

# Confecção de Membranas Cerâmicas para Tratamento de Água do Rio Gramame/PB

M. C. Silva<sup>1</sup>, R. C. O. Lima<sup>1</sup>, N. L. Freitas<sup>2</sup>, H. L. Lira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Coordenação de Engenharia Civil, Centro universitário UNIFACISA - Av. Senador Argemiro de Figueiredo, 1901 – Itararé - Campina Grande, PB – Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil.

(Recebido em 01/08/2018; revisado em 26/09/2018; aceito em 03/12/2018)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

## Resumo:

A escassez de água é um problema atual no Brasil, há décadas a população brasileira enfrenta essa questão. Diante de diferentes alternativas para tentar auxiliar nessa problemática, o uso de membranas tem apresentado resultados satisfatórios para o tratamento de diferentes efluentes, fazendo a recuperação e reutilização de águas residuais. Esse trabalho objetiva a confecção de membranas cerâmicas assimétricas, para serem utilizadas no tratamento de água do rio Gramame/PB. A camada filtrante da membrana foi obtida com alumina sintetizada, depositada sobre suportes cerâmicos anteriormente preparados. As membranas foram caracterizadas por MEV, MO e fluxo permeado. A água do rio Gramame foi analisada em diferentes parâmetros, antes e após permeação pela membrana. Os resultados mostraram que as membranas foram confeccionadas com sucesso obtendo-se uma camada fina e aderida a superfície utilizada como suporte, ausentes de defeitos visíveis ao microscópio. O fluxo permeável foi de 137,2 L/h.m<sup>2</sup>. A água permeada apresentou redução de cor, da turbidez, redução de teores de ferro, sulfatos e óxidos..

**Palavras-chave:** Membranas; Efluentes; Microfiltração; Rio Gramame.

## Abstract:

Water scarcity is a current problem in Brazil, the Brazilian population has faced this issue for decades. Against with different alternatives to try to assist in this problem, the use of membranes has presented satisfactory results for the treatment of different effluent, making the recovery and reuse of residual water. The aim of this work is to making asymmetric ceramic membranes, to be used in the treatment of water of the Gramame/PB river. The membrane filter layer was obtained with synthesized alumina deposited on previously prepared ceramic supports. The Membranes were characterized by MEV, MO and permeated flow. The water of the Gramame river was analyzed in different parameters, before and after permeation by the membrane. The results showed that the membranes successfully produced by obtaining a thin layer and adhered to the surface used as support, free of defects visible under the microscope. The water flow permeable was 137.2 L/h. m<sup>2</sup>. The permeated water presented reduced color, turbidity and iron, sulphates and oxides contents.

**Keywords:** membranes; effluents; microfiltration; Gramame river.

## 1. Introdução

O problema da escassez de água já foi uma problemática em que era associada, no Brasil, a população Nordeste, entretanto, atualmente esse problema é enfrentado em todo território nacional e mundial. Na pesquisa realizada por Jaeger et al [1], o autor descreve que até 2 bilhões de pessoas em todo o mundo enfrentam escassez de água agora e no futuro este problema deve-se agravar devido ao crescimento populacional, ao aumento dos padrões de vida e das mudanças climáticas.

As indústrias por sua vez, além de responsável por grande desperdício de água é sujeito ativo da poluição ambiental devido, muitas vezes, realiza os descartes de suas águas em

corpos receptores sem o tratamento prévio adequado, causando sérios danos ao meio ambiente.

Uma vez que os atuais recursos hídricos não são mais suficientes para atender às necessidades das gerações futuras, uma das soluções para minimizar este problema é a reutilização da água, o que exige a adoção de tecnologias avançadas como a tecnologia de separação com membrana. Esse mercado está vivenciando uma era de crescimento rápido devido à investigação e ao desenvolvimento contínuo na academia e da indústria privada [2].

Embora alguns processos convencionais de separação possam ser utilizados com sucesso para a aplicação a que se

destina, Azmi e Yunos [3] afirma que a tecnologia de separação com membranas está em um estado de rápido crescimento e apresenta várias vantagens sobre os tratamentos convencionais.

As potenciais aplicações de membranas cerâmicas para o tratamento de água incluem a produção de água potável e o tratamento de águas residuais municipais e industriais. A implementação bem sucedida de membranas cerâmicas nesses setores será atingida a longo prazo, mas o alto custo de capital de membranas cerâmicas continua a ser o principal impedimento para o tratamento de águas em grande escala. Pesquisas para obtenção de membranas cerâmicas de custo mais baixo já estão sendo realizadas [4-7].

As membranas cerâmicas podem ser confeccionadas com uma grande variedade de materiais. Um desses materiais que apresenta vários destaques nesse seguimento é a alumina, que pode ser preparada através de reações químicas em laboratório. Membranas produzidas com esses materiais tem apresentado resultados muito significativos, como por exemplo: tratamento de águas residuais [8], solventes [9], efluente da indústria têxtil [10], etc.

A utilização da tecnologia de membranas para fins de tratamentos de efluentes hídricos torna-se uma via eficaz e adequada para combater a escassez de água. Essa tecnologia faz a separação de componentes químicos suspensos no efluente, melhorando por exemplo, cor, turbidez e pH da água para que a mesma possa ser direcionada a diferentes usos.

Não diferente dos demais, o rio Gramame localizado no litoral paraibano vem ao longo dos anos recebendo uma grande carga de poluentes ao passar por áreas urbanas da região de João Pessoa, incluindo o distrito industrial [11]. A bacia hidrográfica do rio Gramame é uma bacia de médio porte, com 589,1 km<sup>2</sup>. São bacias importantes para o desenvolvimento sócio-econômico da região, principalmente baseado sobre as atividades agrícolas, de mineração, industriais, turísticas e até de expansão urbana [12].

Diante do exposto, a presente pesquisa tem como objetivo a confecção de membranas cerâmicas anisotrópicas, com a camada filtrante obtida a partir de uma dispersão preparada com alumina sintetizada, partindo de um conjunto já preparado de suporte e camada intermediária, para tratamento de água do rio Gramame/PB.

## 2. Materiais e Métodos

Toda matéria-prima e descrição do processamento para fabricação do suporte e da camada intermediária da membrana, estão reportados na pesquisa publicada por Silva et al. [13].

A camada ativa da membrana, foi obtida através de uma dispersão preparada com alumina sintetizada pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico e calcinada a 1100°C. Toda descrição da síntese da alumina, bem como sua caracterização, estão reportadas na pesquisa publicada por Silva et al. [14].

A alumina sintetizada foi moída por 40 min, a úmido, em moinho periquito da marca CT-242 da SERVITECH, em uma dispersão (80-20)% de (água-alumina) junto a 150 mL de

água destilada, 0,7 g de defloculante (DREW) e 1 g de ligante (PVA) anteriormente dissolvido em 10 mL de água.

A deposição da dispersão foi realizada manualmente. Uma das extremidades do tubo, colocado na posição vertical, foi vedada e sua região interna preenchida com a dispersão durante 10 s. Passados os 10 s, a extremidade vedada foi liberada para que o excesso da dispersão escoasse. Após deposição, a membrana foi submetida a uma primeira etapa de secagem por 24 h em temperatura ambiente, 25°C, seguido de uma segunda etapa em estufa a 60°C/24h. A queima do conjunto foi realizada em forno elétrico a temperatura máxima de 1200°C.

As membranas foram caracterizadas por microscopia ótica realizada em um microscópio ótico HIROX de reflexão e transmissão com acessórios 2D e variação de 50-400x, acoplado a uma estação de análise de imagem. Por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550. A análise de fluxo foi realizada em escala laboratorial, a temperatura ambiente, 25°C, utilizando uma pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup> e escoamento tangencial.

Para avaliar a turbidez foi utilizado o turbidímetro portátil, marca Hach, modelo 2100P e para avaliar a cor foi utilizado o colorímetro Nessler quantil 200 da Policontrol. O efluente hídrico oriundo do rio Gramame foi caracterizado, antes e após passar pelas membranas, quanto aos parâmetros de cor, turbidez, condutividade elétrica, dureza em cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e magnésio (Mg<sup>2+</sup>), alcalinidade, cloreto (Cl<sup>-</sup>), sulfato, nitrato, nitrito, amônia, silício, alumínio, sódio e potássio e ferro total. A metodologia empregada foi o Standard Methods, American Water Works Association (AWWA) [15].

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustrada a seguir, apresenta a imagem obtida através do microscópio ótico, de um corte transversal efetuado na membrana cerâmica, com a finalidade de ilustrar a camada filtrante depositada sobre o conjunto (suporte + camada intermediária).

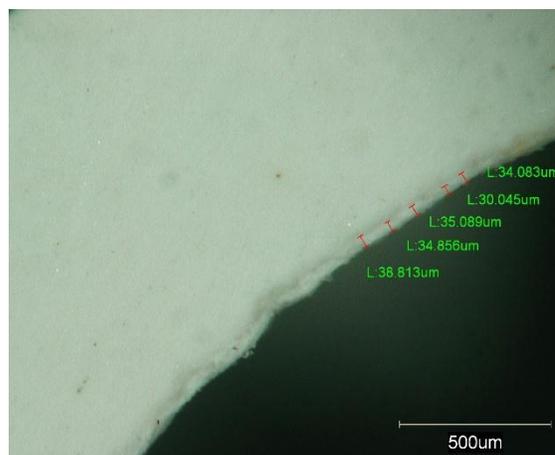


Figura 1 - Corte transversal da membrana ilustrando as medidas da espessura da camada filtrante.

A imagem capturada pela microscopia ótica para a seção transversal da membrana deixa evidente que a metodologia utilizada para a formação da camada filtrante é eficaz, possibilitando uma adesão efetiva da camada filtrante de alumina depositada sobre a superfície do conjunto formado pelo suporte e a camada intermediária. De acordo com a imagem obtida, pode-se observar que é possível confeccionar uma camada filtrante de espessura extremamente fina, cujo valor médio calculado foi de 34,5  $\mu\text{m}$ . Esse valor foi calculado fazendo-se uma média de cinco medidas em regiões distintas da camada filtrante da membrana.

A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em diferentes regiões da membrana (camada filtrante e suporte), após um corte efetuado na seção transversal.

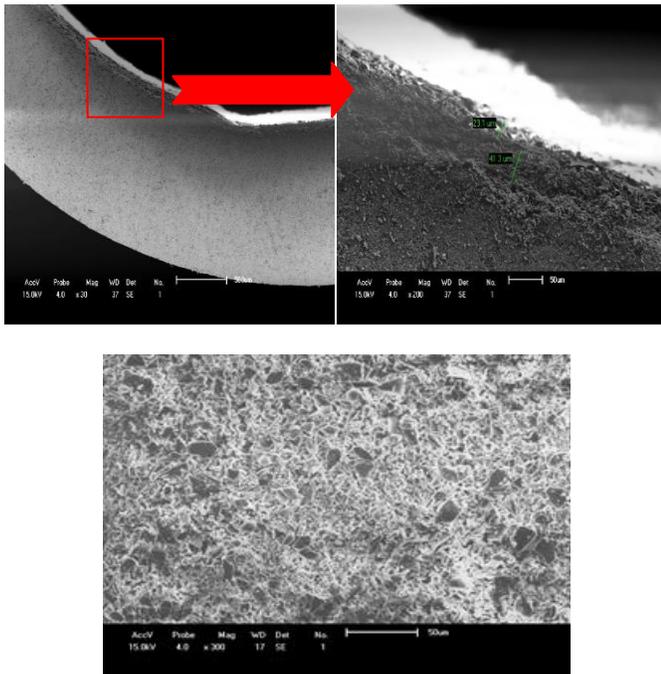


Figura 2 - Micrografias da seção transversal da membrana, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

As micrografias da Figura 2a e 2b revelam uma interface formada entre as camadas que compõem a membrana – suporte, camada intermediária e a camada filtrante, reafirmando o resultado apresentado pela microscopia ótica, deixando evidente a formação e aderência efetiva da camada filtrante sobre a superfície da camada intermediária. De acordo com as imagens da microscopia eletrônica de varredura, a espessura da camada filtrante atingiu uma média no valor de valor de 23,1  $\mu\text{m}$ , referente a uma média de cinco medidas. Esse valor é muito próximo do valor calculado pela microscopia ótica - 34,5  $\mu\text{m}$ , em se tratando de valores na unidade de microns. Essa diferença é aceitável em virtude de que a medição é realizada em áreas distintas e em amostras diferentes da membranas, o que resulta em pequenas

variações de medidas. Estes valores estão próximos dos encontrados por Hsieh et al [16] de 20 $\mu\text{m}$  e poros de 0,2 $\mu\text{m}$  e por Zaspalli et al [17].

A Figura 2 (c) ilustra a micrografia referente a região superficial da camada filtrante da membrana. De acordo com a imagem observa-se as partículas distribuídas de forma homogênea ao longo da extensão analisada, as maiores partículas com dimensão inferior a 25  $\mu\text{m}$ , cristais bem definidos com a superfície ausente de defeitos e a camada inferior totalmente recoberta.

A Figura 3 apresenta a curva resultante do ensaio de fluxo permeado para a água oriunda do rio Gramame.

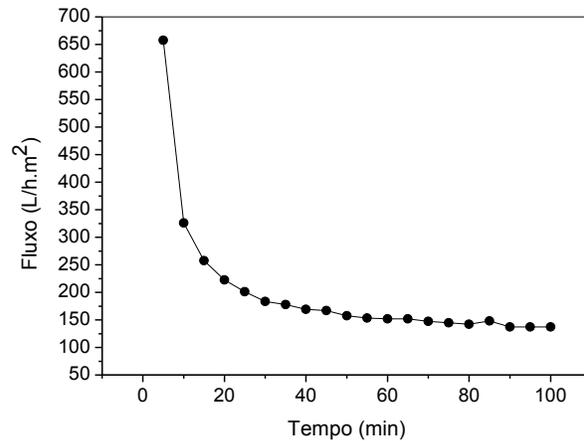


Figura 3 - Fluxo tangencial permeado para a amostra de água do rio Gramame, realizado a temperatura de 25°C e pressão de 2 bar.

De acordo com a curva ilustrada na Figura 3 percebe-se, quanto ao comportamento do fluxo permeado, que o mesmo apresentou uma queda brusca após os primeiros 10 min do início da análise, diminuindo de aproximadamente 650 L/h.m<sup>2</sup> para 250 L/h.m<sup>2</sup>. Essa queda brusca do fluxo permeado é decorrente da grande quantidade de sólidos que estão em suspensão na amostra bruta do rio, por se tratar de uma água contaminada com diferentes tipos de partículas, microrganismos, compostos químicos, etc., com uma grande variedade de diâmetros que penetram rapidamente nos poros da membrana acarretando na obstrução dos mesmos e por seguinte na queda no fluxo permeado. Esse fato pode ser minimizado utilizando um fluxo paralelo, que auxilia no arraste dessas partículas que ficam aderidas na superfície da camada filtrante da membrana. O fluxo atingiu sua estabilidade após 80 min de análise com o valor de 137,23 L/h.m<sup>2</sup>, valor tomado como referência.

Os resultados para diferentes parâmetros avaliados para à água após a permeação pela membrana estão apresentados na Tabela I. Na mesma tabela estão apresentados os valores para diferentes parâmetros da água antes de ser permeada pela membrana, bem como os valores máximos aceitáveis pela Legislação Brasileira.

Tabela 1. Análises realizadas para o efluente bruto do rio Gramame, para o efluente depois de permeado pela membrana e dos valores máximos permissíveis ou recomendáveis pela Legislação Brasileira.

Parâmetros	Resultados		
	Água Bruta	Permeado	VMP*
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,9	8,0	6,0 a 9,5
Turbidez, (uT)	5,2	1,8	5,0
Cor, Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).	100,0	25,0	15,0
Sódio (Na <sup>+</sup> ), mg/L	37,2	35,4	200,0
Potássio (K <sup>+</sup> ), mg/L	1,5	1,0	---
Ferro Total, mg/L	0,88	0,06	0,3
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L (CaCO <sub>3</sub> )	0,0	0,0	---
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L (CaCO <sub>3</sub> )	68,8	60,4	---
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), mg/L	4,3	1,5	250,0
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), mg/L	0,22	0,22	10,0
Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), mg/L	0,01	0,02	1,0
Amônia (NH <sub>3</sub> ), mg/L	0,31	0,26	1,5
Sílica (SiO <sub>2</sub> ), mg/L	5,4	2,5	---
ILS	-0,49	-0,27	≤ 0
STD (180°C), mg/L	193,3	190,5	1.000

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

ILS – Índice de Saturação de Langelier

\*VMP - Valor Máximo Permissível ou recomendável pela Legislação Brasileira (PORTARIA 2914/11 MS).

Os resultados ilustrados na Tabela I apresentam a redução de diferentes parâmetros analisados após a permeação da água do rio, pela da membrana. A turbidez reduziu de 5,2 uT, valor não permitido pela Legislação Brasileira, para 1,8 uT no permeado, valor bem abaixo do limite máximo permitido pela Legislação que é de 5 uT. A cor apresentou uma redução de 75%. A água bruta apresentava um valor muito distante do limite máximo permitido pela Legislação, após permeação, a água atingiu 25 mg Pt-Co/L, porém, valor ainda acima do permitido. Os íons de sódio (Na) e de potássio (K) apresentaram uma pequena redução de 1,8 mg/L e 0,5 mg/L, respectivamente. O teor de ferro total também foi reduzido de 0,88 mg/L na água bruta para 0,06 mg/L para a água permeada, atingindo valor abaixo do teor máximo permitido pela Legislação que é de 0,3 mg/L. Os íons sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), amônia (NH<sub>3</sub>) e sílica (SiO<sub>2</sub>) diminuíram seus teores de 4,3; 0,31 e 5,4 mg/L para 1,5; 0,26 e 2,5 mg/L, respectivamente, após a água ser permeada pela membrana. O processo de separação com a membrana em questão também reduziu o valor de sólidos totais dissolvidos na água de 193,3 mg/L na água bruta para 190,5 mg/L para o permeado.

Outros parâmetros avaliados não apresentaram reduções, foi o caso da alcalinidade em hidróxidos e os valores referentes a presença de íons nitratos.

Esses valores indicam que a membrana anisotrópica produzida é satisfatória para separação de diferentes tipos de sólidos contidos na água, mostrando-se ser uma alternativa promissora para tratamento de águas.

A Figura 4 apresenta as imagens capturadas por fotografias de amostras do efluente antes de ser permeado

pela membrana e do mesmo efluente depois de ser permeado pela membrana.



Figura 4 - Imagens capturadas do efluente bruto do rio Gramame (a) e do mesmo efluente após ser permeado pela membrana (b).

De acordo com as imagens apresentadas acima é perceptível a alteração na coloração do efluente após ser permeado pela membrana. A imagem da Figura 4 (a) ilustra um efluente turvo pela presença de partículas sólidas em suspensão presentes na amostra e a imagem da Figura 4 (b) exibe uma coloração transparente ausente de partículas sólidas visíveis macroscopicamente.

## Conclusão

Com base nos dados apresentados conclui-se que a obtenção de membranas do tipo anisotrópicas com a camada filtrante preparada com alumina sintetizada, é promissora para aplicações no tratamento e recuperação de águas, na busca de auxiliar na problemática da escassez de água. A metodologia apresentada no trabalho para conseguir atingir uma camada filtrante aderente e de baixa espessura foi eficaz, as micrografias ilustraram a presença da camada fina e aderida a superfície utilizada como suporte. O fluxo permeado da água do rio Gramame através da membrana foi de 137,23 L/h.m<sup>2</sup>. A membrana foi eficiente na separação de diferentes tipos de sólidos suspensos na água do rio, redução de cor e turbidez.

## Referências

- [1] E. Jaeger, W. K.; Amos, A.; Bigelow, D. P.; Chang, H.; Conklin, D. R.; Haggerty, R.; Langpap, C.; Moore, K.; Mote, P.W.; Nolin, A. W.; Plantinga, A. J.; Schwartz, C. L.; Tullios, D. Finding water scarcity amid abundance using human-natural system models. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017.
- [2] Carter, N. T. *Desalination and Membrane Technologies: Federal Research and Adoption Issues*. Congressional Research Service. 2015.
- [3] Azmi, N. S., Yunos, K. F. M. Wastewater Treatment of Palm Oil Mill Effluent (POME) by Ultrafiltration Membrane Separation Technique Coupled with Adsorption Treatment as Pre-treatment. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2 (1) 257-264, 2014.
- [4] Lee, M., Wu, Z., LI, K. Advances in ceramic membranes for water treatment. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, 1 (1) 43-82, 2015.
- [5] Hu, X., Yu, J., Song, J., Wang, X., Huang, Y. Toward low-cost Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation: A case study on reuse of the recycled porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates in membrane fabrication. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (1) 15794-15802, 2011.
- [6] Lenza, R. F. S.; Costa, R. O. R.; VasconceloS, W. L. Obtenção e caracterização de membranas assimétricas via sol-gel. *Cerâmica*, 48 (1) 49-53, 2002.
- [7] Burggraaf, A. J., Cot, L. General overview, trends and prospects. *Membrane Science and Technology*, 4 (1) 1-20, 1996.
- [8] Lee, M., Wu, Z., Wang, R., Li, K. Micro-structured alumina hollow fibre membranes – Potential applications in wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, 461 (1) 39-48, 2014.
- [9] Pinheiro, A. F. M., Hoogendoorn, D., Nijmeijer, A., Winnubst, L. Development of a PDMS-grafted alumina membrane and its evaluation as solvent resistant nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 463 (1) 24-32, 2014.
- [10] Silva, K. K. O. S. Desenvolvimento de membranas porosas de alumina para fins de tratamento de efluente industrial têxtil. 2013. 197f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [11] Turnell, M. V., Crispim, M. C. B. Análise dos impactos socioambientais provocados pelo lançamento de efluentes industriais no Rio Gramame – Paraíba, Brasil. *Revista Gaia Scientia*. 2014. Ed. Esp. Populações Tradicionais.
- [12] Silva, L. L. O., Vasconcelos, D. C. L., Nunes, E. H. M., Caldeira, L., Costa, V. C., Musse, A. P., Hatimondi, S. A., Nascimento, J. F., Grava, W., Vasconcelos, W. L. Processing, structural characterization and performance of alumina supports used in ceramic membranes. *Ceramics International*, 38 (1) 1943-1949, 2012.
- [13] Silva, M. C.; Lira, D. S.; Freitas, N. L.; Lira, H. L. Membranas cerâmicas assimétricas tubulares: influência do tempo de deposição da camada filtrante na morfologia das membranas. *11601 (1)*, 335-343, 2015.
- [14] Silva, M. C.; Lira, H. L.; Freitas, N. L. Effect of calcination temperature in the aluminum oxide synthesized by Pechini method in the citric acid:metal cation ratio of 2:1. *Materials Science Forum*, 798 (1), 139-144, 2014.
- [15] Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20° Ed. APHA, AWWA, WEF, 1998.
- [16] Hsieh, H.; R. Bhave, and H.L. Fleming, Microporous alumina membranes. *Journal of membrane science*, 1988. 39(3): p. 221-241.
- [17] Zaspalis, V.; Van Praag, W., K. Keizer; J. R. H. Ross; A. J. Burggraaf; Synthesis and characterization of primary alumina, titania and binary membranes. *Journal of materials science*, 1992. 27(4): p. 1023-1035.