitiba, v. 24, n. 4, p. 1-12, 2019. UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190004.0826>.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO. ISO 15901-1/2016: Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Geneva, 2016.

LIMA, L. K. S.; DANTAS, H. K. B.; SANTANA, L. N. L.; LIRA, H. L.. Preparação de membranas cerâmicas tubulares utilizando caulim e alumina como principais matérias-primas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p. 163-169, dez. 2018.

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*, 6, 163, 2011.

LUZ, Adão Benvindo da; CAMPOS, Antonio Rodrigues de; CARVALHO, Eduardo Augusto de; BERTOLINO, Luiz Carlos; BERTOLINO, Luiz Carlos. Argila – Caulim. In: CETEM. **Rochas e Minerais Industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2008. Cap. 12. p. 255-294.

MANNI, A., ACHIOU, B., Karim, A., Harrati, A., Sadik, C., Ouammou, M., ALAMI YOUNSSI, S., EL BOUARI, A., New low-cost ceramic microfiltration membrane made from natural magnesite for industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103906>

MEDJEMEM, N.; HARABI, A.; BOUZERARA, F.; FOUGHALI, L.; BOUDAIRA, B.; GUECHI, A.; BRIHI, N.; Elaboration and Characterization of low-cost ceramics microfiltration membranes applied to the sterilization of plant tissue culture media. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 59, p. 79– 85, 2016.

MENEZES, R. R.; BRASILEIRO, M. I.; GONÇALVES, W. P.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C. Statistical design for recycling kaolin processing waste in the manufacturing of mullite-based ceramics. *Materials Research*, v. 12, n. 2, São Carlos, 2009.

MENEZES R. R., ÁVILA Jr M. M., SANTANA L. N. L., NEVESG. A., FERREIRA H. C., *Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba*, *Cerâmica* **54**, 152-159, 2008.

MESTRE, S.; GOZALBO, A.; LORENTE-AYZA, M.M.; SÁNCHEZ, E.. Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application. **Journal Of The European Ceramic Society**, Castellón, v. 39, n. 12, p. 3392-3407, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054>.

NANDI, B.K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M.K.. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. **Applied Clay Science**, India, v. 42, n. 1-2, p. 102-110, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>.

PINTO, Carlos de Sousa. **CURSO BÁSICO DE MECÂNICA DOS SOLOS**. São Paulo: Oficina de Textos, 363 p., 2006.

RODRIGUEZ, A. M. PIANARO, S. A., BERG, E. A. T., SANTOS, A. H., Propriedades de matérias-primas selecionadas para produção de grés porcelanato. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 9, n. 1, p. 33 – 38, 2004.

SOUZA, José Everton Soares de. **Utilização de resíduo industrial de poliamida para obtenção de membranas aplicadas no tratamento de emulsões oleosas**. 2022. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba Campus I, Campina Grande, 2022.

SOUZA, A.e.; TEIXEIRA, S.R.; SANTOS, G.T.A.; COSTA, F.B.; LONGO, E.. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 92, n. 10, p. 2774-2780, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.020>.

SOUZA, R.P.A. et al. Obtaining Ceramic Filter from Rice Husk and Kaolinitic Clay. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 802, p. 232-238, dez. 2014. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.802.232>.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L., Preparation and characterization of cordierite ceramic membranes. *Cerâmica, Campina Grande*, v. 1, n. 52, p. 276-282. 2006.

ZHANG, shuai; ZHANG, yanling; WU, shaowen. Effects of zno, feo and fe₂o₃ on the spinel formation, microstructure and physicochemical properties of augite-based glass ceramics. **International journal of minerals, metallurgy and materials**, beijing, v. 30, n. 6, p. 1207-1216, 18 abr. 2023. Springer science and business media llc. <Http://dx.doi.org/10.1007/s12613-022-2489-1>.

4 ARTIGO II

MEMBRANAS CERÂMICAS DE MICROFILTRAÇÃO PRODUZIDAS A PARTIR DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CAULIM APLICADAS AO TRATAMENTO DE DIFERENTES EFLUENTES INDUSTRIAIS

Clarissa Ferreira Pin, Eduardo Pavan Korf, Gean Delise L. Pasquali

O aumento demasiado da poluição hídrica devido ao lançamento indevido de efluentes sem tratamento adequado para descarte, tem instigado a busca de pesquisadores no que diz respeito a métodos de tratamento eficazes e de baixo custo para estes efluentes, com intuito de amenizar os danos por eles causados ao meio ambiente. Entre as alternativas existentes para viabilizar o tratamento de efluentes de forma mais sustentável, tem-se as técnicas de separação dos elementos contaminantes por membranas, que são eficientes e economicamente viáveis, sendo aplicáveis tanto a processos de filtração, quanto separação e/ou clarificação. O processo de separação por membranas cerâmicas apresenta diversas vantagens em relação a filtração à base de polímeros, no entanto, se dispõe de um elevado custo de produção. Em vista disso, o presente trabalho objetivou utilizar membranas cerâmicas de baixo custo, produzidas a partir de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e caulim com diferentes proporções, para o tratamento por microfiltração de efluentes reais da indústria têxtil, do processo de purificação do biodiesel, e do efluente desengraxante proveniente da indústria metalmeccânica. Para análise da eficiência do processo de microfiltração, foram determinados, antes e após o tratamento, os parâmetros de cor, pH, condutividade elétrica, sólidos, demanda química de oxigênio (DQO), além de óleos de graxas para o efluente da lavagem do biodiesel. Nos resultados obtidos, o tamanho hidráulico médio dos poros variou de 3,30 a 3,55 μm , tornando assim as membranas cerâmicas derivadas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar adequadas para processos de microfiltração. As eficiências obtidas para os testes de filtração não foram suficientes para garantir que os efluentes estejam nos padrões de lançamento, o que indica que a membrana produzida pode ser utilizada como uma etapa de pré-tratamento, necessitando de tratamentos posteriores para que o efluente esteja adequadamente tratado.

Palavras-chave: separação por membranas; efluentes reais; cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

4.1 INTRODUÇÃO

Em virtude do cenário atual, com a evolução da poluição hídrica por ações antrópicas sobre os mananciais naturais, com a identificação de novos agentes contaminantes nos efluentes (Ferreira e Finzer, 2017), surge uma nova consciência social sobre a importância de rever os conceitos do tratamento convencional de efluentes (Shneider e Tsutiya, 2001). Dentro deste contexto, a partir da segunda metade do século XX, com a origem de novos materiais disponíveis e a necessidade da economia de energia, os processos de separação por membranas começaram a emergir da esfera laboratorial, para ter espaço nas operações industriais (Habert et al., 2006).

Os processos de filtração por membrana apresentam diversas vantagens, como: facilidade de operação, flexibilidade, economia de energia, substitui os processos convencionais, recupera produtos de alto valor agregado, flexibilidade e adaptabilidade no projeto de sistemas e no desenvolvimento de processos híbridos (Nath, 2017), o que contribui para atender a necessidade de aplicação de tecnologias mais limpas no tratamento de efluentes.

Os principais processos de separação variam conforme os tamanhos de poros das respectivas membranas (Silva e Lira, 2006). Entre estes tem-se: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e a osmose reversa, sendo utilizados nesta sequência, meios filtrantes com poros cada vez menores (Baker, 2004; Singh, 2006). Deste modo, as moléculas de tamanho inferior ao poro passam através da membrana (permeado), e as de tamanho superior ficam retidas (retido), contendo os solutos ou sólidos suspensos que deseja separar (Giraldo-Zuniga et al., 2004; Ordóñez, 2005; Pentair, 2023).

Nesta circunstância, as membranas de microfiltração apresentam-se como uma solução eficaz para o tratamento de águas residuárias e efluentes industriais, além de demonstrar projeções promissoras de utilização na produção e purificação de biocombustíveis, recuperação de produtos de alto valor na mineração e na biotecnologia (Le e Nunes, 2016).

No processo de microfiltração, as membranas cerâmicas são de grande interesse frente às poliméricas (Andrade et al., 2019), principalmente no que se refere a sua elevada estabilidade química, biológica e térmica (acima de 500°), em uma ampla faixa de pH (de 1 a 14) (Habert, 2006). Além disso, apresenta um baixo consumo de energia, ocupação de pouco espaço físico, vida útil longa e facilidade de limpeza (Silva et al., 2006)

Os notáveis avanços tecnológicos nas técnicas de fabricação de membranas cerâmicas permitem a obtenção de membranas com geometrias complexas, o que propicia a formação de maiores áreas superficiais. Isso, por sua vez, as tornam adequadas para aplicação em espaços físicos reduzidos, o que aumenta a permeabilidade do sistema de filtração. Além disso, é mantido um controle preciso sobre o tamanho e a distribuição dos poros, assegurando uma elevada seletividade, e tornando-a viável para implementação em processos de microfiltração (Silva et al., 2006).

No entanto, as membranas cerâmicas envolvem elevados custos de produção, sua composição contém basicamente óxidos de silício, alumínio, zircônio ou titânio, matérias primas que geralmente precisam ser importadas, contribuindo para o seu elevado custo de produção. Devido a isso, surge a necessidade da busca de materiais alternativos e de baixo custo, de forma a agregar valor à resíduos que muitas vezes são descartados indevidamente, e garantir uma produção mais sustentável de tais materiais (Moravia et al., 2011).

Vários estudos têm utilizado agentes formadores de poros naturais como matérias-primas de baixo custo e/ou obtidas a partir de resíduos agroindustriais para a obtenção de membranas cerâmicas aplicadas ao processo de filtração. Exemplos disso, são membranas cerâmicas para remoção de corantes a partir de argila de chocobofo (Carmo et al., 2022), com uso da argila brasgel para tratamento de efluentes oleosos (Silva et al., 2021), para microfiltração como pré-tratamento de efluente da indústria de papel a partir de resíduo de casca de arroz e caulim (Guimarães et al., 2023), para ultrafiltração a partir de carvão ativado como agente formador de poros (Vicente et al., 2023) e para tratamento de água a partir de material compósito de polisulfona/resíduo de scheelita (Bezerra et al., 2020).

Apesar dos recentes trabalhos relacionados ao assunto, percebe-se que ainda há uma carência de estudos referentes a avaliação do emprego da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e caulim para a produção de membranas cerâmicas de microfiltração, com avaliação da aplicação direta em efluentes industriais.

A partir disto, a presente pesquisa tem como objetivo avaliar a capacidade de membranas cerâmicas porosas preparadas a partir de diferentes proporções de cinza de bagaço de cana-de-açúcar e caulim, para microfiltração de efluentes industriais, provenientes da indústria têxtil, da produção de biodiesel e da indústria metalúrgica.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Sistema de filtração

O processo de filtração foi conduzido testando-se membranas de duas proporções diferentes, compostas por 40% (M1) e 60% (M2) de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) da massa total das membranas produzidas, segundo a metodologia de Guimarães et al. (2023). Inicialmente as membranas foram lavadas com água destilada para remoção de possíveis impurezas presentes em sua superfície. O sistema ocorreu em fluxo descendente, com filtração perpendicular, em kitassato, impulsionado por uma bomba de vácuo acoplada a um funil, contendo uma membrana cerâmica de 10 cm de diâmetro. As condições operacionais dos experimentos foram 20°C e 0,66 bar, determinadas pela temperatura de coleta do efluente e pela pressão de operação da bomba de vácuo.

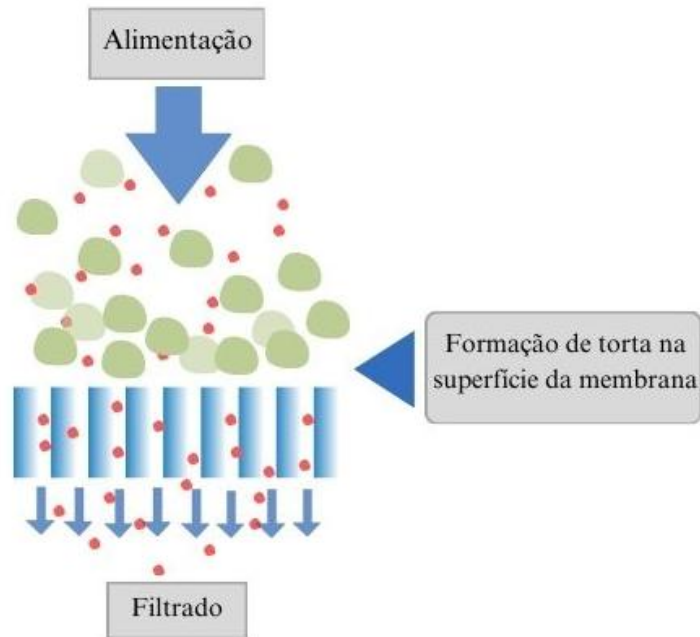
4.2.2 Análises físico-químicas

Os efluentes investigados neste estudo foram as águas residuárias brutas provenientes de três processos industriais: indústria têxtil, da etapa de purificação do combustível bruto da indústria de biodiesel e efluente de desengraxante das peças produzidas em uma indústria metalmeccânica. Os efluentes foram cedidos pelas respectivas indústrias situadas no estado do Rio Grande do Sul. Os parâmetros analisados foram: cor, pH, condutividade elétrica, sólidos, demanda química de oxigênio (DQO), além de óleos de graxas para o efluente da lavagem do biodiesel, sendo determinados de acordo com as metodologias do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2005).

4.2.3 Modelagem matemática do sistema de filtração

A modelagem matemática do sistema de filtração utilizado neste estudo foi baseada no conceito de escoamento convencional, ilustrado na Figura 4.1. A solução a ser filtrada é escoada perpendicularmente à parede da membrana (meio filtrante) (Metcalf e Eddy, 2016).

Figura 4.1 - Filtração perpendicular a superfície da membrana



Fonte: Autora, 2023.

Neste caso, o soluto acumula-se na parede da membrana, cujo fenômeno é chamado de formação de torta. Esta torta aumenta a resistência do meio filtrante e causa a diminuição do fluxo permeado de forma contínua. Este escoamento também é conhecido como filtração frontal (Noble e Stern, 1995).

A eficiência do sistema de filtração dos efluentes foi obtida através da Equação (4.1),

$$Eficiência\ de\ remoção = \frac{(EB - EF)}{EB} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Onde: (EB) representa o resultado dos parâmetros do efluente bruto e (EF) representa o resultado dos parâmetros pós filtração pela membrana.

O fluxo que permeia o sistema filtrante representa a vazão volumétrica de permeado por unidade de área de permeação da membrana. A Equação (4.2) define o fluxo volumétrico, representada por [L.m⁻².h⁻¹].

$$J = \frac{Q}{A} \quad \text{Equação (4.2)}$$

Quando a alimentação consiste de uma solução qualquer, o fluxo apresenta um comportamento linear inicial e, à medida que a pressão é aumentada, esse sofre uma diminuição. Essa diminuição de fluxo está relacionada com os fenômenos de polarização por concentração e *fouling* (Guizard e Rios, 1996).

O fluxo através da membrana é fortemente influenciado pela temperatura da solução de alimentação, uma vez que o fluxo é função da viscosidade dinâmica da solução que, por sua vez, é função da temperatura. Outros parâmetros importantes que afetam o fluxo através da membrana são o pH e a força iônica (Metcalf e Eddy, 2016).

No processo de separação por membranas filtrantes, geralmente considera-se o escoamento em regime laminar em um leito poroso causado pela ação de uma ou mais forças motrizes. Para membranas porosas a força motriz é a pressão transmembrana (ΔP) e o fluxo (J), por sua vez, também é determinado pela razão entre a pressão transmembrana e a resistência da membrana (ou por sua permeabilidade), que muitas vezes, são proporcionais (Persson et al., 1995), conforme Equação (4.3).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_T} \quad \text{Equação (4.3)}$$

Onde:

J é o fluxo de permeado [$\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$];

ΔP é a pressão transmembrana [Pa];

μ é a viscosidade dinâmica [Pa.s]; e

R_T é a resistência da membrana.

Persson et al., (1995) descreveram em seus estudos de compactação de membranas porosas que a lei de Darcy adaptada para membranas (modelo das resistências) é a descrição fenomenológica mais comum para o fluxo através de um meio poroso. E a constante de proporcionalidade entre o fluxo e a pressão apresentada na Equação (4.3), quando o fluido é exclusivamente a água, é chamada de permeabilidade hidráulica (L_p) (Equação (4.4)).

$$J = L_p \times \Delta P \quad \text{Equação (4.4)}$$

A permeabilidade hidráulica pode ser obtida a partir do fluxo medido em diferentes pressões ou a partir da equação de Hagen-Poiseuille (Equação (4.5)).

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta x} \quad \text{Equação (4.5)}$$

Onde:

ε é a porosidade da membrana;

τ é o fator de tortuosidade dos poros (para poros cilíndricos perpendiculares, a tortuosidade é igual a 1);

μ é a viscosidade dinâmica do fluido [Pa s];

Δx é a espessura da membrana [m];

R_p é o raio hidráulico do poro [m];

L_p é a permeabilidade hidráulica [m Pa⁻¹ s⁻¹].

A viscosidade dinâmica da água a 20 °C considerada foi de 1,01 x 10⁻³ Pa s⁻¹.

Conforme Julbe e Ramsay (1996), o diâmetro hidráulico dos poros descreve-se como um método dinâmico para obtenção da caracterização estrutural dos poros ativos (Equação (4.6)).

$$D_p = 2 \cdot \left(\frac{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta x \cdot L_p}{\varepsilon} \right)^{0,5} \quad \text{(Equação 4.6)}$$

Assim, a determinação da permeabilidade hidráulica (L_p) da membrana foi realizada conforme a Lei de Darcy, Equação (4.4), através de testes experimentais utilizando água destilada, considerando volume de água (V [m³]), utilizando-se a área superficial efetiva de filtração da membrana (A [m²]), tempo de filtração (t [s]) e a pressão transmembrana (ΔP).

O estudo do fluxo permeado, de acordo com a Lei de Darcy, foi obtido pela análise da influência dos efluentes brutos na colmatação da membrana ao longo do tempo, sendo avaliados sete ciclos, a cada 25 mL (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mL) em operação de pressão constante à 0,66 bar.

4.2.4 Porosimetria

Realizou-se também a determinação do diâmetro médio dos poros por meio de porosimetria com intrusão de mercúrio, no equipamento AutoPore IV – Micromeritics, de acordo com o procedimento descrito pela norma ISO 15901-1/2016. O volume de mercúrio que penetra na amostra é função da pressão hidrostática aplicada, que é relacionada ao diâmetro dos poros pela equação de Washburn ($d_p = -4 \cdot y \cdot \cos\theta / P$). As medidas foram efetuadas com leitura gradual para cada pressão aplicada nas amostras encaminhadas.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Sistema de filtração dos efluentes brutos

A análise da eficiência de remoção M1 (40% cinza) e M2 (60% cinza) quanto aos parâmetros físico-químicos avaliados no efluente têxtil foi apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente têxtil bruto e filtrado nas membranas M1 e M2 por microfiltração.

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto	Efluente Filtrado (M1)	Efluente Filtrado (M2)	Eficiência M1 (%)	Eficiência M2 (%)
Condutividade elétrica	mS.cm ⁻¹	3,076	2,67	2,74	13,20	10,92
Cor	UC	277,33	194,00	244,00	30,05	12,02
DQO	mg.O ₂ .L ⁻¹	21600,84	21212,91	23670,57	1,80	-
pH	-	10,24	9,84	9,96	3,91	2,73
Turbidez	NTU	502,75	435,52	469,72	13,37	6,56
Sólidos totais dissolvidos (S.T.D.)	mg.L ⁻¹	2060,33	1092,00	1280,50	46,99	37,85
Sólidos totais (S.T.)	mg.L ⁻¹	2700,00	1633,33	2000,00	42,37	25,93
Sólidos totais fixos (S.T.F)	mg.L ⁻¹	1966,67	1133,33	1366,67	33,90	30,51

Fonte: Autora, 2023.

O efluente têxtil bruto coletado é resultado de vários processos que utilizam água na indústria. Visualmente, o mesmo apresentou cor azul escura, sem odor característico, sendo que aparentemente haviam poucos materiais particulados.

Na avaliação de remoção de parâmetros físico-químicos, nota-se que a membrana não foi eficiente quando aplicada a este efluente, sendo a membrana M1, desenvolvida com menor quantidade de cinzas, a que obteve os melhores resultados.

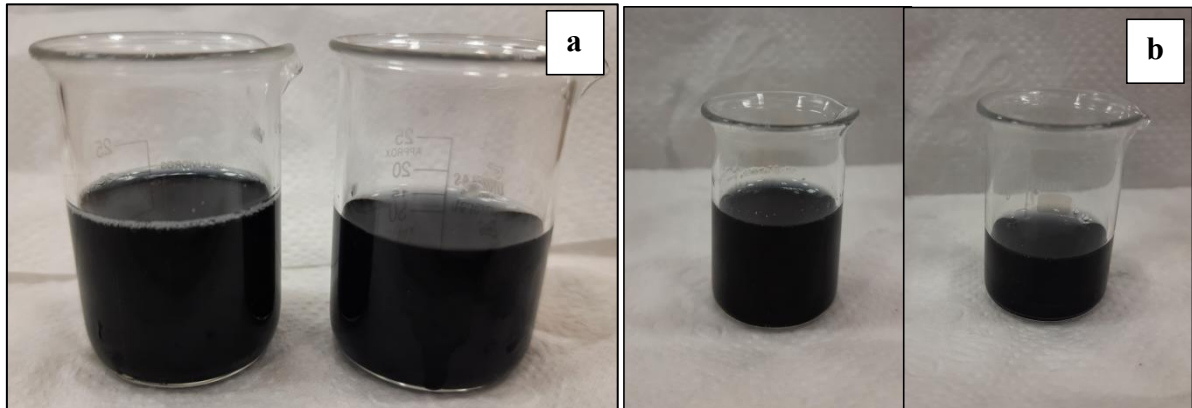
A retenção de sólidos e bactérias, característica específica das membranas de microfiltração, se apresenta como o principal fator que colaborou para a redução dos parâmetros associados aos sólidos em suspensão. No entanto um fenômeno que deve ser considerado é o da adsorção, que pode ser o responsável pela remoção da cor, mesmo que a baixas proporções, visto que a CBCA e o caulim são materiais que possuem potencial válido cientificamente como adsorvente, função que também pode ocorrer quando aplicados na formulação base da membrana cerâmica de filtração (Moraes 2014; Ferreira et al., 2015). As altas concentrações de DQO no efluente bruto, provavelmente se devem a elevada carga de corante presente no mesmo e sais (Batista, 2019). Na filtração, a membrana M1 não foi efetiva e a M2 aumentou a taxa de DQO, possivelmente devido o processo de sinterização não ter sido em tempo ou temperatura suficiente para degradar completamente os compostos orgânicos de uma maior quantidade de cinzas, ou devido a presença de íons, capazes de influenciar o nível de DQO.

Os valores de pH diminuíram, mas ainda se mantiveram acima do permitido pela resolução Resolução Conama nº 430/2011, que determina os padrões de lançamento de efluentes, sendo o pH padrão na faixa de 5 à 9.

Batista (2019), testou membranas formadas por cinza de bagaço de cana-de-açúcar e argila (composição de 30% CBCA e 70% argila) no tratamento de três amostras de diferentes efluentes têxteis. Dentre estas, uma apresentava características semelhantes a do presente trabalho, para a mesma os resultados também foram de baixa eficiência, com 0,59% de remoção de DQO e 12,51% de remoção de sólidos totais dissolvidos e 59,05% de sólidos em suspensão. Já para as demais amostras, cujo valor de sólidos em suspensão e turbidez eram maiores, o mesmo obteve bons resultados, com remoções de 82 a 96% para a maioria dos parâmetros avaliados, o que especifica a capacidade membranas de microfiltração, cujo tamanho de poros correspondentes se aplicam com melhor eficiência para remoção de sólidos e turbidez.

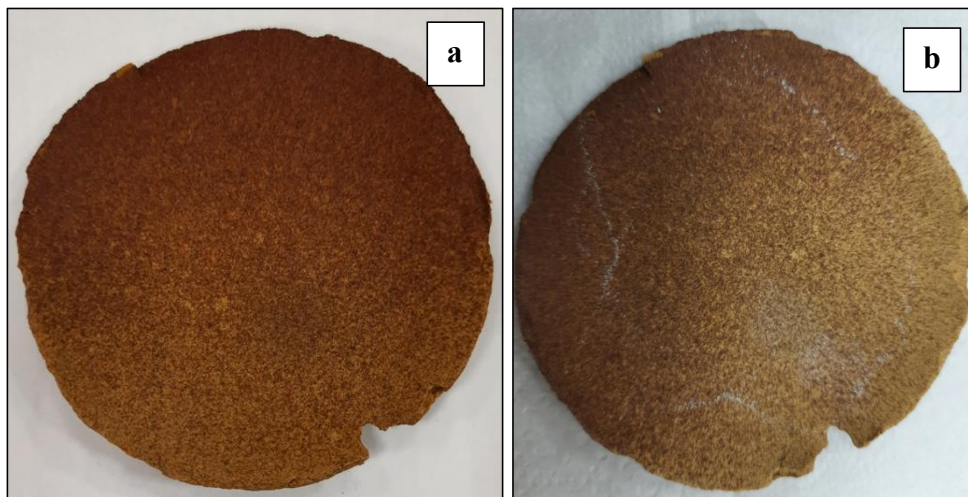
Nas Figuras 4.2 e 4.3 pode-se observar a diferença dos efluentes têxteis brutos e filtrados, assim como a membrana antes e após a filtração, com os residuais retidos na mesma. Nota-se que não houve diferenças aparentes no efluente em relação ao tratamento com M1 e M2. Na membrana foi possível visualizar as partículas sólidas já secas na superfície da membrana.

Figura 4.2 - Diferença entre efluente têxtil bruto e filtrado para membranas M1 (a) e M2 (b).



Fonte: Autora, 2023.

Figura 4.3 – Diferença da membrana antes e após a filtração do efluente têxtil a) antes da filtração b) após filtração.



Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 4.2 dispõe os resultados para a caracterização do efluente coletado na indústria de biodiesel, referente a água residual do processo de lavagem do produto bruto e os resultados após a filtração.

Tabela 4.2 - Caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente de lavagem de biodiesel bruto e filtrado nas membranas M1 e M2 por microfiltração.

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto	Efluente Filtrado (M1)	Efluente Filtrado (M2)	Eficiência M1 (%)	Eficiência M2 (%)
Condutividade elétrica	mS.cm ⁻¹	9,019	8,87	8,97	1,65	0,54
Cor	UC	2790,67	467,33	567,33	83,25	79,67
DQO	mg.O ₂ .L ⁻¹	22048,01	21861,01	23451,22	0,85	-
pH	-	1,71	5,61	6,27	-	-
Turbidez	NTU	431,39	143,04	128,29	66,84	70,12
Sólidos totais dissolvidos (S.T.D.)	mg.L ⁻¹	3828,5	2829,33	2940,17	26,10	23,20
Sólidos totais (S.T.)	mg.L ⁻¹	42900	27000,00	29000,00	37,06	32,40
Sólidos totais fixos (S.T.F)	mg.L ⁻¹	41000	25533,33	26300,00	37,72	35,85
Óleos e Graxas	mg.L ⁻¹	1700	450	1050	73,53	38,24

Fonte: Autora, 2023.

O efluente bruto da lavagem do biodiesel se apresentou visualmente com coloração amarelada, forte odor de óleo, turvo e viscoso.

Neste efluente a membrana M1 também apresentou melhor eficiência na maioria dos parâmetros avaliados, obtendo resultados significantes para remoção de cor (83,25%), que demonstra que foi possível filtrar parcialmente partículas e moléculas de ácidos graxos, ésteres de ácido graxos e gliceróis, que possivelmente foram lixiviados durante o processo de lavagem do biodiesel, os quais contribuem para a coloração do efluente (Rodriguez, 2017), o que também pode ser atribuído ao fenômeno de adsorção. No entanto, o efluente filtrado ainda apresentou um valor muito acima do permitido para os corpos receptores, o qual a legislação define como até 70 UC, logo se esses valores se apresentarem muito elevados, poderão afetar a concentração padrão estabelecida para o corpo receptor.

Nota-se uma elevada carga de DQO neste efluente devido a uma grande quantidade de carga orgânica, que não foi eficientemente removido pelas membranas e também aumentou com o uso da membrana que contém maior quantidade de cinza (M2).

O pH obtido para o efluente bruto foi de 1,71, extremamente ácido devido à presença de grandes quantidades de ácidos graxos. Após a filtração aumentou-se o pH para níveis

permitidos para o lançamento de efluentes, de acordo com a Resolução Conama nº 430/2011, na faixa de 5 a 9. Esse aumento do pH pode estar relacionado à presença de óxidos alcalinos na composição das membranas, como Al_2O_3 , Na_2O e K_2O (Rodriguez et al, 2004).

Na remoção de turbidez, a membrana M2 demonstrou uma eficiência superior que M1, no entanto, ambas obtiveram uma remoção satisfatória (66,84% para M1 e 70,12% para M2). Apesar da quantidade de sólidos totais ter apresentado somente, 37,06% (M1) e 32,40% (M2) de remoção, o efluente bruto demonstrou a presença de uma elevada carga de sólidos totais, dissolvidos e fixos. O valor da eficiência de remoção da turbidez também pode estar relacionado a capacidade de retenção de óleos e graxas da membrana, cujo resultado para M1 foi de 73,53% de retenção e 38,24% para M2.

Das, Chakrabarty e Barkakati (2017) estudaram a variação da eficiência de remoção de óleos e graxas por microfiltração frente ao uso de diferentes temperaturas de sinterização da membrana e variando as pressões transmembrana e as concentrações de óleo nos efluentes, e concluiu que as membranas apresentaram maior capacidade de retenção para efluentes com maior concentração de óleo, utilizando menor pressão transmembrana aplicada, independente da temperatura de sinterização. O mesmo obteve uma retenção de 95,4% para a concentração de óleo de alimentação de 250 mg/L e pressão aplicada de 137,89 kPa.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 pode-se observar a diferença dos efluentes brutos e filtrados, assim como a membrana M1 antes e após a filtração, com o residual de sólidos e óleos retidos na mesma. Visualmente nota-se a redução da turbidez, associada a retenção de sólidos e óleos pela membrana. Não houve diferenças aparentes significativas quanto ao tratamento com M1 e M2.

Figura 4.4 - Diferença entre efluente de biodiesel bruto e filtrado para membranas M1 (a) e M2 (b).

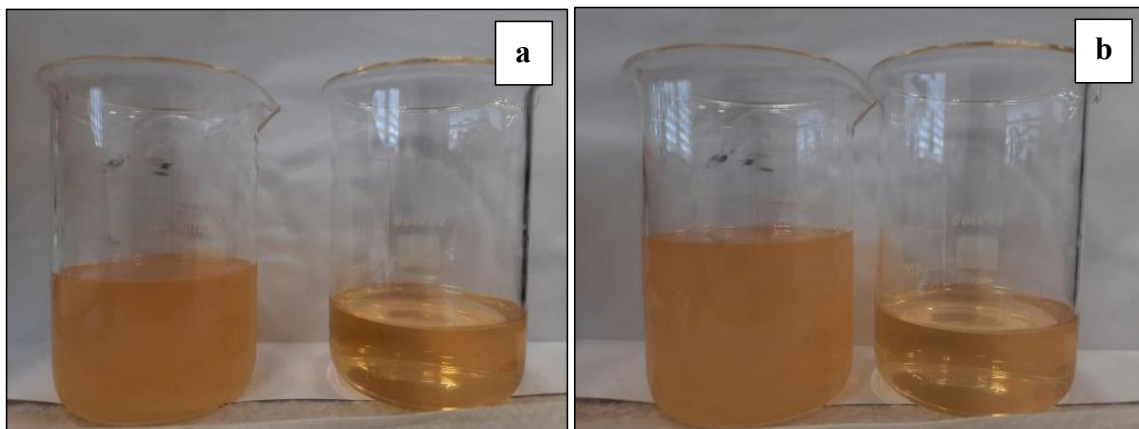
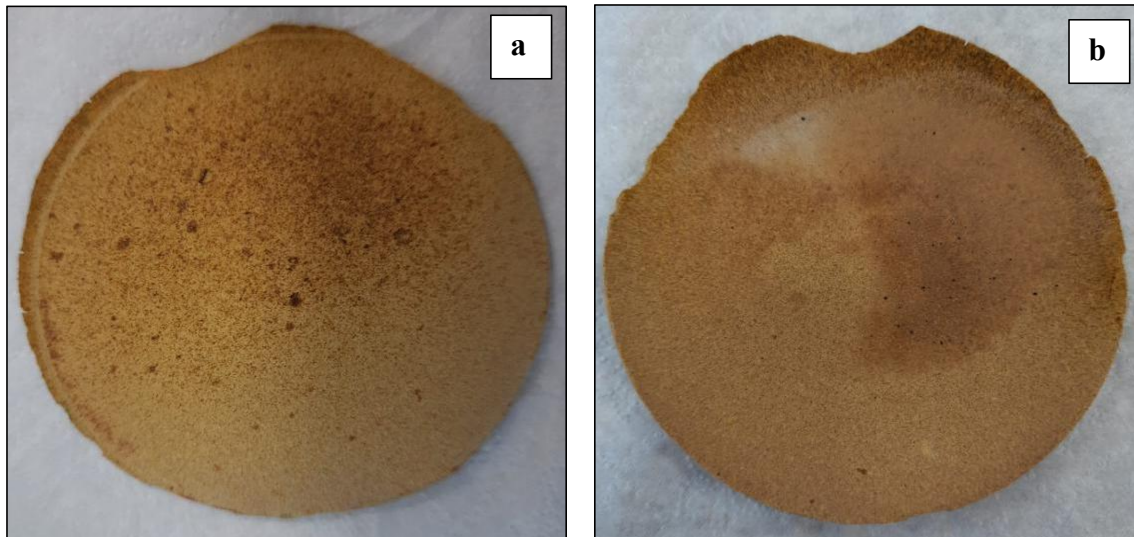


Figura 4.5 - Diferença membrana antes e após filtração efluente de biodiesel: a) antes da filtração b) pós filtração.



Fonte: Autora, 2023.

Os resultados obtidos para a filtração do efluente desengraxante da indústria metalmeccânica estão expostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente desengraxante bruto e filtrado nas membranas M1 e M2 de microfiltração.

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto	Efluente Filtrado (M1)	Efluente Filtrado (M2)	Eficiência M1 (%)	Eficiência M2 (%)
Condutividade elétrica	mS.cm ⁻¹	13,156	10,047	10,63	23,63	19,20
Cor	UC	1984,00	1567,33	1628,44	21,00	17,92
DQO	mg.O ₂ .L ⁻¹	21322,09	21316,28	22016,65	0,03	-
pH	-	11,01	10,31	10,83	-	-
Turbidez	NTU	407,026	324,667	337,050	14,78	7,26
Sólidos totais dissolvidos (S.T.D.)	mg.L ⁻¹	7251,33	3637,67	4511	49,83	37,79
Sólidos totais (S.T.)	mg.L ⁻¹	14466,68	11966,67	12233,33	17,281	15,438
Sólidos totais fixos (S.T.F)	mg.L ⁻¹	12626,68	8920,00	9200,00	29,356	27,138

Fonte: Autora, 2023.

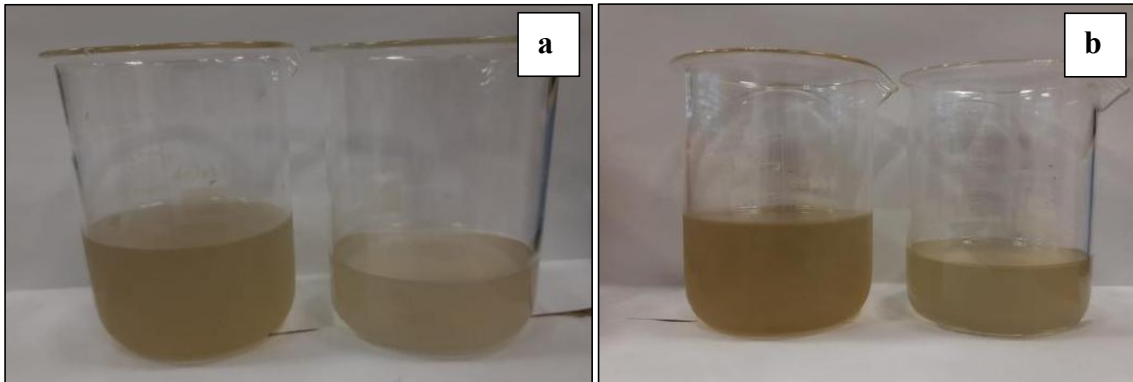
Ao decorrer do banho de desengraxe, o efluente gerado vai agregando contaminantes provenientes das peças lavadas, tais como, sólidos, tanto suspensos como sedimentáveis, demanda química de oxigênio (DQO), cor e turbidez (Rosa e Jahn, 2023).

Na filtração do efluente desengraxante, a membrana M1 também foi mais vantajosa. Para parâmetros de cor, turbidez e DQO as membranas não foram efetivas, por se tratar de uma membrana de microfiltração. Por outro lado, neste efluente, a membrana M1 obteve a melhor eficiência de remoção de sólidos totais dissolvidos comparado aos demais parâmetros testados no presente trabalho, provavelmente devido ao tamanho das partículas serem maiores que nos demais efluentes testados, ficando, assim, retidas nos poros da membrana. Os parâmetros de DQO, sólidos totais e fixos, e turbidez se apresentam em elevadas concentrações. Segundo Casagrande (2011), nestes tipos de efluentes, a elevada concentração de sólidos está possivelmente associada a poeiras, fumos e limalhas, advindas das soldas e cortes das peças. O fato dos desengraxantes apresentarem em sua composição sais (Souza et al., 2021), pode exercer grande influência no “*fouling*”, já que podem interagir quimicamente com a composição da membrana ou se precipitar na superfície da mesma (Beal et al., 2003). Além disso, Segundo Rosa e Jahn (2023), pode ocorrer lixiviação de metais durante o desengraxe, como cromo, manganês, chumbo, zinco e outros, fatores que possivelmente afetaram na baixa remoção dos níveis de turbidez, já que pelo tamanho das partículas, as mesmas passam através poros da membrana de microfiltração (10 μm - 100 nm).

A DQO, também apresenta um valor elevado na amostra bruta, o que naturalmente está associado à composição orgânica do desengraxante.

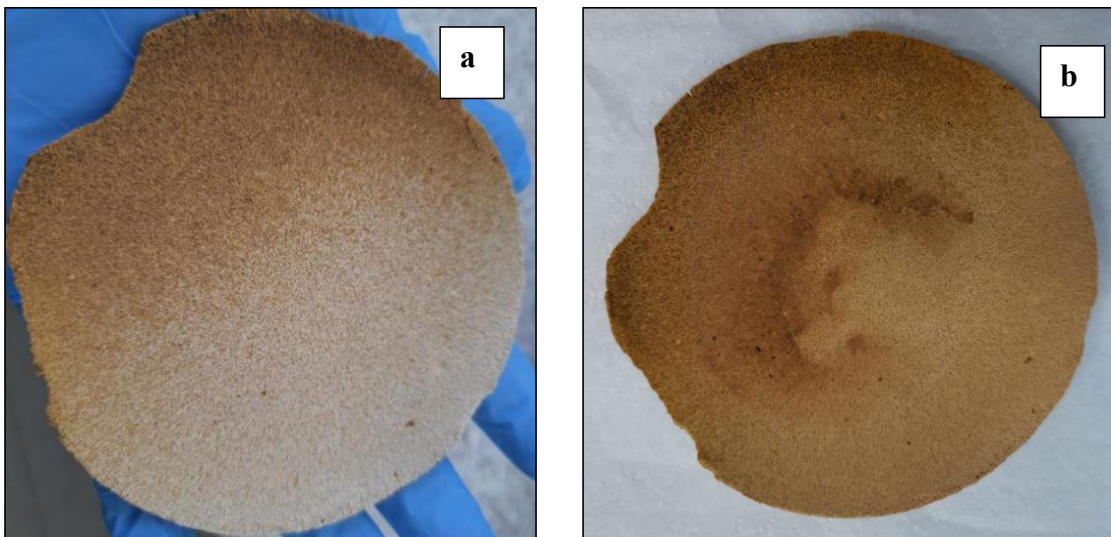
Nas Figuras 4.6 e 4.7 observa-se os efluentes de desengraxante antes e após a filtração com M1 e M2, e o estado da membrana M1 utilizada neste processo. Também não houve diferença aparente entre o efluente filtrado com M1 e M2, no entanto nota-se a redução da turbidez e dos sólidos contidos no mesmo em ambos os processos. Na membrana foi possível visualizar partículas de sólidos e graxas que ficaram retidos em sua superfície.

Figura 4.6 - Diferença do efluente desengraxante bruto e filtrado para membranas M1 (a) e M2 (b).



Fonte: Autora, 2023.

Figura 4.7 - Diferença da membrana antes e após filtração efluente desengraxante: a) antes da filtração b) pós filtração.



Fonte: Autora, 2023.

4.3.2 Modelagem matemática

Para a análise do desempenho das membranas cerâmicas produzidas, foi realizada a avaliação da permeabilidade hidráulica das mesmas. Este é um fator importante nas aplicações de membranas, pois possibilita o estudo de parâmetros para tratar maiores quantidades de efluentes, minimizando os custos (Hsieh, 1996).

As Tabelas 4.4 e 4.5 indicam, respectivamente, os dados obtidos pela caracterização da filtração com a membrana M1 e M2.

Tabela 4.4 - Caracterizações do sistema de filtração realizado a 20°C e 0,66 bar utilizando água destilada para M1.

Análise	Valor	Unidade
Permeabilidade hidráulica Lp	$2,60 \times 10^{-4} \pm 1,11 \times 10^{-4}$	$\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$
Diâmetro hidráulico dos poros Dp	$3,03 \pm 0,66$	μm
Resistência total da membrana Rt	$4,22 \times 10^{12} \pm 1,80 \times 10^{12}$	m^{-1}

Tabela 4.5 - Caracterizações do sistema de filtração realizado a 20°C e 0,66 bar utilizando água destilada para M2.

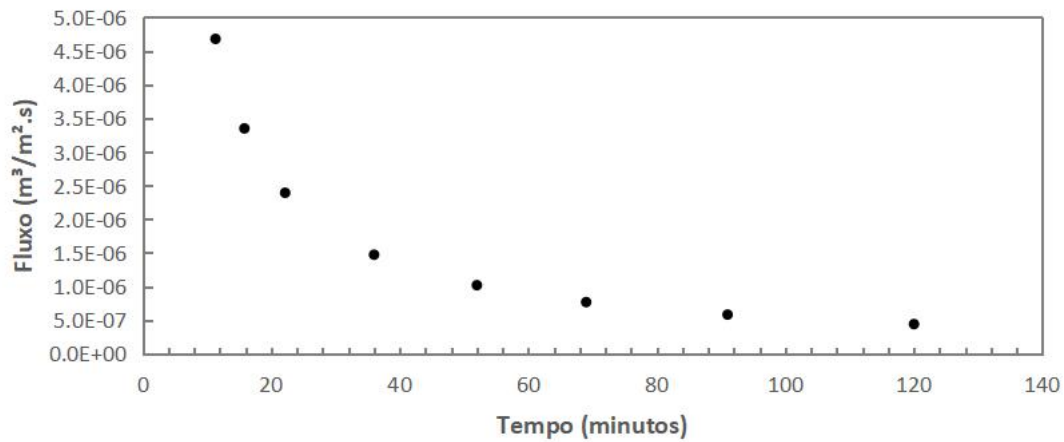
Análise	Valor	Unidade
Permeabilidade hidráulica Lp	$3,15 \times 10^{-4} \pm 2,25 \times 10^{-4}$	$\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$
Diâmetro hidráulico dos poros Dp	$3,55 \pm 1,36$	μm
Resistência total da membrana Rt	$4,25 \times 10^{12} \pm 3,03 \times 10^{12}$	m^{-1}

Fonte: Autora, 2023.

A permeabilidade à água e o diâmetro hidráulico dos poros, determinados pela lei de Poiseuille, aumentaram com o aumento da quantidade de cinzas na composição das membranas, já a resistência total das membranas queimadas não apresentou mudança significativa. Resultados semelhantes foram obtidos por Andrade et al. (2019) com o uso da cinza de bagaço de cana-de-açúcar. O valor obtido para o diâmetro hidráulico dos poros indica a possibilidade de aplicação das membranas para microfiltração (1 a 10 μm), sendo de 3,03 e 3,55 μm para M1 e M2, respectivamente. No entanto com a análise por meio de porosimetria de intrusão a mercúrio, obteve-se diâmetros médios de poro de 9,49 e 3,57 μm para M1 e M2, respectivamente, nota-se que o diâmetro obtido para M2 foi muito próximo ao obtido pela modelagem matemática, porém para M1 o valor foi mais alto, possivelmente por M1 talvez conter uma maior heterogeneidade de tamanhos de poro ao longo da membrana, o que elevou a média obtida com a intrusão de mercúrio, ademais a pressão utilizada para o teste de permeabilidade hidráulica pode não ter sido suficiente para preencher os poros mais internos, já a intrusão a mercúrio analisou a membrana em sua totalidade.

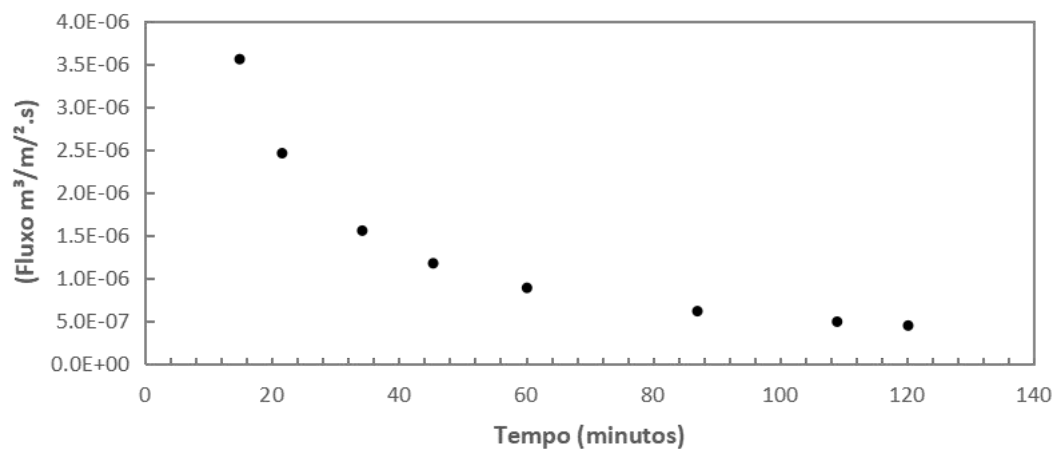
As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam o fluxo permeado obtido utilizando o efluente gerado no processo de lavagem do biodiesel. Definiu-se esse efluente por apresentar a maior quantidade de sólidos totais entre os efluentes estudados no presente trabalho, o que facilita a percepção da ocorrência do *fouling*.

Figura 4.8 - Fluxo permeado de efluente da lavagem do biodiesel (M1)



Fonte: Autora, 2023.

Figura 4.9 - Fluxo permeado de efluente da lavagem do biodiesel (M2)



Fonte: Autora, 2023.

Ambas as membranas demonstraram um declínio acentuado do fluxo após 10 minutos de filtração, e após aproximadamente 40 minutos de operação os fluxos reduziram gradualmente sua variação, que começou a se tornar mais lenta. Esta estabilização pode ser

atribuída tanto a efeitos combinados a saturação dos poros pela deposição de partículas, como à polarização da concentração na superfície das membranas. Dentre as membranas, a que apresentou composição com menor quantidade de cinzas (M1), resultou em maiores fluxos transmembrana, o que pode ser devido a mesma apresentar um diâmetro médio de poro maior, segundo a análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, e conseqüentemente uma resistência total um pouco menor.

Com a existência de agentes surfactantes e partículas sólidas no efluente oleoso, o óleo pode estar presente na água em quatro formas distintas: livre, com gotículas de diâmetro superior à 150 μm , disperso, apresentando gotículas de diâmetro entre 50 e 150 μm , emulsificado, com valores abaixo de 50 μm , e dissolvido (Pintor et al., 2016). Entende-se que as diferentes distribuições de tamanhos das gotas do efluente testado também influenciaram na ocorrência do bloqueio dos poros, visto que as mesmas apresentam diâmetros maiores que o diâmetro hidráulico das membranas.

Segundo Delcolle (2017), a variação do fluxo se relaciona não somente com a diferença na estrutura das membranas, como composição, tamanho de poros, porosidade, mas também se dá pela seletividade do material das membranas em relação aos componentes da mistura ou do fluido em estudo, o que pode interferir no aumento ou redução da camada polarizada na superfície das membranas, e por conseqüência, no fluxo permeado.

O estudo do fluxo permeado permite compreender o *fouling* que ocorre na membrana em relação ao efluente permeado, o que é de grande relevância, pois possibilita o ajuste dos processos de limpeza das membranas e a definição das melhores condições operacionais, o que auxilia na redução dos prejuízos no sistema.

4.4 CONCLUSÃO

As membranas cerâmicas desenvolvidas se aplicam ao processo de microfiltração pois ambas apresentaram tamanho de poro entre 10 μm e 100 nm. Na filtração dos efluentes brutos (têxtil, de lavagem de biodiesel e desengraxante), a membrana com menor quantidade de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (M1 com 40% de CBCA) demonstrou maior eficiência na remoção dos parâmetros avaliados, o que pode estar relacionado com seu menor tamanho de poro, comparado a membrana M2 (60% de CBCA), principalmente em relação a remoção de cor, turbidez e óleos no efluente de lavagem de biodiesel, obtendo 83,25%, 70,12% e 73,53% de remoção, respectivamente, o que também se atribui a uma possível ocorrência do fenômeno de adsorção. Quanto a condutividade um dos parâmetros avaliados nos efluentes

testados, houve remoções na ordem de 13,2% (M1), 10,9% (M2) em relação ao tratamento do efluente têxtil, para o efluente da lavagem de biodiesel a remoção foi muito baixa, na ordem de 1,6% para a membrana M1 e 0,5% para M2, e para o efluente da indústria metal mecânica a remoção foi de 23,6% M1 e 19,2% M2. Estes valores já eram esperados, visto se tratar de uma membrana de microfiltração, onde o tamanho dos poros é relativamente grande para a finalidade de remoção íons, partículas metálicas com cargas residuais não nulas, elétrons livres, sais dissolvidos ou compostos inorgânicos, responsáveis pela condutividade nos efluentes (Choo-In, 2019). Os efluentes brutos avaliados apresentaram elevados valores de sólidos e DQO, demonstrando possuir grande quantidade de compostos orgânicos, o que influenciou na formação de *fouling* na superfície da membrana, impossibilitando a obtenção de valores de remoção que se enquadram no padrão proposto pelas resoluções do Conama. Dessa forma, entende-se que um pós-tratamento dos efluentes empregado associativamente às membranas, seja interessante para contribuir com uma melhor eficiência no resultado final do processo de tratamento dos mesmos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES). Ao CNPq através de bolsa de produtividade e iniciação científica. A Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, D.C.: American Public Health Association.

ANDRADE, R. M., JAQUES N. G., SOUSA J., DUTRA R. P. S., MACEDO D. A., CAMPOS L. F. A., 2019. Preparation of low-cost ceramic membranes for microfiltration using sugarcane bagasse ash as a pore-forming agent. *Cerâmica*, João Pessoa, v. 10, n. 65, p. 620-625. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653762696>.

BAKER, R. W., 2004. Membrane Technology and Applications. 2 ed. Menlo Park: John Wiley & Sons Ltd.

BATISTA, F. P. M., 2019. Aplicação de membranas cerâmicas no tratamento de efluentes têxteis. 73 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

BEAL, L. L.; MONTEGGIA, L. O., 2003. Tratamento anaeróbico de efluente de curtume de acabamento auxiliado com membranas. Engenharia Sanitária e Ambiental, Caxias do Sul, p. 95-100.

BEZERRA, M. G.; LANDEIRA, M. A. C.; LEITE, A. M. D.; VIANA, K. M. S., 2020. Membranas de poliamida 6 por inversão de fases: formação de membranas pelos métodos de imersão em banho coagulante e por evaporação de solvente / polyamide 6 membranes by phase inversion. Brazilian Journal Of Development, Curitiba, v. 6, n. 10, p. 76611-76626. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n10-184>.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2011. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília.

CASAGRANDE, F., 2011. Tratamento físico-químico de efluentes de banhos de desengraxe. Dissertação – Engenharia Química, UCS, Caxias do Sul.

CARMO, E. S.; ARAÚJO, A. B. F. S.; RODRIGUES, M. G. F, 2022. Membrana cerâmica de baixo custo utilizando argila chocobofo, concentrado de magnesita e resíduo de granito. Ciência e Democracia, Campina Grande, p. 1107-1126. Editora Realize. <http://dx.doi.org/10.46943/vii.conapesc.2022.01.010>.

CHOO-IN, S., 2019. The relationship between the total dissolved solids and the conductivity value of drinking water, surface water and wastewater. In: International Academic Research Conference. Anais. Amsterdam.

DAS, B.; CHAKRABARTY, B.; BARKAKATI, P., 2017. Separação de óleo de águas residuais oleosas usando membrana cerâmica de baixo custo. Coreano J. Chem. Eng., v. 34, 2559–2569.

DELCOLLE, R., GIMENES, M. L., FORTULAN A. A., PEREIRA N. C., MARCUCCI, P. M. S., 2017. Membranas cerâmicas de ultra e microfiltração desenvolvidas por prensagem

isostática para o tratamento do efluente da produção de biodiesel. *Revista Aidis de Ingeniería y Ciencia Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, Maringá, v. 10, n. 2, p. 214-232.

FERREIRA, J.C.; FINZER, J.R.D., 2017. Carvão ativado de bagaço da cana-de-açúcar: adsorção de íons de chumbo. In: 38º Congresso brasileiro de sistemas particulados, 2017, Maringá. Anais [...] . Maringá: Enemp, p. 1-11.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.. Adsorção de Cu 2+ e Cr 3+ em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. *Cerâmica*, [S.L.], v. 61, n. 360, p. 435-441, dez. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132015613601945>.

GIRALDO-ZUNIGA, A. D. COIMBRA, J. S. R., MINIM, L. A., 2004. Tecnologias aplicadas ao processamento do soro de queijo. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, v. 59, n. 340-341, p. 53-66.

GUIMARÃES, E.A.C.M. LEVANDOSKI, W. M. K., VARGAS, G. D. L. P., KORF, E. P., DERVANOSKI, A. D., 2023. Desenvolvimento de membrana cerâmica de microfiltração a partir de resíduo de casca de arroz e caulim e aplicação como pré- tratamento de efluente da indústria de papel. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Chapecó, v. 28, p. 1-22. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220220242>.

GUIZARD, C.; RIOS, G., 1996. Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes. In: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. [S.I.]: Elsevier Science B.V., Cap. 12. p. 569-618.

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

HSIEH, H., 1996. *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*.

ROSA, F. C.; JAHN, J. L., 2023. Avaliação de método para reuso de efluente de desengraxe em uma indústria metalúrgica.. In: Anais do Web Encontro Nacional de Engenharia Química. Anais. Diamantina (MG) Online, Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/wendeq2023/645853-avaliacao-de-metodo-para-reuso-de-efluente-de-desengraxe-em-uma-industria-metalurgica>.

JULBE, A; RAMSAY, J.D.F., 1996. Methods for the characterization of porous structure in membrane materials. *Membrane Science and Technology*, v. 4, 67-118, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80007-6](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80007-6)

LE N.L., NUNES S.P., 2016. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability, *Sustain. Mater. Technol.* 7, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.02.001>

METCALF, L.; EDDY H. P., 2016 *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*. 5. ed. Porto Alegre: AMGH.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S., 2011. Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. *Eng Sanit Ambient*, Belo Horizonte, v. 4, n. 16, p. 379-386.

MORAES, Cristiane Gomes. *DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE ZEÓLITA A UTILIZANDO O CAULIM DA AMAZÔNIA E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE Cu²⁺*. 2014. 175 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

NATH, Kaushik., 2017. *Membrane separation processes*, Second edition. PHI Learning private limited. New Delhi.

NOBLE, R.D. E STERN, S.A., 1995. *Membrane Separations Technology – principles and applications*. Elsevier Science B. V., Netherlands.

ORDÓNEZ, J. A., 2005. *Tecnología de alimentos: Componentes dos alimentos e processos*. Porto Alegre: Artmed Editora.

PERSSON, K. M.; GEKAS, V.; TRÄGARDH, G., 1995. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 155-162.

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M., S.; BOAVENTURA, R. A. R., 2016. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 297, 229–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>.

RODRIGUEZ, J. O., 2017. Determinação da potencialidade de bioadsorção do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de óleos e graxas de efluente sintético. Dissertação (Mestrado) - Curso de 2017, Mestrado em Engenharia Civil, Ilha Solteira, Cap. 98. 98 f.

RODRIGUEZ, A. M. PIANARO, S. A., BERG, E. A. T., SANTOS, A. H., 2004. Propriedades de matérias-primas selecionadas para produção de grés porcelanato. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 9, n. 1, p. 33 – 38.

SILVA, L. R. B., SILVA, F. A. S., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F., 2021. Low cost ceramic membrane for treatment of oily effluents. *Research, Society And Development*, Campina Grande, v. 10, n. 13, p. 1-19. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i13.21071>.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L., 2006. Preparation and characterization of cordierite ceramic membranes. *Cerâmica*, Campina Grande, v. 1, n. 52, p. 276-282.

SINGH, R., 2006. *Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems, Design and Operations*. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

SOUZA, M. E.; AQUINO, A. D.; GERVASONI, R.; WOSNIACK, A. J.; ARAKAKI, M., 2021. Avaliação do concentrado proveniente de uma membrana de osmose reversa para a melhoria da qualidade da água industrial. *Fundamentos da Engenharia Sanitária e Ambiental*, Paraná, 94-109, Editora Conhecimento Livre. <http://dx.doi.org/10.37423/211004882>.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T., 2001. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. ABES, São Paulo, 2001.

VICENTE, R.; CESCA, K.; SILVA, A. F. V.; OLIVEIRA, D.; ANDRADE, C. J.; AMBROSI, A., 2023. Hierarchical membrane by centrifugal casting and effects of incorporating activated carbon as pore-former. *Journal Of The European Ceramic Society*, Santa Catarina, v. 43, n. 8, p. 3447-3453. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.040>.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e o caulim se mostraram capazes de formar membranas cerâmicas para utilização em microfiltração, em virtude da sua composição química, mineralógica e principalmente dos tamanhos dos poros resultantes após submetidos ao processo de calcinação e sinterização.

As membranas cerâmicas produzidas no presente trabalho se aplicam para o uso em processos de microfiltração, visto que as mesmas apresentaram tamanho de poro na faixa de 10 μm e 100 nm, o que define as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como um potencial agente formador de poros. Foram obtidos diâmetros de poros de 9,49 e 3,57 μm e porosidade aparente de 38,63% e 46,03%, para as membranas contendo 40% e 60% de CBCA respectivamente, pelo método teórico. Já, por meio de análise de porosimetria por intrusão a mercúrio obteve-se porosidade de 56 e 57%, respectivamente, o que ocorreu devido a técnica abranger mais profundamente o poro das membranas. Neste caso, a membrana com 60% de CBCA apresentou melhores características para microfiltração, com elevada porosidade e menor diâmetro de poro. A mineralogia das membranas foi composta por fases similares entre si, formadas principalmente por calcita, quartzo, cristobalita e hematita, além de impurezas como siderita e augita. A microestrutura e morfologia analisada confirmou a elevada presença de poros e a existência de fases cristalinas em sua composição.

No caso da filtração de efluentes brutos da indústria têxtil, da lavagem de biodiesel e da indústria metalúrgica, a membrana M1 apresentou melhor eficiência para o tratamento de cor, turbidez e óleos no efluente de lavagem de biodiesel, obtendo 83,25%, 70,12% e 73,53% de remoção, respectivamente. Apesar de M1 apresentar maior tamanho de poro, o fenômeno de adsorção pode ter influenciado para que a mesma obtivesse uma melhor eficiência no processo de filtração, de acordo com a proporção de materiais utilizada na respectiva membrana. Na análise de fluxo de permeado, ambas as membranas iniciaram um declínio acentuado do fluxo após 10 minutos de filtração e após aproximadamente 40 minutos os fluxos reduziram gradualmente sua variação, indicando o começo do *fouling*. Para o tratamento de efluentes com elevadas cargas de sólidos a rápida saturação dos poros da membrana impossibilita a obtenção de valores de remoção que atendam os padrões propostos para o lançamento de efluentes pelas resoluções do Conama, sendo necessário um pré-tratamento dos efluentes para que as mesmas atinjam uma melhor eficiência no processo de microfiltração.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAYEV, Amanmyrat; BEKHEET, Maged; HANAOR, Dorian; GURLO, Aleksander. Materials and Applications for Low-Cost Ceramic Membranes. **Membranes**, Berlin, v. 105, n. 9, p. 1-31, 21 ago. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes9090105>.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12766**: Rochas para revestimento - Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

ALBUQUERQUE, F. R. et al. **Thermal Transformations of Tile Clay Before and After Kaolin Addition**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 75, p. 677-685, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, D.C.: American Public Health Association.

ANDRADE, R. M., JAQUES N. G., SOUSA J., DUTRA R. P. S., MACEDO D. A., CAMPOS L. F. A. Preparation of low-cost ceramic membranes for microfiltration using sugarcane bagasse ash as a pore-forming agent. *Cerâmica*, João Pessoa, v. 10, n. 65, p. 620-625, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653762696>.

ARAÚJO, M. T.; FERRAZZO, S. T.; BRUSCHI, G. J.; SILVA, G. J. B. ; CONSOLI, N. C. Strength, mineralogy, microstructure and statistical analysis of alkali-activated sugarcane bagasse ash-eggshell lime pastes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2022.

AYZA, Maria Magdalena Lorente. **MEMBRANAS CERÁMICAS DE BAJO COSTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**. 2017. 300 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologías Industriales y Materiales Por La Universitat Jaume I de Castellón, Universitat Jaume I de Castelló, Castellón, 2017.

BAKER, R. W., 2004. *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. Menlo Park: John Wiley & Sons Ltd.

BATISTA, F. P. M., 2019. Aplicação de membranas cerâmicas no tratamento de efluentes têxteis. 73 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

BEAL, L. L.; MONTEGGIA, L. O., 2003. Tratamento anaeróbio de efluente de curtume de acabamento auxiliado com membranas. Engenharia Sanitária e Ambiental, Caxias do Sul, p. 95-100.

BELGADA A., ACHIOU B., ALAMI YOUNSSI S., CHARIK F.Z., OUAMMOU M., CODY J.A., BENHIDA R., KHALESS K., Low-cost ceramic microfiltration membrane made from natural phosphate for pretreatment of raw seawater for desalination, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41, 1613–1621, 2021.

BEZERRA, M. G.; LANDEIRA, M. A. C.; LEITE, A. M. D.; VIANA, K. M. S., 2020. Membranas de poliamida 6 por inversão de fases: formação de membranas pelos métodos de imersão em banho coagulante e por evaporação de solvente / polyamide 6 membranes by phase inversion. *Brazilian Journal Of Development*, Curitiba, v. 6, n. 10, p. 76611-76626. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n10-184>.

BIRON, D. S. Ceramic membranes applied in deparation process, *Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*. Springer, p 7-29, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-58604-5_2.

BOULKRINAT, F. BOUZERARA, A. HARABI, K. HARROUCHE, S. STELITANO, F. RUSSO, F. GALIANO, A. FIGOLI, Synthesis and characterization of ultrafiltration ceramic membranes used in the separation of macromolecular proteins, **Journal of the European Ceramic Society** v. 40, p. 5967–5973, 2020.

BOUZERARA, F.; BOULANACER, S.; HARABI, A. Shaping of microfiltration (MF) ZrO₂ membranes using a centrifugal casting method. **Ceramic International**. v. 41, p. 5159–5163, 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2011. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília.

CASAGRANDE, F., 2011. Tratamento físico-químico de efluentes de banhos de desengraxe. Dissertação – Engenharia Química, UCS, Caxias do Sul.

CARMO, E. S.; ARAÚJO, A. B. F. S.; RODRIGUES, M. G. F, 2022. Membrana cerâmica de baixo custo utilizando argila chocobofofe, concentrado de magnesita e resíduo de granito. *Ciência e Democracia*, Campina Grande, p. 1107-1126. Editora Realize. <http://dx.doi.org/10.46943/vii.conapesc.2022.01.010>.

CARVALHO, Camila Machado de Senna Figueiredo. **CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE SIDERITA (FeCO₃) E DISSOLUÇÃO DE HALITA (NaCl) EM SOLUÇÕES DE ÁGUA E MEG.** 2016. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

CORDEIRO, Guilherme Chagas; FAIRBAIRN, Romildo Dias Toledo Filho e Eduardo de Moraes Rego. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Quim. Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 1, p. 82-86, jan. 2009.

CHEN, Yung-Feng; Moo-Chin Wang; Min-Hsiung Hon. **Phase Transformation and Growth of Mullite in Kaolin Ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, p. 2389-2397, 2004.

CHOO-IN, S., 2019. The relationship between the total dissolved solids and the conductivity value of drinking water, surface water and wastewater. In: International Academic Research Conference. Anais. Amsterdam.

DAS, B.; CHAKRABARTY, B.; BARKAKATI, P., 2017. Separação de óleo de águas residuais oleosas usando membrana cerâmica de baixo custo. *Coreano J. Chem. Eng.*, v. 34, 2559–2569.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. Solos - determinação da densidade real. DNER-ME 093/94, 1964.

DELCOLLE, R., GIMENES, M. L., FORTULAN A. A., PEREIRA N. C., MARCUCCI, P. M. S., 2017. Membranas cerâmicas de ultra e microfiltração desenvolvidas por prensagem isostática para o tratamento do efluente da produção de biodiesel. *Revista Aidis de Ingeniería y Ciencia Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, Maringá, v. 10, n. 2, p. 214-232.

DHIMAN, Sourbh; BALAKRISHNAN, Malini; NADDEO, Vincenzo; AHSAN, Naved. Performance of Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) with Sugarcane Bagasse Ash-based Ceramic Membrane treating Simulated Low-strength Municipal Wastewater: effect of operation conditions. **Water, Air, & Soil Pollution**, Switzerland, v. 234, n. 3, p. 1-14, 16 fev. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-023-06173-3>.

FAN, Wan; ZOU, Dong; XU, Jingrui; CHEN, Xianfu; QIU, Minghui; FAN, Yiqun. Enhanced Performance of Fly Ash-Based Supports for Low-Cost Ceramic Membranes with the Addition

of Bauxite. **Membranes**, China, v. 11, n. 9, p. 1-14, 15 set. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes11090711>.

FERRAZZO, Suéllen Tonatto; MARQUES, Sérgio Filipe Veloso; CONSOL, Nilo Cesar. Green Stabilization of Bauxite Tailings: Mechanical Study on Alkali-Activated Materials. *Journal Of Materials In Civil Engineering*, Porto Alegre, 2021.

FERREIRA, Marcos Vinícius da Silva. **ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE CORPOS CERÂMICOS INCORPORADOS COM RESÍDUO SIDERÚRGICO**. 2019. 64 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

FERREIRA, J.C.; FINZER, J.R.D., 2017. Carvão ativado de bagaço da cana-de-açúcar: adsorção de íons de chumbo. In: 38º Congresso brasileiro de sistemas particulados, Maringá. Anais [...] . Maringá: Enemp, p. 1-11, 2017.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.. Adsorção de Cu²⁺ e Cr³⁺ em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **Cerâmica**, [S.L.], v. 61, n. 360, p. 435-441, dez. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132015613601945>.

GIRALDO-ZUNIGA, A. D. COIMBRA, J. S. R., MINIM, L. A., 2004. Tecnologias aplicadas ao processamento do soro de queijo. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, v. 59, n. 340-341, p. 53-66.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A Review On inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, v. 434, p. 60-80, 2018.

GUERRA K., PELLEGRINO J., Development of a techno-economic model to compare ceramic and polymeric membranes, *Separ. Sci. Technol.* 48 (2013) 51–65, <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.690808>.

GUIMARÃES, E.A.C.M. LEVANDOSKI, W. M. K., VARGAS, G. D. L. P., KORF, E. P., DERVANOSKI, A. D., Desenvolvimento de membrana cerâmica de microfiltração a partir de resíduo de casca de arroz e caulim e aplicação como pré- tratamento de efluente da indústria de papel. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Chapecó, v. 28, p. 1-22, 2023. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220220242>.

GUIZARD, C.; RIOS, G. Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes. In: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Elsevier Science B.V., Cap. 12. p. 569-618, 1996.

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

HENRIQUES, Julcelly Dayara de Oliveira; PEDRASSANI, Marina Wendt; KLITZKE, Walderson; OLIVEIRA, Thamayne Valadares de; VIEIRA, Patricia Angélica; MARIANO, André Bellin; VIEIRA, Rafael Bruno. Fabrication and characterization of low cost ceramic membranes for microfiltration of *Acutodesmus obliquus* using modified clays. **Matéria (Rio de Janeiro)**, Curitiba, v. 24, n. 4, p. 1-12, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190004.0826>.

HSIEH, H., *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, 1996.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO. ISO 15901-1/2016: Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Geneva, 2016.

JULBE, A; RAMSAY, J.D.F., 1996. Methods for the characterization of porous structure in membrane materials. *Membrane Science and Technology*, v. 4, 67-118, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80007-6](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80007-6)

LE N.L., NUNES S.P., 2016. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability, *Sustain. Mater. Technol.* 7, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.02.001>

LIMA, L. K. S.; DANTAS, H. K. B.; SANTANA, L. N. L.; LIRA, H. L.. Preparação de membranas cerâmicas tubulares utilizando caulim e alumina como principais matérias-primas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p. 163-169, dez. 2018.

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*, 6, 163, 2011.

LUZ, Adão Benvindo da; CAMPOS, Antonio Rodrigues de; CARVALHO, Eduardo Augusto de; BERTOLINO, Luiz Carlos; BERTOLINO, Luiz Carlos. Argila – Caulim. In: CETEM. **Rochas e Minerais Industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2008. Cap. 12. p. 255-294.

MANNI, A., ACHIOU, B., Karim, A., Harrati, A., Sadik, C., Ouammou, M., ALAMI YOUNSSI, S., EL BOUARI, A., New low-cost ceramic microfiltration membrane made from natural magnesite for industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103906>

MEDJEMEM, N.; HARABI, A.; BOUZERARA, F.; FOUGHALI, L.; BOUDAIRA, B.; GUECHI, A.; BRIHI, N.; Elaboration and Characterization of low-cost ceramics microfiltration membranes applied to the sterilization of plant tissue culture media. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 59, p. 79– 85, 2016.

MENEZES, R. R.; BRASILEIRO, M. I.; GONÇALVES, W. P.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C. Statistical design for recycling kaolin processing waste in the manufacturing of mullite-based ceramics. *Materials Research*, v. 12, n. 2, São Carlos, 2009.

MENEZES R. R., ÁVILA Jr M. M., SANTANA L. N. L., NEVES G. A., FERREIRA H. C., *Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba*, *Cerâmica* **54**, 152-159, 2008.

MESTRE, S.; GOZALBO, A.; LORENTE-AYZA, M.M.; SÁNCHEZ, E.. Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application. **Journal Of The European Ceramic Society**, Castellón, v. 39, n. 12, p. 3392-3407, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054>.

METCALF, L.; EDDY H. P., *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*. 5. ed. Porto Alegre: AMGH., 2016 .

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S., 2011. Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. *Eng Sanit Ambient*, Belo Horizonte, v. 4, n. 16, p. 379-386.

MORAES, Cristiane Gomes. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE ZEÓLITA A UTILIZANDO O CAULIM DA AMAZÔNIA E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE Cu²⁺. 2014. 175 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

NANDI, B.K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M.K.. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. **Applied Clay Science**, India, v. 42, n. 1-2, p. 102-110, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>.

NATH, Kaushik., 2017. Membrane separation processes, Second edition. PHI Learning private limited. New Delhi.

NOBLE, R.D. E STERN, S.A., 1995. Membrane Separations Technology – principles and applications. Elsevier Science B. V., Netherlands.

ORDÓÑEZ, J. A., 2005. Tecnología de alimentos: Componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed Editora.

PERSSON, K. M.; GEKAS, V.; TRÄGARDH, G., 1995. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 155-162.

PINTO, Carlos de Sousa. **CURSO BÁSICO DE MECÂNICA DOS SOLOS**. São Paulo: Oficina de Textos, 363 p., 2006.

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M., S.; BOAVENTURA, R. A. R., 2016. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 297, 229–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>.

POGGIALI, F. S. J. et al. Caracterização da cinza de bagaço de cana de açúcar contaminada com quartzo proveniente da lavoura. In: 20o Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais, Joinville, Brasil, 2012.

RODRIGUEZ, J. O., Determinação da potencialidade de bioadsorção do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de óleos e graxas de efluente sintético. Dissertação (Mestrado) - Curso de 2017, Mestrado em Engenharia Civil, Ilha Solteira, Cap. 98. 98 f. 2017.

RODRIGUEZ, A. M. PIANARO, S. A., BERG, E. A. T., SANTOS, A. H., Propriedades de matérias-primas selecionadas para produção de grés porcelanato. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 9, n. 1, p. 33 – 38., 2004.

ROSA, F. C.; JAHN, J. L., Avaliação de método para reuso de efluente de desengraxe em uma indústria metalúrgica.. In: Anais do Web Encontro Nacional de Engenharia Química. Anais. Diamantina (MG) Online, Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/wendeq2023/645853-avaliacao-de-metodo-para-reuso-de-efluente-de-desengraxe-em-uma-industria-metalurgica.>, 2023.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T., Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. ABES, São Paulo, 2001.

SILVA, L. R. B., SILVA, F. A. S., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F., Low cost ceramic membrane for treatment of oily effluents. *Research, Society And Development*, Campina Grande, v. 10, n. 13, p. 1-19., 2021. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i13.21071>.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L., Preparation and characterization of cordierite ceramic membranes. *Cerâmica*, Campina Grande, v. 1, n. 52, p. 276-282. 2006.

SIMÕES, Ana Luisa Abrantes. Síntese de geopolímeros a partir da caulinita, metacaulinita e espodumênio e sua aplicação como adsorvente de amoxicilina. 78 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

SINGH, R., 2006. *Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems, Design and Operations*. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

SOUZA, José Everton Soares de. **Utilização de resíduo industrial de poliamida para obtenção de membranas aplicadas no tratamento de emulsões oleosas**. 2022. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba Campus I, Campina Grande, 2022.

SOUZA, M. E.; AQUINO, A. D.; GERVASONI, R.; WOSNIACK, A. J.; ARAKAKI, M., Avaliação do concentrado proveniente de uma membrana de osmose reversa para a melhoria da qualidade da água industrial. *Fundamentos da Engenharia Sanitária e Ambiental*, Paraná, 94-109, Editora Conhecimento Livre., 2021. <http://dx.doi.org/10.37423/211004882>.

SOUZA, R.P.A. et al. Obtaining Ceramic Filter from Rice Husk and Kaolinitic Clay. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 802, p. 232-238, dez. 2014. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.802.232>.

SOUZA, R. P. de A., **Obtenção de filtro cerâmico a partir da diatomita e casca de arroz carbonizada visando tratamento de efluente têxtil**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

SOUZA, A.; TEIXEIRA, S.R.; SANTOS, G.T.A.; COSTA, F.B.; LONGO, E.. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 92, n. 10, p. 2774-2780, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.020>.

TEIXEIRA, S R; ROMERO, M; RINCÓN, J Ma; MAGALHÃES, R s; SOUZA, A e; A SANTOS, G T; A SILVA, R. Glass-Ceramic Material from the SiO₂-Al₂O₃-CaO System

Using Sugar-Cane Bagasse Ash (SCBA). **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, São Paulo, v. 18, n. 11, p. 1-4, 6 jul. 2011. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/18/11/112020>.

TEIXEIRA, S.R.; MAGALHÃES, R.s.; ARENALES, A.; SOUZA, A.e.; ROMERO, M.; RINCÓN, J.M.. Valorization of sugarcane bagasse ash: producing glass-ceramic materials. **Journal Of Environmental Management**, Madrid, v. 134, p. 15-19, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.029>.

VICENTE, R.; CESCA, K.; SILVA, A. F. V.; OLIVEIRA, D.; ANDRADE, C. J.; AMBROSI, A., 2023. Hierarchical membrane by centrifugal casting and effects of incorporating activated carbon as pore-former. *Journal Of The European Ceramic Society*, Santa Catarina, v. 43, n. 8, p. 3447-3453. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.040>.

WEIR M.R., RUTINDUKA E., DETELLIER C., Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay mineral, *J. Memb. Sci.* 182, 41–50, 2001.

ZHANG, shuai; ZHANG, yanling; WU, shaowen. Effects of zno, feo and fe₂o₃ on the spinel formation, microstructure and physicochemical properties of augite-based glass ceramics. **International journal of minerals, metallurgy and materials**, beijing, v. 30, n. 6, p. 1207-1216, 18 abr. 2023. Springer science and business media llc. <Http://dx.doi.org/10.1007/s12613-022-2489-1>.