

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Preparação de membranas cerâmicas a partir da alumina e da cinza da casca de arroz e aplicação como suporte para síntese de membranas de zeólita ZSM-5**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Americia Florinda Machado Leitão Bento

Porto Alegre

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Preparação de membranas cerâmicas a partir da alumina e da cinza da casca de arroz e aplicação como suporte para síntese de membranas de zeólita ZSM-5**

Amerícia Florinda Machado Leitão Bento

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Projetos

Orientadores:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre

2022



## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores, professores Nilson Marcilio e Isabel Tessaro, agradeço pelos ensinamentos, apoio e incentivo.

À UFRGS, ao DEQUI, ao PPGEQ, aos seus professores e funcionários, agradeço pela contribuição na minha formação.

À FAPERGS e à CAPES, agradeço pelo apoio financeiro.

À empresa Almatris, agradeço pela doação da alumina utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

Ao LACER, ao CMM, ao LAMAS e ao LABIOMAT, agradeço pela realização de análises.

Aos meus pais, Victorino Bento e Juliana Machado, aos meus irmãos, Domingas, Edson, Maria, Lucas, Etiany, Caetano, Lurdes e Acácio, e ao meu parceiro José agradeço pelo suporte e compreensão em todos os momentos.

Aos meus colegas do LPR e LASEM, especialmente à estudante Rayssa Xavier e à Engenheira Química Dirléia Lima, agradeço pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho e amizade.

À Deus, agradeço pela realização deste sonho.



## Resumo

As membranas cerâmicas têm recebido muita atenção devido à sua excelente estabilidade térmica, química e resistência mecânica. No entanto, o custo de fabricação elevado limita a sua utilização. Nesse contexto, foram preparadas membranas cerâmicas de baixo custo nas configurações planas e tubulares a partir da alumina e da cinza da casca de arroz (CCA), um resíduo disponível em grande quantidade e que apresenta alto teor de sílica, sem qualquer pré-tratamento do resíduo, sem o uso de aditivos, através das técnicas de prensagem a seco e *centrifugal casting*, visando sua aplicação em processos de separação de componentes de soluções aquosas e como suporte para a síntese de membranas de zeólita ZSM-5 aplicadas na separação de misturas de gases. A membrana de zeólita ZSM-5 foi preparada através do método de crescimento secundário sem o uso de um agente direcionador de estrutura. Foi investigada a influência do teor de CCA, do pH da suspensão e da temperatura de sinterização nas características estruturais (espessura, rugosidade, retração, morfologia, porosidade e resistência mecânica), na permeância hidráulica e na retenção de dextrana 500 kDa das membranas. A alteração da composição, do pH da suspensão e da temperatura de sinterização teve influência em todas as propriedades avaliadas e não resultaram em diferença estatisticamente significativa apenas para rugosidade da superfície interna (exceto o pH) e externa. O aumento da fração de CCA resultou no aumento da espessura e da porosidade aparente e na diminuição da retenção de dextrana 500 kDa. A utilização de suspensões com pH ácido, favoreceu a obtenção de membranas de menor espessura e menor tensão de ruptura. A sinterização do corpo cerâmico em temperatura mais elevada, resultou no aumento da retração, tensão de ruptura e retenção de dextrana 500 kDa e diminuição de espessura, porosidade aparente e permeância hidráulica. Os valores de permeabilidade hidráulica, tensão de ruptura e retenção de dextrana 500 kDa ficaram entre  $12,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  e  $104,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ,  $3,8 \text{ MPa}$  e  $41,1 \text{ MPa}$  e  $8,3 \%$  e  $58,9 \%$ , respectivamente. As membranas de zeólitas apresentaram valores de permeância para os gases He, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> correspondentes a  $12,5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $57,7 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  e  $49,0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** membrana cerâmica, cinzas da casca de arroz, alumina, *centrifugal casting*, prensagem a seco

## Abstract

Ceramic membranes have received much attention due to their excellent thermal, chemical, and mechanical stability. However, the high manufacturing cost limits its use. In this context, low-cost ceramic membranes in flat and tubular configurations were prepared from alumina and rice husk ash (RCA), a residue available in large quantities and have a high silica content, without residue pretreatment and the use of additives, using dry pressing and centrifugal casting techniques aiming at its application in processes of separation of components of aqueous solutions and as a support for the synthesis of zeolite membranes ZSM-5 used in the separation of mixtures of gases. The ZSM-5 zeolite membrane was prepared using the secondary growth method without an organic structure directing agents. The influence of CCA content, suspension pH, and sintering temperature on structural characteristics (thickness, roughness, shrinkage, morphology, porosity, and mechanical strength), hydraulic permeance, and 500 kDa dextran retention of membranes was investigated. Changing the composition, pH of the suspension, and sintering temperature influenced all evaluated properties. They did not result in a statistically significant difference only for the roughness of the internal surface (except pH) and external surface. The increase in the CCA fraction increased thickness and apparent porosity and decreased the retention of 500 kDa dextran. Using suspensions with an acidic pH favored obtaining thinner membranes and lower rupture tension. The sintering of the ceramic body at a higher temperature increased shrinkage, rupture tension, and 500 kDa dextran retention and decreased thickness, apparent porosity, and hydraulic permeance. The values of hydraulic permeability, rupture tension, and retention of dextran 500 kDa were between  $12.6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  and  $104.7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ,  $3.8 \text{ MPa}$  and  $41.1 \text{ MPa}$  and  $8.3\%$  and  $58.9\%$ , respectively. The zeolite membranes showed permeance values for He, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases equal to  $12.5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $57.7 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  and  $49.0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:** ceramic membrane, rice husk ash, alumina, centrifugal casting, dry pressing

## Lista de Figuras

Figura 3.1 - Representação esquemática das configurações de escoamento em um processo de separação por membrana, (a) configuração de escoamento <i>dead-end</i> e (b) escoamento tangencial. ....	17
Figura 3.2 - Representação esquemática da classificação de membranas quanto à morfologia. ....	18
Figura 3.3 - Principais transporte das espécies através da membrana. ....	18
Figura 3.4 - Estrutura da $\alpha$ -alumina. As esferas cinzas correspondem aos átomos de oxigênio e esferas pretas aos átomos de alumínio. ....	24
Figura 3.5 - Estrutura da sílica. As esferas cinzas correspondem aos átomos de oxigênio e esferas pretas aos átomos de silício. ....	25
Figura 3.6 - Principais produtores de arroz e produção média de 2016 a 2020. ....	26
Figura 3.7 - Etapas de secagem, pirólise e sinterização na preparação de membranas cerâmicas. ....	33
Figura 3.8 - Estrutura de poros tridimensional da zeólita ZSM-5. ....	36
Figura 4.1 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho. ....	42
Figura 4.2 - Representação esquemática da compactação do pó pelo método de prensagem uniaxial à seco. ....	45
Figura 4.3 - Perfil de temperatura utilizado no processo de sinterização das membranas cerâmicas até 1200 °C. ....	45
Figura 4.4 - Representação esquemática do equipamento de <i>centrifugal casting</i> . ....	47
Figura 4.5 - Perfil de temperatura utilizado no processo de sinterização das membranas cerâmicas até 1400 °C. ....	47
Figura 4.6 - Representação esquemática da unidade de ultrafiltração e microfiltração em escala de bancada com reciclo total. ....	50
Figura 4.7 - Representação esquema do sistema de permeação de gases. ....	53
Figura 5.1 - Distribuição granulométrica da (a) alumina e da (b) cinza da casca de arroz obtida por difração a laser. ....	56
Figura 5.2 - Difratoogramas da (a) alumina e (b) cinza da casca do arroz obtidas por DRX. Difratoograma a: amostra não calcinada; Difratoograma b: amostra calcinada a 1200 °C; e Difratoograma c: amostra calcinada a 1400 °C. ....	57
Figura 5.3 - Imagens de MEV da alumina, cinza da casca de arroz e cinza da casca de arroz calcinada a 1200 °C. ....	58

Figura 5.4 - Perda de massa (TGA e DTGA) em função da temperatura para a (a) cinza da casca de arroz e para (b) alumina. ....	59
Figura 5.5 - Espessura, rugosidade, porosidade aparente e retração das membranas planas em função dos teores de cinza da casca de arroz e de alumina.....	62
Figura 5.6 - Imagens das membranas cerâmicas planas sinterizadas a 1200 °C e os respectivos corpos verdes. ....	63
Figura 5.7 - Imagens de MEV da superfície das membranas preparadas a partir de diferentes concentrações de cinza da casca de arroz e de alumina. ....	63
Figura 5.8 - Imagens de MEV da camada de zeólita sobre as membranas cerâmicas preparadas a partir de diferentes concentrações de cinza da casca de arroz e de alumina. ....	64
Figura 5.9 - (a) pH e viscosidade das suspensões em função da concentração da cinza da casca de arroz. (b) viscosidade das suspensões em função do pH para a membrana CCA0 e CCA40 .....	65
Figura 5.10 - Imagem das membranas cerâmicas tubulares preparadas com diferentes teores de alumina e de cinza da casca de arroz, pela técnica de <i>centrifugal casting</i> . ....	67
Figura 5.11 - Imagens de MEV das superfícies externa e interna e da seção transversal das membranas cerâmicas tubulares preparadas a partir de diferentes concentrações de cinza da casca de arroz. ....	68
Figura 5.12 - Difratoograma de raios-X do pó residual formado durante a síntese hidrotérmica para a deposição da camada de zeólita no suporte cerâmico. ....	74
Figura 5.13 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície interna e da seção transversal das membranas MZCCA01 e MZCCA401.....	75
Figura 5.14 - Permeâncias dos gases He, CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas membranas MZCCA01, MZCCA401 MZCCA02 e MZCCA402. ....	76

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Características dos processos de separação por membranas. ....	19
Tabela 3.2 - Vantagens e limitações das membranas inorgânicas em relação às poliméricas.	20
Tabela 3.3 - Características dos módulos placa e quadro, espiral, tubular e fibra oca. ....	21
Tabela 3.4 - Tipos das membranas cerâmicas.....	22
Tabela 3.5 - Aberturas de poros de diferentes tipos de zeólitas.....	35
Tabela 3.6 - Propriedades de algumas moléculas de gás. ....	37
Tabela 4.1 - Identificação das membranas conforme os teores de cinza da casca de arroz e alumina.....	46
Tabela 4.2 - Identificação das membranas preparadas neste trabalho pela técnica de <i>centrifugal casting</i> . ....	48
Tabela 4.3 - Identificação das membranas conforme a composição e temperatura de sinterização do suporte utilizado.....	53
Tabela 5.1 - Composição da alumina e da cinza da casca de arroz obtidas por FRX.....	58
Tabela 5.2 - Densidade real e densidade aparente da alumina e da cinza da casca de arroz obtidas por picnometria a gás hélio e a água. ....	60
Tabela 5.3 - Capacidade de absorção de água da alumina e da cinza da casca de arroz .....	60
Tabela 5.4 - Propriedades texturais da alumina e da cinza da casca de arroz <i>in natura</i> e calcinadas a 1200 °C e 1400 °C obtidas por Adsorção e Dessorção de nitrogênio. ....	60
Tabela 5.5 - Dados de pH e viscosidade da água e da solução de dextrana utilizadas nos experimentos de determinação da permeância hidráulica e retenção observada. ....	66
Tabela 5.6 - Retração, espessura e rugosidade das membranas em função do teor de cinza da casca de arroz das membranas cerâmicas tubulares preparadas a partir de suspensões com diferentes teores de alumina e cinzas da casca de arroz, em pH natural e sinterizadas a 1200 °C. ....	69
Tabela 5.7 - Porosidade aparente, tensão de ruptura, permeância hidráulica e retenção observada à dextrana 500 kDa das membranas cerâmicas tubulares preparadas a partir de suspensões com diferentes teores de alumina e cinzas da casca de arroz, em pH natural e sinterizadas a 1200 °C.....	69
Tabela 5.8 - Concentração de carbono orgânico total (TOC) em amostras de água utilizadas na lavagem das membranas durante 10 minutos. ....	70
Tabela 5.9 - Retração, espessura e rugosidade das membranas cerâmicas tubulares MCCA0 e MCCA40 preparadas a partir de suspensões em diferentes pHs e sinterizadas a 1200 °C.....	72

Tabela 5.10 - Porosidade aparente, tensão de ruptura, permeância hidráulica e retenção observada à dextrana 500 kDa das membranas cerâmicas tubulares MCCA0 e MCCA40 preparadas a partir de suspensões em diferentes pHs e sinterizadas a 1200 °C. ....	72
Tabela 5.11 - Retração, espessura e rugosidade das membranas cerâmicas tubulares MCCA0 e MCCA40 preparadas a partir de suspensões em pH natural e sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C. ....	73
Tabela 5.12 - Porosidade aparente, tensão de ruptura, permeância hidráulica e retenção observada à dextrana 500 kDa das membranas cerâmicas tubulares MCCA0 e MCCA40 preparadas a partir de suspensões em pH natural e sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C.....	73
Tabela 5.13 - Seletividade ideal das membranas aos pares de gases CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , He/CO <sub>2</sub> e He/N <sub>2</sub> . ....	76

## 1 INTRODUÇÃO

A separação, purificação e concentração de espécies químicas presentes em uma mistura são operações fundamentais em diversos segmentos industriais. Nas últimas décadas, as técnicas convencionais, como a destilação, cristalização e extração por solvente foram complementadas por processos que utilizam membranas, que são mais eficientes em termos energéticos. Além disso, os processos de separação com membranas podem ser facilmente dimensionados, operados à temperatura ambiente e combinados com outros processos.

As membranas podem ser preparadas a partir de materiais orgânicos, polímeros, e materiais inorgânicos, sendo os cerâmicos, os metais, as zeólitas e o carbono os mais utilizados. Atualmente, as membranas poliméricas desempenham um papel dominante nas diversas aplicações devido à sua fácil processabilidade e baixo custo de fabricação. No entanto, essas membranas apresentam algumas limitações, como baixa resistência química, térmica e mecânica, facilidade de incrustação e vida útil reduzida. Esses requisitos são cumpridos pelas membranas cerâmicas, que apresentam como principal desvantagem o custo de fabricação decorrente da utilização de matéria-prima cara e da complexidade de fabricação.

As membranas cerâmicas são preparadas a partir da alumina, zircônia, titânia e sílica, através de diversas técnicas, sendo as técnicas de prensagem, extrusão, *slip casting* e *tape casting* as mais utilizadas. As características da matéria-prima, a técnica de preparação da membrana cerâmica e os parâmetros do processo são importantes nas características da microestrutura das membranas, tais como porosidade, distribuição de tamanho e a estrutura da seção transversal, as quais determinam o fluxo e a seletividade da membrana.

A preparação de membranas cerâmicas a partir de materiais alternativos de baixo custo e resíduos é uma alternativa vantajosa, visto que, os materiais que vêm sendo estudados encontram-se disponíveis em abundância e apresentam uma composição química rica em compostos de interesse. No caso da cinza da casca de arroz, trata-se de um dos principais resíduos agroindustriais, resultante da combustão da casca do arroz em usinas para a geração de energia, que apresenta baixa densidade e elevado teor de sílica. Estima-se que em 2020 tenham sido geradas mais de 30 milhões de toneladas desse resíduo (FAOSTAT, 2022). O elevado teor de sílica faz da cinza da casca de arroz um matéria-prima em potencial para a preparação de membranas cerâmicas. No entanto, não foram encontrados na literatura relatos sobre a preparação de membranas cerâmicas planas e tubulares utilizando esse resíduo e poucos trabalhos que abordam a preparação das membranas cerâmicas a partir de materiais alternativos

de baixo custo e resíduos comparam o desempenho dessas membranas frente as membranas preparadas a partir de matéria-prima comercial.

As membranas cerâmicas podem ser utilizadas também como suporte para a preparação de membras de zeólitas e carbono, que possuem baixa resistência mecânica e não podem se autossuportar. Além de conferir resistência mecânica, é desejável que o suporte cerâmico apresente uma boa superfície de adesão ao revestimento e o mínimo de resistência à transferência de massa.

As membranas de zeólitas são relevantes por possuírem uma estreita distribuição de tamanho de poros em escala molecular, razão pela qual podem de separar moléculas com diâmetros cinéticos próximos, estabilidade química e térmica. Geralmente, moléculas orgânicas são utilizadas na síntese das membranas de zeólita para servir como agentes direcionadores de estrutura. Essas moléculas são removidas para ativação dos poros da membrana por calcinação, um método que pode promover a formação de trincas e defeitos e a geração gases poluentes. Além disso, os agentes direcionadores de estrutura têm um custo elevado e por essas razões a síntese de membranas de zeólita sem o uso de agentes direcionadores de estrutura vem sendo cada vez estudada.

Neste contexto, investigou-se as características da cinza da casca de arroz, sem qualquer pré-tratamento, as características da microestrutura da membrana obtida a partir dessa matéria-prima e como essas são influenciadas pelos parâmetros do processo de preparação. As membranas foram preparadas nas configurações plana, utilizando a técnica de prensagem a seco, devido a facilidade de preparação e avaliação, e na configuração tubular, para a qual foi utiliza a técnica de *centrifugal casting* visando a obtenção de membranas assimétricas. Avaliou-se também a aplicação do suporte de baixo custo na síntese da membrana de zeólita do tipo ZSM-5 pela técnica de crescimento secundário, sem o uso de agentes direcionadores de estrutura, e o seu desempenho na separação de gases.

## 2 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo geral do trabalho foi preparar membranas cerâmicas planas e tubulares de baixo custo a partir da alumina e da cinza da casca de arroz, sem o uso de aditivos, através das técnicas de prensagem a seco e *centrifugal casting*, respectivamente.

### 2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- caracterizar a alumina e a cinza da casca de arroz quanto ao tamanho de partículas, fases cristalinas, composição química, morfologia, propriedades texturais, capacidade de absorção de água e perda de massa;
- avaliar a influência da concentração de alumina e de cinza da casca de arroz nas características estruturais (espessura, rugosidade, retração, morfologia, porosidade e resistência mecânica) das membranas cerâmicas planas;
- avaliar o filme zeolítico sintetizado nos suportes cerâmicos planas quanto à morfologia;
- avaliar as suspensões formadas por diferentes concentrações de alumina e cinza da casca de arroz, utilizadas na preparação das membranas cerâmicas tubulares, quando ao pH e a viscosidade;
- avaliar a influência da concentração cinza da casca de arroz, pH da suspensão de síntese e temperatura de sinterização nas características estruturais (espessura, rugosidade, retração, morfologia, porosidade e resistência mecânica), na permeância hidráulica e na retenção de Dextrana das membranas cerâmicas tubulares;
- avaliar o filme zeolítico sintetizado nos suportes cerâmicos tubulares quanto à morfologia e fases cristalinas;
- avaliar a permeação dos gases He, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> na membrana de zeólita preparadas nos suportes cerâmicos tubulares com diferentes concentrações de alumina e cinza da casca de arroz e sinterizadas em diferentes temperaturas;

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo são apresentados os embasamentos teóricos que englobam a temática do trabalho desenvolvido. O primeiro item se baseia na definição de membrana e os principais aspectos relacionados aos processos de separação com membranas. Na sequência são abordadas as membranas inorgânicas, especificamente as membranas cerâmicas. Essa fundamentação teórica é fundamental para que se compreenda como cada componente do trabalho se relaciona e qual a importância dessa pesquisa para a sociedade.

#### **3.1 Membranas e processos de separação por membrana**

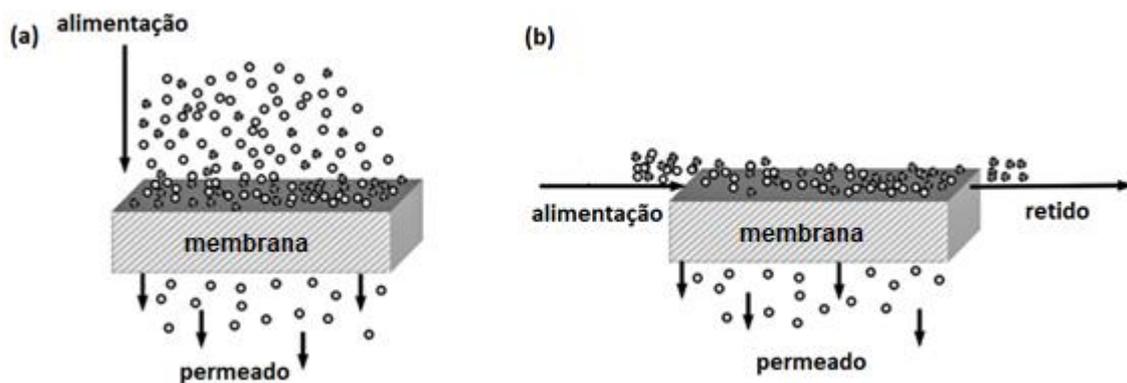
Os processos de separação com membranas (PSM) ocupam um lugar importante entre as tecnologias de separação. São amplamente utilizadas no tratamento de água para abastecimento de uso doméstico e industrial, na separação de fluxos de gases e líquidos nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas, bebidas, alimentos e metalúrgica, em aplicações médicas e biomédicas, no controle da taxa de liberação de certos agentes ativos no setor agrícola, como componentes-chave em sistemas de conversão e armazenamento de energia e na solução de problemas ambientais (SALEH; GUPTA, 2016; STRATHMANN, 2011). As principais vantagens dos processos de separação por membranas incluem, baixo consumo de energia, facilidade de ampliação, capacidade de hibridização com outros processos, operação contínua e operação automática. As principais limitações são a incrustação da membrana e vida útil curta (FARD et al., 2018).

As membranas foram inicialmente usadas em aplicações laboratoriais e analíticas, no começo do século XIX, não sendo relatadas aplicações industriais à época, pois as membranas apresentavam fluxos muito baixos, eram muito caras e muito pouco seletivas para a maioria das separações comercialmente importantes (NUNES; PEINEMANN, 2006). A expansão da indústria de membranas, como hoje é conhecida, teve como principais pilares o desenvolvimento de membranas seletivas de alto fluxo e essencialmente livres de defeitos. Além disso, foi despendido grande esforço para o aumento de escala de produção de membranas e a capacidade de transformar essas membranas em sistemas compactos, econômicos de alta área de permeação (BAKER, 2012).

As membranas são definidas como uma barreira, que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas de forma seletiva (BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017). Em um processo de separação por membranas, a partir de uma

corrente de alimentação podem ser originadas duas correntes, dependendo da configuração do escoamento, a corrente de permeado, que corresponde a fração da alimentação que permeia a membrana, e a corrente de concentrado, que corresponde a fração da alimentação que não atravessa a membrana (STRATHMANN, 2011). Um esquema das configurações de escoamento dos processos de separação por membranas é apresentado na Figura 3.1. Na Figura 3.1 (a) está representado a configuração *dead-end* em que a corrente de alimentação entra em contato com a superfície da membrana perpendicularmente, enquanto na Figura 3.1 (b) tem-se a configuração *crossflow* ou tangencial na qual a corrente de alimentação escoava tangencialmente à superfície da membrana.

Figura 3.1 - Representação esquemática das configurações de escoamento em um processo de separação por membrana, (a) configuração de escoamento *dead-end* e (b) escoamento tangencial. Adaptado de Gitis e Rothenberg (2016).



As membranas são classificadas de acordo com sua natureza, morfologia e finalidade da separação. Podem ser orgânicas ou inorgânicas, quimicamente homogêneas ou heterogêneas, estruturalmente simétricas ou assimétricas, porosas ou densas (GALLUCCI; BASILE; HAI, 2011). As membranas simétricas apresentam a mesma morfologia ao longo da seção transversal, por sua vez, nas membranas assimétricas a porosidade, o tamanho dos poros ou a composição da membrana (membranas compostas) mudam ao longo da seção transversal. As membranas assimétricas apresentam uma camada fina e seletiva suportadas em um substrato microporoso muito mais espesso e altamente permeável, que confere resistência mecânica e fluxos mais elevados quando comparadas às membranas simétricas (URAGAMI, 2017). Uma representação esquemática dos diferentes tipos de membranas quanto à morfologia é apresentada na Figura 3.2.

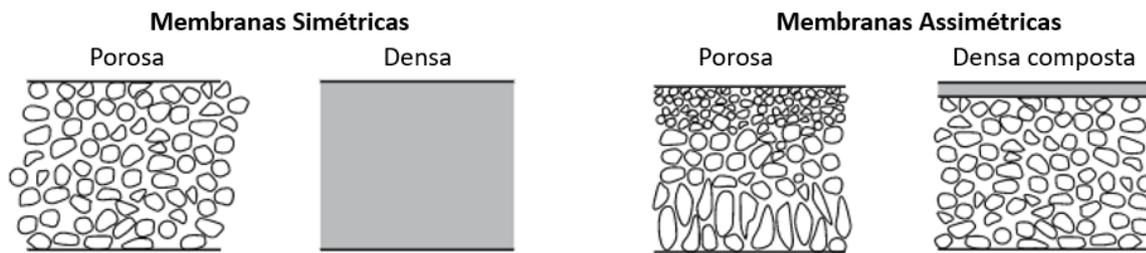


Figura 3.2 - Representação esquemática da classificação de membranas quanto à morfologia. Adaptado de Baker (2012).

Nas membranas porosas a separação depende do tamanho das substâncias e da distribuição de tamanho de poros da membrana e a transferência de massa pode ocorrer por convecção ou por difusão. Nas membranas densas a separação das espécies ocorre devido às diferentes solubilidades e difusividades das substâncias a serem separadas no material da membrana e a transferência de massa ocorre pelo mecanismo de sorção-difusão. A sorção está relacionada com a natureza termodinâmica e a difusão com a natureza cinética das espécies (BAKER, 2012; DARAMOLA; ARANSIOLA; OJUMU, 2012). Um esquema representativo dos principais mecanismos de transporte de espécies através das membranas porosas e densas é apresentado na Figura 3.3.

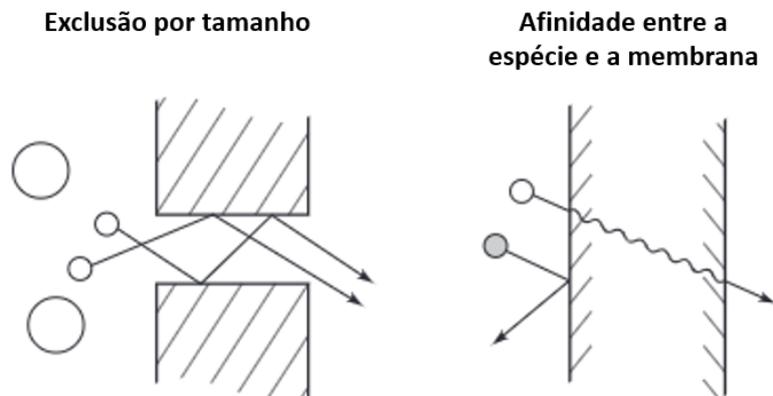


Figura 3.3 - Principais transporte das espécies através da membrana. Adaptado de Baker (2012).

Os processos de separação por membranas comumente utilizados são classificados de acordo com a sua faixa de aplicação em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), dialise (D), eletrodialise (ED), pervaporação (PV) e separação de gases (PG). No geral, as membranas de microfiltração e ultrafiltração são microporosas, enquanto as membranas de osmose inversa, pervaporação e para a separação de gases apresentam uma camada seletiva densa. As membranas de ultrafiltração são intermediárias entre membranas microporosas (fluxo convectivo) e densas (fluxo difusivo), sendo que algumas membranas cerâmicas porosas se enquadram nessa faixa (BAKER, 2012; DARAMOLA; ARANSIOLA; OJUMU, 2012). O transporte de espécies através das

membranas ocorre sob a força motriz de um gradiente de potencial químico (gradiente de pressão ou de concentração) ou de potencial elétrico (BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017). As características de cada um dos processos são apresentadas na Tabela 3.1. Geralmente, há mais de um processo que pode ser utilizado para realização de uma operação de separação, sendo que a seleção do processo adequado depende de vários fatores, como a natureza dos constituintes de uma mistura, o volume a ser processado, o grau de separação necessário e o custo do processo (STRATHMANN, 1981).

Tabela 3.1 - Características dos processos de separação por membranas. Adaptado de Ayrál et al. (2008).

Processo de separação	Fase Alimentação-permeado	Força motriz	Tamanho dos compostos retidos	Tipo de compostos retidos
Microfiltração	Líquido-líquido	$\Delta P$	0,1-100 $\mu\text{m}$	Bactéria, sólidos finos
Ultrafiltração	Líquido-líquido	$\Delta P$	5 nm a 100 $\mu\text{m}$	Vírus, sólidos em suspensão, matéria orgânica natural
Nanofiltração	Líquido-líquido	$\Delta P$	1 nm a 100 $\mu\text{m}$	Inorgânicos, açúcares, corantes, surfactantes
Osmose inversa	Líquido-líquido	$\Delta P$	0,1 nm a 100 $\mu\text{m}$	Sais, íons metálicos, minerais
Separação de gás	Gás-gás	$\Delta P_{\text{parcial}}$	0,5 nm a 100 $\mu\text{m}$	gases
Pervaporação	Líquido-gás	$\Delta P_{\text{parcial}}$	0,5 nm a 100 $\mu\text{m}$	líquidos
Eletrodialise	Líquido-líquido	$\Delta E$		Íons
Diálise	Líquido-líquido	$\Delta C$		

Onde:  $\Delta P$  = gradiente de pressão;  $\Delta C$  = gradiente de concentração;  $\Delta E$  = gradiente de potencial elétrico.

### 3.1.1 Membranas orgânicas e inorgânicas

Os polímeros são materiais orgânicos amplamente utilizados para a produção de membranas. Todos os polímeros podem ser usados, mas devido a diferenças relevantes em termos de suas propriedades químicas e físicas, apenas um número limitado deles é de fato utilizado, incluindo o acetato de celulose, poliácridonitrila, policarbonato, polieterimida, polietersulfona, polissulfona, polidimetilsiloxano e poliuretanos (BASILE; GALLUCCI, 2011). As membranas inorgânicas são produzidas a partir de diversos materiais, como cerâmicos, carbono, zeólitas e metais (BASILE; GALLUCCI, 2011). As membranas

inorgânicas são caracterizadas por uma série de vantagens, como durabilidade a longo prazo, alta resistência mecânica, resistência a produtos químicos e solventes e estabilidade térmica (ZHANG; JIN; XU, 2018). As principais vantagens e limitações das membranas inorgânicas em relação às poliméricas são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Vantagens e limitações das membranas inorgânicas em relação às poliméricas. Adaptado de Basile e Gallucci (2011).

Vantagens	Limitações
Estabilidade a longo prazo em altas temperaturas	Alto custo
Resistência a ambientes agressivos (degradação química e pH)	Fenômeno de fragilização (no caso de membranas densas de Pd)
Resistência a altas quedas de pressão	Baixa área de membrana por volume de módulo
Inércia à degradação microbiológica	Dificuldade de alcançar altas seletividades em membranas microporosas de grande escala
Fácil limpeza após a incrustação	Baixa permeabilidade das membranas altamente seletivas para hidrogênio (densas) em temperaturas médias
Fácil ativação catalítica	Dificuldade de vedação membrana-módulo em altas temperaturas

### 3.1.2 Módulos

As membranas são inseridas em unidades chamadas de módulos que consistem no menor elemento no qual uma determinada área de membrana, espaçadores e coletores de permeado e concentrado são inseridos. Os módulos podem apresentar geometria plana (placa e quadro e espiral) ou cilíndrica (fibras ocas, capilares e tubulares). Podem ser fabricados em diversos materiais, como polipropileno (PP), polietileno (PE), poli (cloreto de vinila) (PVC), aço inoxidável entre outros. A escolha do módulo é baseada na aplicação, necessidades impostas pelo processo, custo, facilidade de limpeza, facilidade de manutenção, compacidade do sistema e tempo de vida útil (BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017). Na Tabela 3.3 são apresentadas as principais características dos módulos utilizados em PSM.

Os módulos tubulares se assemelham aos trocadores de calor casco e tubo, podendo ser dispostos vertical e horizontalmente. Fornecem controle hidrodinâmico direto na superfície da membrana. Alguns sistemas são operados com aeração adicional ao controle de incrustação. As suas principais vantagens incluem a facilidade de substituição das membranas tubulares de forma individual, facilidade de limpeza por métodos físicos e químicos, alta vazão de alimentação que permite a reduzir concentração de substâncias na superfície da membrana, pré-tratamento simples da corrente de alimentação, operação em regime turbulento e admissão de sólidos em suspensão. As principais desvantagens são alto custo de comercialização, alto

consumo de energia por volume tratado e baixa densidade de empacotamento do módulo, entre 20 e 30 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Os módulos tubulares são amplamente utilizados na clarificação de vinhos e sucos, tratamento de águas e efluentes, destilação por membranas e na separação de gases (LI et al., 2008).

As membranas cerâmicas são as mais utilizadas na configuração tubular, devido à sua estrutura e formato que se adapta facilmente ao sistema. As membranas tubulares cerâmicas são estruturas ocas e retas, com espessura de parede de 2 a 5 mm, diâmetro externo de 10 a 52 mm, diâmetro interno de 2 a 16 mm e comprimento de 0,2 a 1,2 m. Podem ser produzidas em monocanais ou multicanais. Geralmente, a corrente de alimentação flui internamente ao longo do tubo, e o permeado passa pelas camadas seletiva, intermediária e de suporte, chegando ao casco do módulo e passando através dos orifícios dispostos no módulo (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015).

Tabela 3.3 - Características dos módulos placa e quadro, espiral, tubular e fibra oca. Adaptado de Gitis e Rothenberg (2016).

	Placa e quadro	Espiral	Fibra oca	Tubular
Custo/Área	alto	baixo	baixo	alto
Custo de substituição da membrana	baixo	baixo	moderado	moderado/baixo
Densidade de empacotamento (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	bom/razoável	bom/razoável	excelente	bom
Volume morto	médio	médio	baixo	médio
Limpeza no local	razoável/difícil	razoável/difícil	fácil	razoável/difícil

### 3.2 Membranas cerâmicas

As primeiras membranas cerâmicas foram produzidas na França na década de 1980 para fins de enriquecimento de urânio na indústria nuclear (URAGAMI, 2017). Atualmente, são utilizadas em diversas aplicações, principalmente, nos processos de microfiltração, ultrafiltração e mais recentemente, nanofiltração (LUQUE; GÓMEZ; ÁLVAREZ, 2008). Podem apresentar estrutura compostas por mais de uma camada e diferentes materiais. As camadas diminuem em espessura e tamanho de poros em direção ao topo da membrana. Normalmente, consistem em um suporte macroporoso de alguns milímetros de espessura, uma ou mais camadas intermediárias mesoporosas com espessura entre 10 e 100 µm e uma camada seletiva microporosa ou densa com espessura menor que 1 µm (BIRON; DOS SANTOS; ZENI,

2017). As aplicações e os mecanismos de separação das membranas cerâmicas correspondem ao tamanho dos poros conforme mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Tipos das membranas cerâmicas. Adaptado de Li (2007).

Membrana	Tamanho de poro (nm)	Mecanismo de separação	Aplicação
Macroporosa	> 50	Convecção – diferença de tamanhos	UF e MF
Mesoporosa	2-50	Convecção – diferença de tamanhos	UF, NF e separação de gases
Microporosa	< 2	Difusão de Knudsen Difusão superficial Peneiramento molecular	Separação de gás
Densa	< 2	Sorção – Difusão Transporte facilitado	Separação de gases e reações químicas

A maioria das membranas cerâmicas porosas, incluindo quase todas as membranas disponíveis comercialmente, são constituídas por óxidos metálicos. Os óxidos comumente utilizados são óxido de alumínio ou alumina ( $Al_2O_3$ ), óxido de zircônio ou zircônia ( $ZrO_2$ ), óxido de titânio ou titânia ( $TiO_2$ ) e óxido de silício ou sílica ( $SiO_2$ ). Além disso, misturas desses óxidos são frequentemente usadas (FARD et al., 2018).

O interesse na produção de membranas cerâmicas utilizando matérias-primas de baixo custo, visando a redução do custo das membranas, tem aumentado nos últimos anos. Na literatura são relatados a utilização de diversos materiais como argila, caulim, pó de apatita, bauxita, dolomita, mulita, terra de diatomáceas e andaluzita (AKHTAR; REHMAN; BERGSTRÖM, 2010; BOUZERARA et al., 2006; DONG et al., 2008; KAMOUN; JAMOSSI; RODRÍGUEZ, 2020; MASMOUDI et al., 2006). Esses materiais estão disponíveis em abundância e requerem temperaturas de sinterização mais baixas do que as usadas em membranas comerciais (MESTRE et al., 2019).

Lakshmi Sandhya Rani e Vinoth Kumar (2022) preparam membranas planas cerâmicas a partir da argila pelo método de prensagem a seco, utilizando temperaturas de sinterização entre 650 e 950 °C. As membranas preparadas foram caracterizadas quanto a retração, porosidade, estabilidade química, resistência à flexão, morfologia, permeabilidade e tamanho dos poros. A membrana identificada como a mais adequada para a microfiltração apresentou a porosidade média de 39 % e um tamanho de poro de 0,176  $\mu m$ , foi sinterizada a 850 °C. A permeabilidade hidráulica dessa membrana foi de 175  $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ .

Malik, Bulasara e Basu (2020) preparam membranas cerâmicas planas utilizando caulim, cinzas volantes e dolomita através da técnica de prensagem a úmido, investigaram o efeito da temperatura de sinterização e da composição das matérias-primas nas propriedades da membrana (resistência, porosidade, tamanho dos poros e permeabilidade) e aplicaram as membranas para o tratamento de emulsões de óleo em água. Os autores verificaram que a temperatura de sinterização de 900 °C era ideal para membranas à base de caulim e cinzas volantes, que as membranas de caulim têm menor tamanho de poros, maior resistência mecânica e estabilidade química superior em relação as membranas de cinzas volantes e que a adição de 20% de dolomita proporcionou porosidade satisfatória a todas as membranas (28 - 51%). Quanto a aplicação, foi alcançada uma eficiência de separação de até 98,8%.

Em relação aos materiais utilizados para a preparação de membranas inorgânicas será dada ênfase aos materiais alumina, sílica e cinzas da casca de arroz devido à sua importância no desenvolvimento das membranas neste trabalho.

### 3.2.1 Alumina

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é o material mais associado às membranas cerâmicas, e é produzida principalmente a partir de rochas bauxita pelo processo Bayer. A bauxita é uma combinação de misturas de hidróxido de alumínio que contém impurezas como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{FeO}_3$ . A alumina obtida pelo processo Bayer normalmente contém de 0,3 a 0,5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , menos de 0,1 % de  $\text{SiO}_2$  e menos de 0,03 % de impurezas não voláteis. A sua produção consome cerca de 10 % da bauxita utilizada. A indústria de refratários é a maior consumidora de alumina, seguida pelas indústrias de abrasivos, porcelanas técnicas, cerâmicas para uso mecânico e eletrônico e química (catálise). A alumina possui várias metafases, incluindo  $\gamma$ -alumina e  $\alpha$ -alumina, as duas principais formas utilizadas na preparação de membranas (BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017). A  $\alpha$ -alumina é a forma estável e o seu cristal pode ser descrito como um empilhamento hexagonal compacto de ânions  $\text{O}^{2-}$ , nos quais os dois terços dos interstícios octaédricos são ocupados por cátions  $\text{Al}^{3+}$  (BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017; BOCH; NIEPCE, 2007), conforme pode ser observado na Figura 3.4.

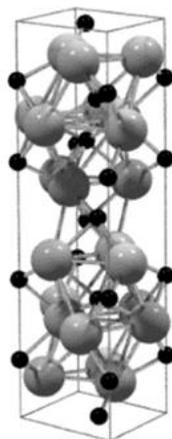


Figura 3.4 - Estrutura da  $\alpha$ -alumina. As esferas cinzas correspondem aos átomos de oxigênio e esferas pretas aos átomos de alumínio. Adaptado de MEI et al., (2019).

Neves et al. (2021) prepararam suportes para membranas de peneira molecular de carbono por prensagem a seco do pó de alumina e sinterizaram em diferentes temperaturas. As membranas de carbono foram obtidas por pirólise de membranas precursoras preparadas a partir da deposição de duas, três ou quatro camadas de uma solução de polieterimida sobre os discos de alumina. Os autores concluíram que a metodologia empregada no referido estudo é promissora para a preparação de suportes de alumina, que a temperatura de sinterização influenciou nas características estruturais e nas propriedades de separação e que a membrana de carbono preparada a partir de suportes sinterizados a 1300 °C e revestido com três camadas de polieterimida produziu a membrana de carbono com o melhor desempenho em termos de separação dos pares de gases  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$ .

Bertotto et al. (2019) prepararam membranas de alumina através da técnica de *centrifugal casting* e avaliaram a influência de duas temperaturas de sinterização, 1450 e 1500 °C, na morfologia da membrana e na permeação dos gases He,  $N_2$  e  $O_2$ . As membranas foram caracterizadas por sua morfologia, porosidade aparente e permeação gasosa. Os autores também concluíram que a temperatura de sinterização é um parâmetro fundamental para o controle das propriedades da membrana, sendo que um aumento de apenas 50 °C levou a uma diminuição de dez vezes no fluxo de permeado gasoso, indicando densificação da estrutura porosa da membrana.

### 3.2.2 Sílica

A sílica ( $SiO_2$ ), é encontrada na natureza em sua forma pura. É amplamente utilizada na produção de vidros, equipamentos elétricos e eletrônicos, na construção civil e na indústria de refratários. Possui uma estrutura tetraédrica, onde cada átomo de silício é cercado por quatro átomos de oxigênio (BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017), conforme pode ser observado na

Figura 3.5. Apresenta propriedades únicas relacionadas à capacidade dos seus tetraedros se conectarem para dar origem a diferentes sólidos amorfos ou cristalizados que podem ser microporosos (<2nm), mesoporosos (2–50 nm) ou macroporosos (> 50 nm). As formas mais comuns são quartzo, cristobalita e tridimita, sendo o  $\beta$ -quartzo a mais estável. Em comparação com outros óxidos comuns como alumina, titânia ou zircônia, a sílica pode ser preparada mais facilmente como camada fina amorfa ultra ou super microporosa e, portanto, pode ser usada para aplicações de peneiramento molecular (AYRAL et al., 2008; GITIS; ROTHENBERG, 2016).

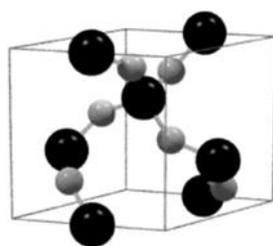


Figura 3.5 - Estrutura da sílica. As esferas cinzas correspondem aos átomos de oxigênio e esferas pretas aos átomos de silício. Adaptado de MEI et al., (2019).

Abdulhamid alftessi et al. (2022) prepararam uma membrana cerâmica de fibra oca porosa a partir da sílica através da técnica de inversão de fase combinada e técnica de sinterização seguida de enxerto de fluoroalquilsilano para melhorar a sua hidrofobicidade. As membranas obtidas foram caracterizadas usando diferentes técnicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), flexão a 3 pontos, pressão de entrada de líquido de água (LEPw), medição do ângulo de contato com a água e porosimetria de mercúrio. Verificaram que o processo de enxerto causou um aumento do ângulo de contato de  $0^\circ$  para  $142,5^\circ$ , e o valor de LEPw de 2,6 bar foi alcançado. Os autores concluíram que as membranas cerâmicas de fibra oca hidrofóbica derivadas da sílica têm potencial significativo para serem desenvolvidas para aplicação de destilação de membrana na purificação e recuperação de água.

Kageyama et al. (2018) prepararam membranas compostas de sílica-alumina através da deposição química de vapor de tetraetilortossilicato (TEOS) e precursor de tri-sec-butóxido de alumínio a 923 K em suportes porosos de alumina. As membranas apresentaram alta permselectividade de hidrogênio, comparáveis às membranas de sílica pura, mas com estabilidade hidrotérmica superior, e foram utilizadas em um reator de membrana para a reforma a vapor do metano realizada a 923 K. Os autores verificaram que a membrana contribuiu para um aumento na taxa de produção de hidrogênio pela extração seletiva de hidrogênio da zona de reação.

### 3.2.3 Produção de arroz e obtenção da cinza da casca de arroz

O arroz é uma das principais culturas alimentares do mundo, cultivado em mais de 100 países e consumido como alimento básico por mais da metade da população mundial. Em 2020, a área colhida foi de cerca de 164,19 milhões de hectares e a produção de arroz cerca de 756,74 milhões de toneladas, 1,5 e 3,0 % maiores em relação a 2016. O Brasil é principal produtor de arroz fora do continente asiático, produz em média 11,27 milhões de toneladas por ano, conforme apresentado na Figura 3.6 (FAOSTAT, 2022), desse total, cerca de 63 % foram produzidos nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (EMBRAPA, 2022).

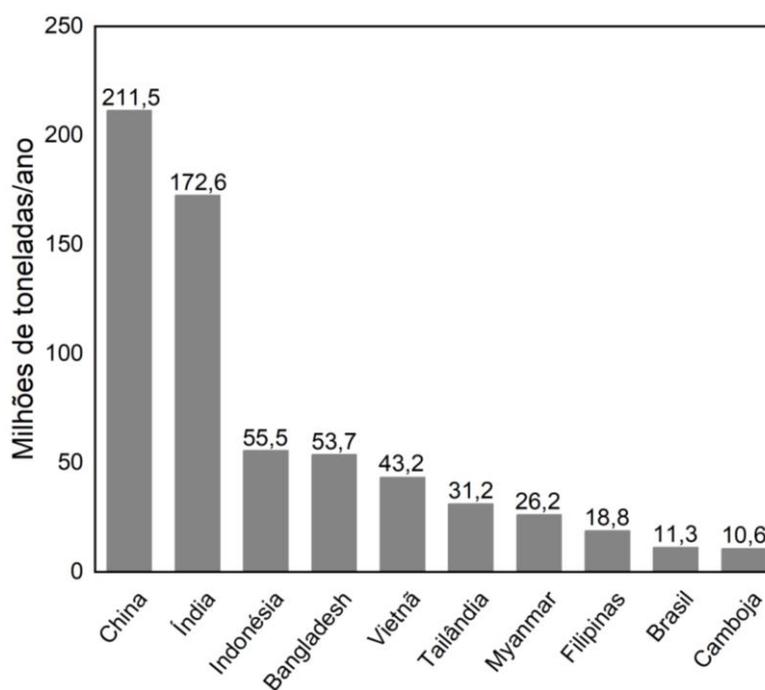


Figura 3.6 - Principais produtores de arroz e produção média de 2016 a 2020. Fonte: FAO, Divisão de Estatística (FAOSTAT, 2022).

A casca é o principal subproduto da produção de arroz. Representa de 20 a 25 % do peso bruto do arroz. A sua composição química varia conforme o tipo de arrozal, ano agrícola, clima e condições geográficas. Apresenta baixo valor nutritivo, superfície dura, alto teor de silício, baixa densidade aparente e difícil decomposição por bactérias. A sua principal aplicação é na geração de energia, por meio da combustão em usinas (SOLTANI et al., 2015). O poder calorífico da casca de arroz é de  $16 \text{ MJ kg}^{-1}$ . A emissão de  $\text{CO}_2$  da combustão desse coproduto é baixa. As emissões de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  em usinas de casca de arroz são menores do que em usinas a carvão e óleo e maiores do que em usinas de gás natural (ABAIDE et al., 2019). A utilização abrangente da casca e da cinza da casca de arroz não apenas facilita a utilização de resíduos agrícolas abundantemente disponíveis para produtos de valor agregado, mas também ajuda a reduzir a poluição ambiental. (ZOU; YANG, 2019).

A queima da casca de arroz produz de 17 a 20 % de cinza, um material leve, volumoso e altamente poroso com uma massa específica de cerca de 180 a 200 kg m<sup>-3</sup>. Existem dois tipos de cinza da casca de arroz, a casca de arroz branca, resultante da combustão incompleta, e cinza de casca de arroz preta, no caso de combustão completa. A combustão controlada da casca de arroz na atmosfera pode levar à produção de cinza da casca de arroz branca, contendo sílica quase pura (> 95%) na forma amorfa hidratada com alta porosidade e reatividade. A pirólise controlada da casca de arroz em nitrogênio ou atmosfera inerte resulta na produção de cinza de casca de arroz preta, contendo diferentes quantidades de carbono e sílica (MOAYEDI et al., 2019).

As condições de queima, incluindo o sistema de combustão e a temperatura, são fatores fundamentais que afetam as propriedades da cinza da casca de arroz. Geralmente, a combustão de casca de arroz em larga escala é feita em forno ciclônico, forno de grelha inclinada, forno rotativo, forno de leito fixo e leito fluidizado. O processo de leito fluidizado é mais prático tendo em vista a finalização da mistura e transformação de calor durante a combustão. As principais características afetadas por esses meios de combustão são a área superficial, perda ao fogo, teor de SiO<sub>2</sub>, teor de carbono total e a estrutura da sílica. A morfologia, massa específica e outros óxidos metálicos são similares. As cinzas obtidas pelas diferentes tecnologias de combustão são adequadas para as diferentes aplicações (FERNANDES et al., 2016). Por exemplo, a cinza da casca de arroz obtida em um leito fluidizado apresenta menores níveis de ignição e perda de carbono, e maiores teores de sílica em comparação com outras condições de queima (NEHDI; DUQUETTE; EL DAMATTY, 2003).

A combustão da casca de arroz em temperaturas abaixo de 800 °C leva à formação de silicato amorfo e em temperaturas superiores a 900 °C forma-se a sílica na sua forma cristalina, ambas com propriedades e especificações diferentes para uso final. As cinzas da casca de arroz podem ser utilizadas em diversas aplicações, como exemplo, materiais pozolânicos na fabricação de concreto e tijolos refratários, matéria-prima para produção de materiais a base de silício (Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, SiC e SiO<sub>2</sub>), fonte de silício para síntese de zeólita, aço de alta qualidade, pó isolante, suportes de catalisadores, adsorventes para corantes orgânicos e metais (FOO; HAMEED, 2009).

Hubadillah et al. (2018) desenvolveram membranas cerâmicas de fibras ocas à base de cinza da casca de arroz e avaliaram o efeito do teor de sílica e da temperatura de sinterização na morfologia, resistência mecânica, rugosidade superficial, distribuição do tamanho dos poros, porosidade e fluxo de água pura. Os autores verificaram que a membrana cerâmica preparada com 37,5 % em peso de teor de cinza da casca de arroz e sinterizada a 1200 °C alcançou uma

boa resistência mecânica e porosidade, que corresponderam a 71,2 MPa e 50,2 %, respectivamente. Foi obtido um fluxo de água pura até  $300 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Os autores consideram que a membrana cerâmica preparada a partir de resíduos de casca de arroz é promissora para a aplicação de tratamento de água.

De la Rocha et al. (2021) prepararam membranas cerâmicas tubulares assimétricas à base de alumina e cinzas volante do carvão através da técnica de *centrifugal casting*, sinterizadas a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . As membranas obtidas foram caracterizadas quanto a resistência mecânica, porosidade, morfologia, retração, desempenho hidráulico e retenção de amido de milho. Verificaram o aumento do teor de cinza volante do carvão é diretamente proporcional a porosidade e a permeabilidade à água e inversamente proporcional a resistência mecânica e retração linear. Foi obtida uma permeância de até  $370 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  e a retenção observada superior a 99 %. Os autores consideram que as membranas preparadas têm potencial para aplicações no tratamento de águas residuais e como suporte para revestimentos seletivos de camadas.

### **3.3 Preparação de membranas cerâmicas**

Os métodos de preparação de membranas cerâmicas podem ser agrupados em três classes: prensagem do pó, conformação de massa plástica e processamento coloidal. Em todos os métodos, a fabricação da membrana envolve três etapas principais: (1) preparação da massa, suspensão ou pó cerâmico; (2) moldagem da massa, suspensão ou pó na geometria desejada; e (3) tratamento térmico (LI, 2007). Durante a primeira etapa de fabricação, as membranas cerâmicas são preparadas a partir de uma dispersão de partículas finas, com ou sem a utilização de ativos que afetam a microestrutura e a qualidade da membrana. Comumente, são utilizados materiais como dispersantes, ligante, plastificante, lubrificante, agentes quelantes e agentes fungicidas e bactericidas (FARD et al., 2018).

A prensagem do pó tem sido usada para a fabricação de suportes de membranas, podendo ser axial ou isostática. A prensagem axial é uma técnica barata e adequada para a produção de grandes volumes de formas geométricas simples, como as membranas planas, pode ser feita de modo uniaxial ou biaxial. A prensagem axial pode ser feita a seco ou a úmido. A prensagem úmida envolve a adição de fluido, normalmente a água, às matérias-primas cerâmicas para modelagem. Ao longo dos anos, o método de prensagem a seco foi substituído pelo método de prensagem a úmido pela adição de ligantes, especialmente ligantes orgânicos. A adição de um ligante aumenta a resistência ao manuseio do corpo verde e as propriedades da rede de poros do suporte. O ligante é escolhido de tal forma que deve ser completamente

queimado durante a sinterização sem deixar cinzas no suporte da membrana. Na prensagem isostática, a pressão é aplicada em várias direções para obter maior uniformidade de compactação e aumentar a capacidade de forma em comparação com a prensagem uniaxial, pode ser feita a frio ou quente (RAHAMAN, 2003).

A extrusão é o método de conformação de massa plástica mais utilizado na fabricação de membranas cerâmicas. Nessa técnica, o material cerâmico, juntamente com aditivos são forçados a passar por uma matriz, resultando em um material com formato desejável. É utilizado na preparação de membranas tubulares e fibras ocas e geralmente resulta em produtos cerâmicos com seção transversal constante. Um dos requisitos no processo de extrusão é que o precursor deve apresentar comportamento plástico. Existem dois tipos de extrusoras usadas no processamento de materiais cerâmicos, a de parafuso e a de pistão. No entanto, existem variações com base nesses dois tipos. Em uma extrusora do tipo pistão, o material é forçado para frente e passa por um orifício, esse tipo de extrusora apresenta boas características de transporte, a desvantagem desta extrusora é sua baixa capacidade de fusão e homogeneização. A extrusora tipo parafuso é caracterizada por um cilindro que tem a função de girar e empurrar a massa cerâmica, sendo acionada pela ação de uma bomba, a sua vantagem é a capacidade de mesclar e misturar o material que está sendo extrudado (BIRON; DOS SANTOS; ZENI, 2017).

As técnicas que envolvem o processamento coloidal se distinguem com base no mecanismo de consolidação, podem ser *slip casting*, *gel casting* e *centrifugal casting*. No processamento coloidal a área de contato entre as partículas e o meio de dispersão é grande. Como resultado, as forças interpartículas influenciam fortemente o comportamento da suspensão. A técnica de *slip casting* consiste em verter a suspensão em um molde poroso, de modo que a sucção capilar do molde absorva o líquido e as partículas se consolidem na superfície do molde formando um revestimento. A remoção de solvente pode ocorrer pelo mecanismo de sedimentação, filtração sob pressão ou vácuo (MONASH; PUGAZHENTHI; SARAVANAN, 2013). Nessa técnica, a preparação de uma suspensão coloidal estável é considerada a tarefa mais importante e desafiadora. Essa estabilidade pode ser alcançada controlando as forças de interação, como forças de van der Waals, forças estéricas, eletrostáticas e interpartículas. As características dos poros dos suportes de membrana são determinadas pelo tamanho das partículas e sua concentração. Essa técnica é amplamente utilizada para a fabricação de membranas de ultrafiltração e nanofiltração (HARABI; BOUZERARA, 2011)

A técnica de *gel casting* é baseada na teoria da polimerização *in situ* de monômeros em pasta cerâmica, forma-se um gel polímero-solvente forte e reticulado após ser derramado em

um molde. Nesse processo, o pó cerâmico é primeiro disperso em uma solução de monômero à base de água para formar uma suspensão uniforme. Em seguida, o catalisador e o iniciador são adicionados à pasta e despejados no molde com a geometria desejada. As reações de reticulação formam um hidrogel forte que imobiliza permanentemente a partícula cerâmica. As membranas preparadas através dessa técnica apresentam geralmente porosidade inferior a 50 % (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

A técnica de *centrifugal casting* e a etapa de sinterização serão abordadas na sequência com mais detalhes, pois são importantes para o entendimento deste trabalho.

### 3.3.1 *Centrifugal casting*

Na técnica de *centrifugal casting* a suspensão coloidal é submetida a uma força centrífuga, que promove a separação sólido-líquido. Restringe-se à produção de membranas de geometria cilíndrica. Essa técnica melhora a circularidade dos tubos em comparação com as membranas preparados por *slip casting* e extrusão. Permite a adaptação da microestrutura e textura da membrana, ao contrário das técnicas de prensagem e de extrusão (MERTINS; KRUIDHOF; BOUWMEESTER, 2005).

Durante o *centrifugal casting*, as partículas em suspensão movem-se em direção à parede do molde a uma taxa que depende da força centrífuga e do arrasto das partículas. Como consequência, as partículas maiores se movem mais rapidamente e se acumulam na parede do molde. A superfície interna será, portanto, composta principalmente de partículas menores e, após a sinterização, essa superfície será mais lisa em relação a superfície externa. Assim, a qualidade da superfície externa do suporte tubular depende da qualidade da superfície do molde, enquanto a superfície interna do suporte depende da qualidade da suspensão, especialmente da quantidade partículas menores presentes na suspensão. O uso vantajoso deste recurso pode ser feito se o material precisar ser revestido com uma camada funcional (HARABI; BOUZERARA, 2011; MERTINS; KRUIDHOF; BOUWMEESTER, 2005).

A rota de processamento úmido oferece a possibilidade de quebrar aglomerados, por moagem ou tratamento ultrassônico. Permite também o empacotamento ideal de partículas e, portanto, minimiza o tamanho e número de falhas. Em comparação com outros métodos de conformação coloidal, o *centrifugal casting* tem a vantagem de produzir corpos cerâmicos maciços combinados com um risco reduzido de gradientes de tensão na peça formada (STEENKAMP et al., 2001). As tensões durante o processo de formação centrífuga atuam em cada elemento de volume tratado. Durante a sedimentação as partículas se movem na direção da gravidade, enquanto o líquido flui na direção oposta. Isso significa que o volume total de

líquido na dispersão não precisa ser transportado através do corpo sedimentado deixando defeitos como canais de filtração, como no caso de lingotamento e da filtração sob pressão (HUISMAN; GRAULE; GAUCKLER, 1995).

A velocidade de rotação excessiva produz uma tensão de tração muito alta na periferia externa do sólido em suspensão, o que resulta em trincas longitudinais. Além disso, velocidades de rotação muito altas fazem com que o próprio molde falhe. Às vezes, a utilização de velocidades mais baixas, resulta na formação de um tubo de baixa qualidade. Portanto, a determinação da velocidade ótima é essencial no *centrifugal casting*. (PRASAD; MURALI; MUKUNDA, 2010). Quando uma suspensão bem dispersa é usada, pode-se esperar a formação de um corpo verde relativamente compacto. No entanto, a sedimentação diferencial entre as partículas de diferentes tamanhos tende a ocorrer naturalmente, causando não uniformidade microestrutural ao longo da seção transversal da membrana, resultando em membranas assimétricas. Além disso, a alta viscosidade resultante das pastas requer altas acelerações centrífugas para obter uma microestrutura uniforme. (KIM et al., 2002).

Na fabricação das membranas compostas, é importante que a qualidade da superfície do suporte e da camada de suporte sejam adequadas para depositar a próxima camada. Rugosidade superficial, defeitos e distribuição irregular do tamanho dos poros podem causar defeitos e estrutura irregular nas camadas superiores. (STEENKAMP et al., 2001)

### 3.3.2 Sinterização

A sinterização é a etapa final da fabricação de uma membrana cerâmica, tem como objetivo estabilizar a estrutura cristalográfica e morfológica da membrana. A temperatura de calcinação determina as estabilidades térmica, mecânica e define a estrutura de uma membrana. O tratamento térmico leva à difusão do material de locais de alta energia para locais de baixa energia. O que leva à formação de “colos” entre os grãos da membrana e ao crescimento de grãos e poros, antes da densificação completa (BUEKENHOUDT, 2008). A temperatura de sinterização é determinada com base nas matérias-primas de partida usadas para a fabricação das membranas, nas características desejadas (tamanho e distribuição de tamanhos dos poros) e o custo envolvido para a fabricação da membrana. (MONASH; PUGAZHENTHI; SARAVANAN, 2013).

Existem quatro categorias de sinterização que dependem da composição do corpo verde e da extensão em que as segundas fases são formadas durante o tratamento térmico. Sinterização em estado sólido, sinterização em fase líquida, vitrificação e sinterização viscosa. Na sinterização em estado sólido o corpo verde moldado é aquecido a uma temperatura

tipicamente de 0,5 a 0,9 vezes a temperatura do ponto de fusão, nenhum líquido está presente e a difusão atômica no estado sólido produz união das partículas e redução da porosidade. Na sinterização em fase líquida uma pequena quantidade de líquido, geralmente menos do que 10 % em volume da mistura sólida original. O volume de líquido é insuficiente para preencher o espaço poroso, de modo que processos adicionais são necessários para atingir a densificação total. A sinterização em fase líquida é um método importante para a fabricação industrial de muitas cerâmicas. A fase líquida pode permitir maior densificação em temperaturas mais baixas. Na vitrificação uma mistura com volume relativamente grande de líquido, geralmente maior que 25 % do volume sólido original, é formado no aquecimento, o volume líquido é suficiente para preencher o volume dos poros restantes. Assim, um produto denso pode ser obtido pela formação do líquido, escoamento do líquido nos poros e cristalização ou vitrificação do líquido no resfriamento. A vitrificação é particularmente importante para a produção de produtos cerâmicos a partir de matérias-primas naturalmente disponíveis, como argilas. Na sinterização viscosa uma massa consolidada de partículas de vidro é aquecida próxima ou acima de sua temperatura de amolecimento. A densificação ocorre pelo escoamento viscoso do vidro sob a influência da tensão superficial. Sob algumas condições, a densificação alcançada por qualquer uma das quatro categorias de sinterização pode ser inadequada. Uma solução para este problema é a aplicação de uma pressão externa durante o aquecimento, chamada de sinterização por pressão, da qual prensagem a quente e prensagem isostática a quente são exemplos comuns (SOMIYA; DEJONGHE; RAHAMAN, 2003).

O tratamento térmico pode ser dividido em três etapas principais, secagem, pirólise e sinterização, conforme apresentado na Figura 3.7. A secagem ocorre em torno de 200 °C para remover a água dos precursores da membrana. A pirólise é a etapa em que todos os componentes orgânicos do precursor da membrana são removidos. A etapa final de sinterização é necessária para obter alterações na porosidade e tamanho dos poros da membrana criando a forma final da membrana com a resistência mecânica adequada (FARD et al., 2018). Os tipos mais comuns de fornos de sinterização são os fornos de resistência elétrica nos quais um resistor de transporte de corrente, comumente chamado de elemento do forno ou enrolamento, fornece a fonte de calor. Além do tamanho e custo, considerações importantes na seleção de um forno são a capacidade máxima de temperatura e a atmosfera na qual ele pode ser operado por longos períodos (RAHAMAN, 2003).

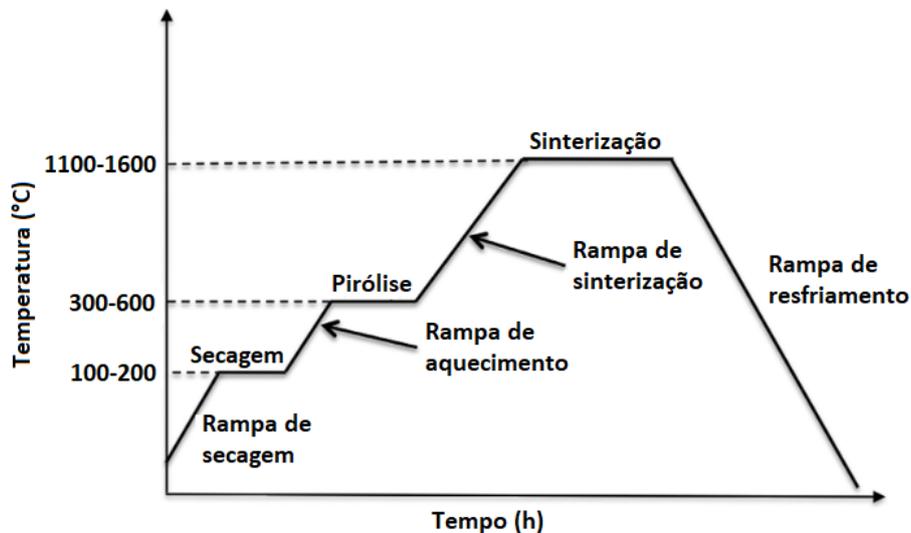


Figura 3.7 - Etapas de secagem, pirólise e sinterização na preparação de membranas cerâmicas. Adaptado de Gitis e Rothenberg (2016).

As membranas de sílica pura podem ser sinterizadas em temperaturas de até 1100 °C, enquanto as membranas de alumina alta pureza podem ser sinterizados na faixa de 1600 a 1800 °C. A baixa resistência ao choque térmico da alumina limita sua taxa máxima de aquecimento ou resfriamento de 10 a 20 °C min<sup>-1</sup>, dependendo da espessura da membrana. A taxa de aquecimento é limitada pelo tamanho da amostra e pelas características térmicas do forno. Para corpos grandes, os tempos de aquecimento podem se estender por muitas horas para evitar gradientes de temperatura que podem levar a rachaduras ou para evitar a formação de uma camada externa densa em um núcleo incompletamente densificado, como resultaria da densificação diferencial. Em experimentos em escala de laboratório com corpos de prova pequenos, muitas vezes observa-se que uma taxa de aquecimento mais rápida nesta etapa aumenta a densificação na etapa subsequente de sinterização isotérmica (RAHAMAN, 2003).

### 3.4 Separação e mecanismos de transporte em membranas de microfiltração e ultrafiltração

A ultrafiltração e a microfiltração são processos semelhantes. Em ambos, a separação ocorre pela diferença entre o tamanho do soluto e o tamanho dos poros. As membranas usadas para separar partículas de líquidos nesses processos se enquadram nas duas categorias. A primeira categoria é o filtro de superfície ou tela, que contém poros superficiais menores que as partículas a serem removidas, são geralmente assimétricas. As partículas no fluido permeante são capturadas e se acumulam na superfície da membrana. Partículas pequenas o suficiente para passar pelos poros da superfície normalmente não são capturadas no interior da membrana. A maioria das membranas de ultrafiltração são desse tipo. A segunda categoria de membranas é o filtro de profundidade, que captura as partículas a serem removidas no interior

da membrana. Algumas partículas são capturadas em pequenas constrições dentro da membrana, outras por adsorção à medida que permeiam a membrana por um caminho tortuoso, essas membranas são geralmente simétricas. A maioria das membranas de microfiltração são filtros de profundidade (BAKER, 2012).

Um modelo que prediz o fluxo de líquido através dessas membranas descreve as como uma série de poros capilares cilíndricos de diâmetro. O fluxo de líquido através de um poro é dado pela Lei de Poiseuille, apresentado na equação 3.1.

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8\mu\tau l} \quad (3.1)$$

onde,  $J$  é o fluxo de líquido ( $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  é a porosidade superficial (1),  $r$  o raio médio do poro (m),  $\Delta P$  a pressão transmembrana (Pa),  $\mu$  é a viscosidade da solução (Pa.s),  $\tau$  a tortuosidade dos poros (1) e  $l$  a espessura da membrana (m).

A rejeição ou retenção observada ( $R_{obs}$ ), que é a relação entre a concentração de um determinado componente  $i$  que entra no sistema ( $C_b$ ) e sai dele no permeado ( $C_p$ ) pode ser calcula através da equação 3.2.

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (3.2)$$

O fluxo de água pura das membranas de microfiltração e ultrafiltração costuma ser muito alto, maior que  $500 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . No entanto, quando membranas são usadas para separar soluções coloidais ou macromoleculares, o fluxo cai em segundos, tipicamente para  $50 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (BAKER, 2012). Essa queda no fluxo é causada pela formação de uma camada de solutos retidos na superfície da membrana que forma uma barreira secundária ao fluxo através da membrana, esse fenomeno é conhecido como polarização por concentração e constitui um fator limitante dos processos de microfiltração e ultrafiltração. A polarização por concentração é a principal causa de *fouling* (incrustação) da membrana que reduz o desempenho da membrana e é difícil de controlar (LI et al., 2020). As principais abordagens de controle de *fouling* incluem pré-tratamento, limpeza regular da membrana, retrolavagem e modificação da superfície (GOH et al., 2018). A operação da membrana na pressão de operação prática mais baixa também atrasa a formação do *fouling* (BAKER, 2012).

### 3.5 Zeólitas e membranas de zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos de alumina cristalina microporosa com um tamanho de poro uniforme, formados a partir de uma rede tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ . Os tetraedros são ligados por átomos de oxigênio compartilhados para formar subunidades e, por fim, enormes redes constituídas por blocos idênticos que resultam várias formas geométricas de aberturas de poros com formas e tamanhos regulares definidos. Atualmente, estão listados mais de 100 tipos de estruturas de zeólitas e cerca de 40 podem ser encontradas na natureza (BAKER, 2012).

As zeólitas são usadas como catalisadores, adsorventes e trocadores de íons com altas capacidades e seletividades, na forma de cristalitos de tamanho micrôn ou submicrôn incorporados em grânulos de tamanho milimétrico. Quando as zeólitas são cultivadas como filmes, a membrana do zeólita é formada. As membranas de zeólita são aplicadas na separação de gases, vapores e líquidos, especialmente na indústria petroquímica, com base em suas propriedades de adsorção, difusão preferencial ou peneiramento molecular. As membranas de zeólita podem oferecer vantagem em comparação com a tecnologia existente de separação de hidrocarbonetos de pontos de ebulição próximos, difíceis de serem separados por destilação ou outros processos complexos e de alto custo energético (ALGIERI; DRIOLI, 2022; GORGOJO; DE LA IGLESIA; CORONAS, 2008). Na Tabela 3.5 estão apresentadas as aberturas de poros de diferentes tipos de zeólitas.

Tabela 3.5 - Aberturas de poros de diferentes tipos de zeólitas. Adaptado de Fong et al. (2008).

Tipo de zeólita	Diâmetro livre da abertura (Å)
MFI (ZSM-5)	5,3 x 5,6
FER (Ferrierita)	3,5 x 4,8
FAU (Faujasita)	7,4 x 7,4
MOR (Mordenita)	6,5 x 7,0
MEL (ZSM-11)	5,3 x 5,4
BEA (Beta)	7,3 x 6,0
DDR (Deca-dodecasil 3R)	3,6 x 4,4
AFI (AIPO-5)	7,3 x 7,3
AEL (SAPO-11)	3,9 x 6,3

A estrutura de poros das zeólitas do tipo MFI, uma família de zeólitas com estrutura contendo unidades pentasil (ZSM-5 e silicalita-1), é próxima ao tamanho de muitas moléculas orgânicas industrialmente importantes, portanto sua membrana pode ser utilizada para a

separação de compostos orgânicos com diâmetros cinéticos próximos aos seus poros. A estrutura porosa é formada por poros retos, *b* orientados, poros circulares (0,54 nm × 0,56 nm) interconectados com poros senoidais, *a* orientados, poros elípticos (0,51 nm × 0,54 nm) e um caminho tortuoso ao longo da direção *c* (FONG et al., 2008; KOSINOV et al., 2016). Na Figura 3.8 está apresentada a estrutura de poros da zeólita ZSM-5 e na Tabela 3.6 as propriedades de algumas moléculas de gases.

Uma característica importante das membranas zeólitas é a polaridade. A polaridade da zeólita é um parâmetro importante na determinação de suas propriedades de separação, e pode ser ajustada pela razão Si/Al. Uma razão Si/Al mais baixa indica a formação de uma membrana hidrofílica mais polar. Além disso, razão Si/Al tem efeito nas propriedades de adsorção e integridade da camada de zeólita. Na separação de gases controlada por difusão, onde a ausência de defeitos é mais importante do que as propriedades de adsorção, a seletividade de Knudsen raramente é excedida pelo uso de membranas com baixo teor de sílica. Assim, para separações por peneiramento molecular genuínas, devem ser consideradas estruturas de zeólitas com alto teor de sílica. Além disso, é importante notar que a estabilidade hidrotérmica e química das zeólitas aumenta com a relação Si/Al (CASADO COTERILLO; MARÍA URTIAGA MENDIA; ORTIZ URIBE, 2008).

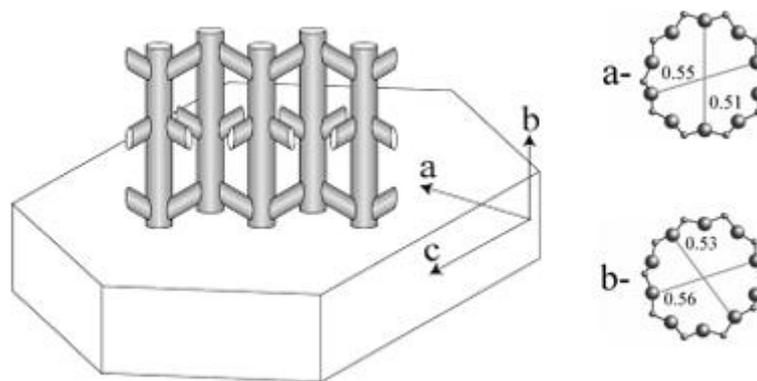


Figura 3.8 - Estrutura de poros tridimensional da zeólita ZSM-5. Adaptado de Andersson (2007).

Tabela 3.6 - Propriedades de algumas moléculas de gás. Adaptado de Kosinov et al. (2016).

Molécula	Diâmetro cinético (Å)	Polaridade (Å <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub>	2,89	0,80
CO <sub>2</sub>	3,30	2,650
O <sub>2</sub>	3,47	1,600
N <sub>2</sub>	3,64	1,760
CO	3,69	1,95
CH <sub>4</sub>	3,76	2,600
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,16	4,260
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,44	4,470
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,69	8,20
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5,28	8,29
SF <sub>6</sub>	5,50	6,54

As membranas de zeólita são geralmente preparadas em suportes porosos para conferir resistência mecânica, embora tenham sido preparadas membranas autossuportadas. Suportes com diferentes geometrias, composições e morfologia têm sido utilizados para a síntese de membranas de zeólita utilizados. A síntese da camada de zeólita em um suporte tubular é preferencialmente realizada na parte interna, pois a camada fica protegida de danos físicos (AIMEN ISA; LENG CHEW; FONG YEONG, 2019).

Os principais requisitos a serem atendidos pelo suporte são alta estabilidade em condições de síntese hidrotérmica e alcalina, baixa resistência à permeação, superfície lisa e afinidade pelo material da camada de membrana. A escolha do material de suporte é em grande parte ditada pela compatibilidade de sua expansão térmica com a do material zeólita. As zeólitas geralmente têm coeficientes de expansão térmica negativos muito específicos, o que significa que eles se contraem ao aquecer. Em contraste, a maioria dos materiais cerâmicos se expande com o aquecimento. A incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica é considerada a principal razão para a formação de defeitos induzida pela temperatura muitas vezes encontrada na camada de zeólita após a calcinação (GALLUCCI; BASILE; HAI, 2011). A calcinação é a maneira convencional remover o reagente direcionador de estrutura que é utilizado na síntese da membrana (BAKER, 2012).

Suportes com alta porosidade e poros são preferidos para a fabricação de filmes de zeólitas. No entanto, para facilitar a formação de uma camada de zeólita fina e livre de defeitos, a superfície de suporte deve ser lisa, sem rugosidades e imperfeições microscópicas. Esta condição praticamente limita o tamanho máximo dos poros de suporte a cerca de 1 µm para preparar um filme de zeólita de camada 1 µm de espessura. Uma solução para este problema é a utilização de suportes assimétricos, onde uma fina camada superior fornece a suavidade necessária para a deposição da camada de zeólita e uma camada inferior grossa fornece propriedades de transporte suficientes. O suporte pode representar até 70 % do custo total da

membrana zeólita, é necessário um progresso significativo na produção e aplicação de suportes mais baratos e, ao mesmo tempo, menos resistentes à difusão para a comercialização em larga escala da membrana zeólita (KOSINOV et al., 2016).

### 3.6 Preparação de membranas zeolíticas

Existem vários métodos para a preparação de membranas zeolíticas suportadas, sendo que a cristalização em *in situ*, também chamada de *one-step* e o crescimento secundário são os mais utilizados. A síntese da zeólita inclui duas etapas principais, a nucleação e a crescimento do cristal. Essas etapas são muito sensíveis às condições experimentais como temperatura, composição do gel e tempo de síntese, propriedades de suporte, como natureza química e morfologia. São etapas difíceis de controlar e por vezes, ocorre a cristalização de fases indesejáveis de zeólitas (FONG et al., 2008).

Na cristalização *in situ* um suporte poroso é imerso em uma solução de síntese e a zeólita cristaliza durante o tratamento hidrotérmico. Nesse método de síntese *in situ*, a etapa de nucleação é a mais importante, pois o tamanho, a orientação e o intercrescimento do cristal da zeólita dependem dos números e tipos de núcleos formados no suporte. Os núcleos da zeólita são formados diretamente no suporte, a chamada nucleação heterogênea, ou depositados como cristais embrionários da solução, nucleação homogênea. Essas características dificultam o controle do processo de nucleação e podem contribuir para a baixa reprodutibilidade da microestrutura e das propriedades de separação da membrana de zeólitas. A principal vantagem desse método é o número mínimo de etapas de preparação (KOSINOV et al., 2016).

No método de crescimento secundário uma camada de sementes de zeólita é depositada no suporte. O crescimento da membrana a partir das sementes proporciona melhor controle do processo de formação da membrana, separando a nucleação e o crescimento do cristal, o que resulta em tempos de cristalização curtos (ALGIERI; DRIOLI, 2022). Nesse método, o suporte semeado e a solução de síntese são submetidos ao tratamento hidrotérmico e a membrana contínua se forma pelo crescimento secundário das sementes dos cristais de zeólita depositados. A eliminação da etapa de nucleação, devido à presença de cristais de semente na superfície de suporte, proporciona maior flexibilidade para o crescimento de cristais e melhor controle da microestrutura da membrana, bem como maior reprodutibilidade e escalabilidade. Esse é um dos mais atrativos e flexíveis para a preparação membranas de zeólitas ZSM-5 (FONG et al., 2008).

Várias técnicas de semeadura podem ser utilizadas, incluindo revestimento por imersão, filtração, revestimento por rotação, fricção e deposição com laser pulsado. A fricção e

deposição com laser pulsado são principalmente restritos à superfície externa quando um suporte tubular é usado. O revestimento por imersão é um procedimento de semeadura simples e o mais utilizado; consiste basicamente em preparar uma suspensão de sementes de zeólita com determinada concentração e em seguida mergulhar o substrato na suspensão e secar. Geralmente, é necessário repetir o procedimento várias vezes. O processo de revestimento por imersão pode ser melhorado devido à atração eletrostática entre o suporte e as sementes (GALLUCCI; BASILE; HAI, 1998).

Para preparar o gel é necessária uma fonte de sílica, uma fonte de alumínio se a zeólita desejada contém alumínio. Um agente mineralizante pode ser utilizado para controlar o pH e fornecer os cátions necessários para equilibrar a estrutura. Além disso, como ocorre na síntese do pó de zeólita, moléculas orgânicas são frequentemente adicionadas para servir como agentes direcionadores de estrutura ou como agentes de preenchimento de espaço. Por exemplo, moléculas como hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e brometo de tetrapropilamônio (TPABr) são frequentemente usadas para direcionar a estrutura cristalina de MFI e facilitar a cristalização na membrana zeólita (CZÁRÁN, 1991).

O uso agentes direcionadores de estrutura na síntese proporciona melhor controle da cristalização da zeólita, no entanto, as moléculas orgânicas precisam ser removidas para ativação dos poros da membrana. O método mais usual de remoção das moléculas orgânicas é a calcinação, que pode promover a formação de trincas e defeitos, devido a contração da estrutura da zeólita e expansão do suporte durante o aquecimento. Além disso, os agentes direcionadores de estrutura têm custos elevados, são geralmente tóxicos e geram gases poluentes,  $\text{NO}_x$  e  $\text{CO}_2$ , durante a calcinação (ALGIERI; DRIOLI, 2021).

Recentemente, diversos autores prepararam membranas de zeólitas sem o uso de agente direcionadores de estrutura. Por exemplo, Schneider et al. (2021) prepararam as membranas zeólitas ZSM-5 em suportes comerciais cerâmicos tubulares de alumina através do método de crescimento hidrotérmico secundário e avaliou o efeito de ciclos sucessivos de síntese do filme zeolítico e tempo de envelhecimento da solução de síntese. Si et al. (2021) também prepararam membranas de zeólita do tipo ZSM-5, sob suportes cerâmicos tubulares de mulita, utilizando um gel de síntese contendo flúor.

### 3.7 Separação de gases usando membranas microporosas

Nas membranas microporosas o transporte de gás ocorre por meio de três mecanismos diferentes dependendo do tamanho de poro. O fluxo é convectivo quando o tamanho dos poros é superior a 1000 Å, esse fluxo é descrito pela lei de Poiseuille e nesse caso não ocorre separação. O mecanismo de transporte é a difusão de Knudsen quando o poro tem um tamanho na faixa de 100 a 1000 Å, esse tamanho é menor ou igual ao percurso livre médio das moléculas de gás. Nesse caso, as moléculas de gás colidem com as paredes dos poros sendo momentaneamente adsorvidas e então refletidas em uma direção aleatória. Não se observa colisão entre as moléculas, de forma que cada molécula de gás se move independentemente das outras. Assim, em misturas de gases nas quais as diferentes espécies se movem em diferentes velocidades médias, uma separação é possível. A Equação 3.3 mostra a expressão para o cálculo do fluxo de gás em uma membrana para difusão de Knudsen.

$$J = \frac{4\varepsilon r}{3} \left( \frac{2RT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{P_0 - P_l}{eRT} \quad (3.3)$$

onde,  $J$  é o fluxo de líquido ( $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  é a porosidade da membrana (1),  $r$  o raio médio do poro (m),  $R$  a constante dos gases ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura (K),  $m$  a massa molar do gás (kg),  $e$  a espessura da membrana (m) e  $p_o$  e  $p_l$  são as pressões totais em cada lado da membrana (Pa).

A permeabilidade de uma espécie através de uma membrana de difusão de Knudsen é inversamente proporcional à raiz quadrada da sua massa molar. A seletividade da membrana ( $\alpha_{i/j}$ ) é dada pela Equação 3.4. No geral, essas membranas apresentam baixo fator de separação.

$$\alpha_{i/j} = \sqrt{\frac{m_j}{m_i}} \quad (3.4)$$

A separação de gases nas membranas com tamanhos na faixa de 5 a 100 Å ocorre pelo mecanismo de peneiramento molecular, ou seja, as espécies com tamanho menor em relação ao tamanho do poro permeiam, a membrana, enquanto as espécies maiores são retidas. Essa categoria, inclui as membranas cerâmicas e de zeólitas. Até o momento, nenhuma dessas membranas atingiu o estágio comercial. No entanto, em laboratório, excelentes separações foram relatadas para gases que diferem em tamanho em apenas 0,1 Å, resultados que as membranas poliméricas não podem igualar (BAKER, 2012). A sorção-difusão contribui para a permeação de gás em membranas de pequeno tamanho de poro, principalmente quando o

tamanho é menor que 50 Å. Geralmente, a quantidade de gás adsorvido nas paredes dos poros é maior que a quantidade de gás não adsorvido. Nesse caso o fluxo é descrito pela Lei de Fick e calculado conforme Equação 3.5. A seletividade ideal da membrana é proporcional à razão de permeabilidades das espécies, conforme Equação 3.6.

$$J_i = \frac{P_i}{e} (p_{i,0} - p_{i,e}) \quad (3.5)$$

Onde,  $J_i$  é o fluxo molar do componente  $i$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $P_i$  é a permeabilidade da espécie  $i$ ,  $e$  a espessura da membrana (m) e  $p_o$  e  $p_e$  são as pressões totais em cada lado da membrana (Pa).

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3.6)$$

### 3.8 Considerações finais

Nesse capítulo, demonstrou-se que as membranas cerâmicas são relevantes para diversas aplicações, principalmente para aquelas que as membranas poliméricas apresentam algumas limitações. No entanto, verificou-se a necessidade do desenvolvimento de membranas cerâmicas com um custo menor.

Constatou-se a disponibilidade do resíduo da cinza da casca de arroz que apresenta um grande potencial para aplicação como matéria-prima para a preparação de produtos de valor agregado, devido a sua composição química, rica em sílica. Além disso, notou-se a existência de algumas lacunas a serem preenchidas, como por exemplo o uso da cinza da casca de arroz para a preparação de membranas planas e tubulares.

Diante dessas constatações, este trabalho visa a preparação de membranas cerâmicas de configuração planas e tubulares de baixo custo, utilizando a cinza da casca como matéria-prima, ao lado da alumina, através técnicas de prensagem a seco e *centrifugal casting*, respectivamente. Além disso, este trabalho visa também a compreensão da influência do teor de cinza da casca de arroz e das condições de preparo nas propriedades e desempenho da membrana cerâmica.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão descritas as etapas empregadas no desenvolvimento deste trabalho. Para melhor compreensão, estas são apresentadas no fluxograma da Figura 4.1.

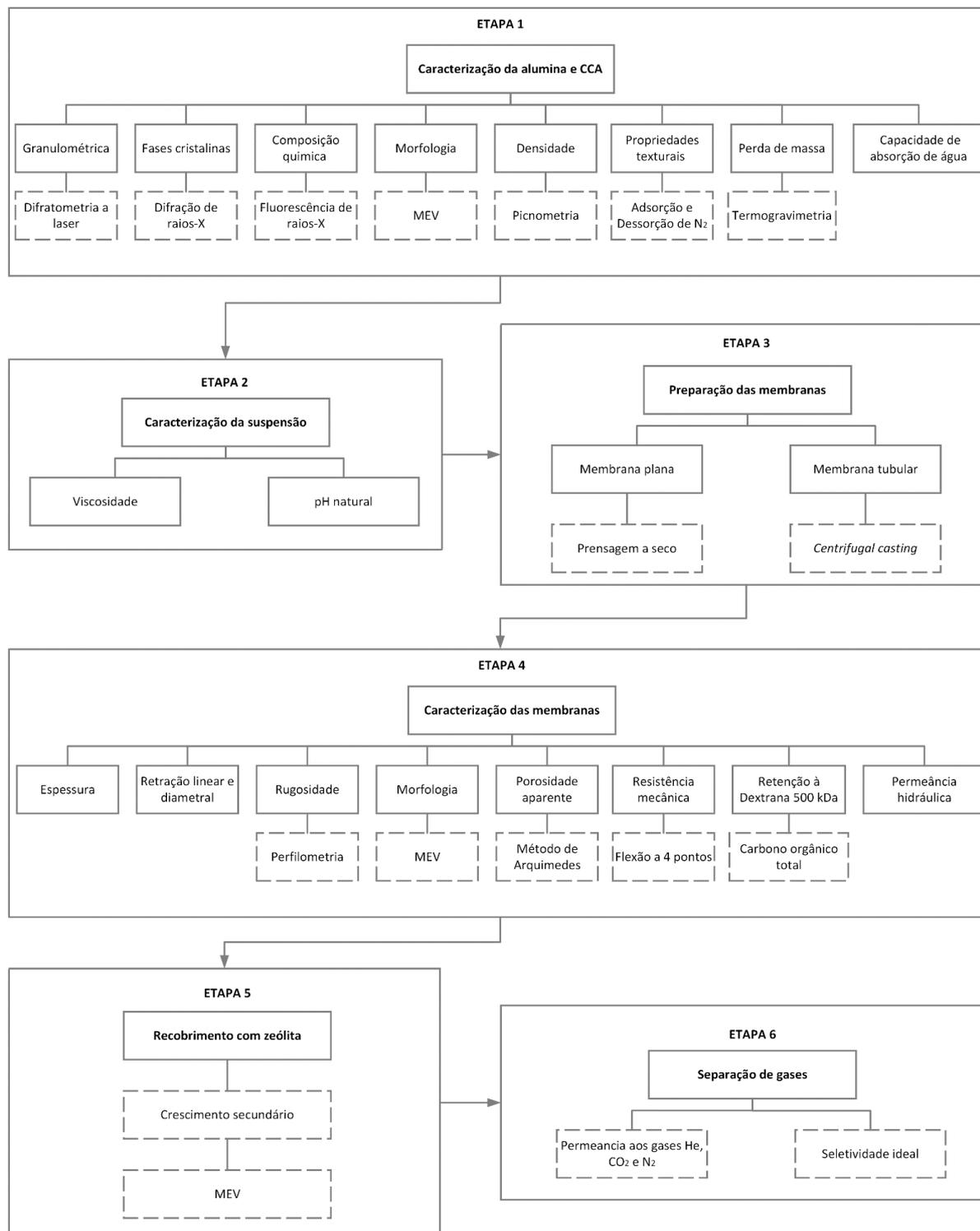


Figura 4.1 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

## 4.1 Matéria-prima

Os materiais utilizados na preparação das membranas cerâmicas foram a alumina comercial CT3000SG (> 99 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), fornecida pela empresa Almatix GmbH; a cinza da casca de arroz (> 98 %  $\text{SiO}_2$ ), obtida da queima da casca de arroz em leito fluidizado, fornecida por empresas de beneficiamento e industrialização de arroz localizadas no Rio Grande do Sul; e a água destilada. Em alguns experimentos, foi utilizado o ácido clorídrico (37 %, Vetel, BRA) ou o hidróxido de amônio (27 %, Synth, BRA) para ajuste do pH. Uma solução preparada a partir de éter de petróleo ACS (Sigma-Aldrich, USA) e vaselina (Sigma-Aldrich, USA) foi utilizada para lubrificar os moldes de aço inoxidável e dessa forma facilitar o desmolde da membrana.

### 4.1.1 Caracterização da matéria-prima

A cinza da casca de arroz utilizada na preparação das membranas passou por moagem em moinho de bolas e foi peneirada em peneira de 250 mesh (0,063 mm). A alumina utilizada foi peneirada em peneira de 100 mesh (0,149 mm). Ambos os materiais tiveram as suas características e propriedades determinadas através de diferentes técnicas.

O tamanho de partículas da foi determinada através da técnica de difração a laser. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um analisador de tamanho de partículas modelo 1180 (CILAS, FRA) usando água como agente dispersante. O equipamento possui uma faixa de varredura de tamanhos entre 0,04 e 2500  $\mu\text{m}$  e determina o diâmetro de partícula correspondente a 10, 50 e 90 % (D10, D50 e D90) da distribuição acumulada.

As fases cristalinas presentes foram determinadas por meio da técnica de difração de raios-X (DRX). A análise foi realizada na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em um difratômetro de raios - X modelo D2 Phaser (Bruker, potência de 30 kV e radiação Cu ( $K\alpha$ )). A região de  $2\theta$  foi escaneada de  $5^\circ$  a  $75^\circ$  com passo de varredura de  $0,05^\circ\text{s}^{-1}$ .

A composição química da cinza da casca de arroz foi determinada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). A análise foi realizada no Laboratório de Análise Química de Rochas do Instituto de Geociências da UFRGS em um equipamento WD-FRX modelo RIX 3100 (Rigaku). A análise quantitativa foi feita por meio de uma curva de calibração a partir de padrões de rocha tabelados da Geostandards1. A perda ao fogo foi realizada aquecendo-se 2 g de amostra livre de umidade até  $1000^\circ\text{C}$ . A alumina teve a sua composição obtida na Ficha de Dados do Produto, e foi confirmada por meio da análise de FRX.

A morfologia foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em um microscópio modelo JSM-6060 (JEOL, Japão). Para tal, as amostras em pó foram depositadas em *stubs* e metalizadas com ouro.

A densidade real foi determinada através de picnometria com gás hélio em um Picnômetro modelo Ultracyc (Anton Paar). A densidade aparente foi determinada por Picnometria usando água conforme o Teste Padrão D854-92e1 para Gravidade Específica de Solos (ASTM, 2006).

A área específica foi determinada por medidas de fisissorção de nitrogênio, as análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS em um analisador modelo NOVA 4200e (QuantaChrome). A partir desses dados e com aplicação dos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), foram estimados a área de superfície ( $S_{\text{BET}}$ ), o tamanho dos poros ( $D_p$ ) e o volume total dos poros ( $V_{\text{total}}$ ).

A capacidade de absorção de água foi determinada seguindo a metodologia descrita por Alfredo et al., (2009), com algumas modificações. Para tal, uma suspensão contendo 2 g de amostra e 10 mL de água destilada foi preparada em tubo Falcon e agitada por 2 minutos em um agitador de tubos. Em seguida, a suspensão foi centrifugada a 3000 rpm, durante 10 minutos. O sobrenadante foi descartado e o sedimento úmido teve a massa determinada e a capacidade de absorção de água foi obtida pela razão entre massa de água no sedimento úmido e a massa de matéria seca.

A perda de massa em função da temperatura foi determinada pela análise termogravimétrica (TGA) que fornece também a derivada termogravimétrica (DTG), a análise foi realizada na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, em um analisador termogravimétrico modelo SDT Q600 (TA Instruments) com limite de temperatura de 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera de nitrogênio.

## **4.2 Preparação das membranas cerâmicas planas**

Previamente a preparação das membranas tubulares foram preparadas membranas planas utilizando alumina e cinza da casca de arroz. Essa geometria, facilita a análise da morfologia e desempenho da membrana. Esse estudo teve como principal objetivo a avaliação a influência de cada material de partida nas características e no desempenho da membrana.

As membranas planas foram preparadas pelo método de prensagem a seco. Para isso, 13 g da matéria-prima em pó foram acomodadas em uma matriz de aço, com um diâmetro de

60 mm, e sobre ela aplicada uma pressão de 39 MPa por 30 segundos, utilizando uma prensa hidráulica (P10ST, Bovenau, Brasil). Uma representação esquemática da compactação do pó cerâmico é apresentada da Figura 4.2. O corpo verde resultante foi sinterizado seguindo o perfil de temperatura apresentado na Figura 4.3, que consistiu em aumentar a temperatura a partir da temperatura ambiente até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 0,5 °C/min, manter essa temperatura por 60 minutos, em seguida aumentar até 1200 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, manter essa temperatura por 120 minutos e resfriar a temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento de 3 °C/min. Na Tabela 4.1 está apresentada a identificação de cada membrana cerâmicas planas contendo diferentes concentrações de alumina e cinzas da casca de arroz.

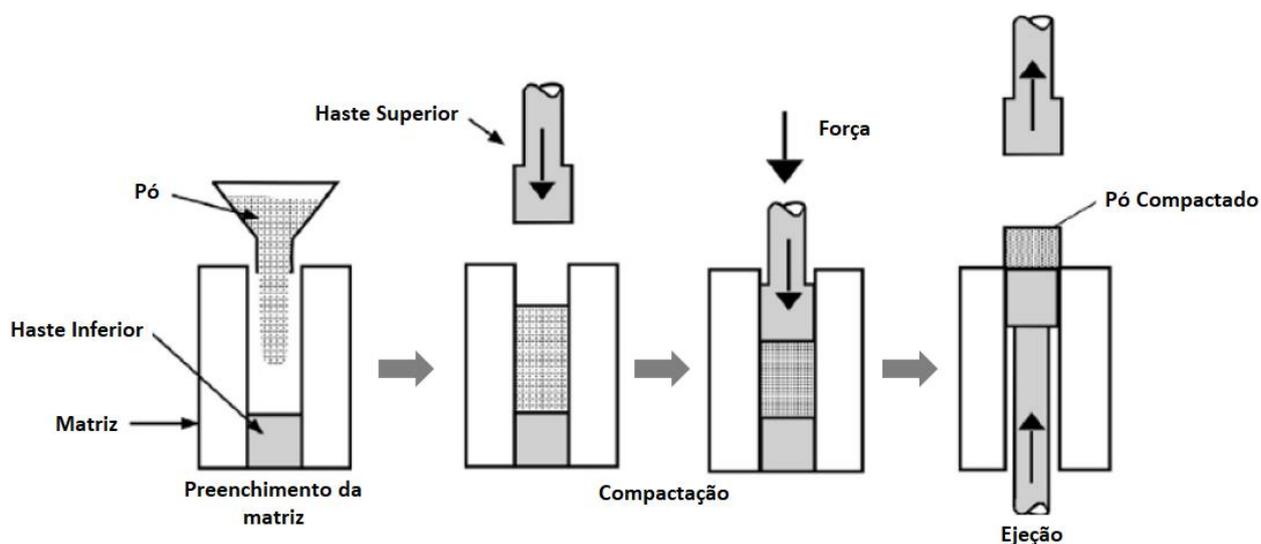


Figura 4.2 - Representação esquemática da compactação do pó pelo método de prensagem uniaxial à seco. Adaptado de Francis (2016).

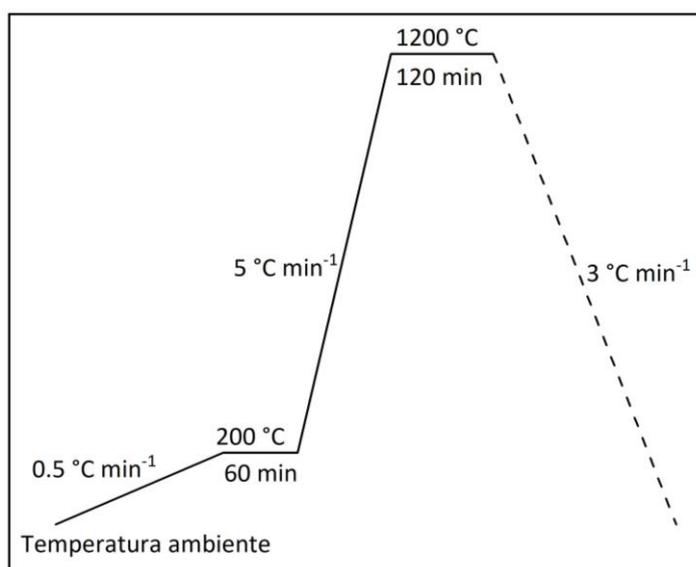


Figura 4.3 - Perfil de temperatura utilizado no processo de sinterização das membranas cerâmicas até 1200 °C.

Tabela 4.1 – Identificação das membranas conforme os teores de cinza da casca de arroz e alumina.

Membrana	CCA (% m/m)	Alumina (% m/m)
MPCCA0	0	100
MPCCA50	50	50
MPCCA100	100	0

### 4.3 Preparação e caracterização da suspensão

A cinza da casca de arroz, a alumina e a água foram misturadas formando uma suspensão aquosa, contendo 55 % em peso de sólidos e 45 % em peso de água. A suspensão foi colocada sob agitação mecânica por 20 minutos a temperatura ambiente, em seguida transferida para um banho ultrassônico durante 10 minutos a fim de reduzir a formação de aglomerados e auxiliar na homogeneização, após essa etapa, a suspensão foi mantida sob agitação até ser utilizada. Foram preparadas suspensões com concentrações de cinza da casca de arroz, as quais foram caracterizadas quanto ao pH e a viscosidade.

A fim de avaliar a influência do pH nas dimensões e desempenho da membrana, algumas suspensões tiveram os pH ajustados utilizando soluções de ácido clorídrico (2 M) e de hidróxido de amônio (2 M). A viscosidade das suspensões foi avaliada em um viscosímetro de bancada modelo V21003 Smart Series (Fungilab S.A) em temperatura ambiente. A leitura dos valores de viscosidade foi realizada a cada minuto por um período de 10 minutos. A análise foi realizada no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### 4.4 Preparação das membranas cerâmicas tubulares

A suspensão preparada foi transferida para um molde metálico lubrificado com uma solução de vaselina e éter de petróleo. Os moldes utilizados têm um comprimento de 23 cm e diâmetro de 1 cm. O molde foi fixado horizontalmente no equipamento de *centrifugal casting* e operado a 8000 rpm durante 10 minutos. O esquema do equipamento é apresentado na Figura 4.4. Após serem retiradas do *centrifugal casting*, as membranas foram secas no interior do molde em uma câmara climática na temperatura de 25 °C e umidade de 60 % por um período mínimo de 4 dias. As membranas secas, isentas de defeitos estruturais foram sinterizadas em

uma mufla na temperatura de 1200 °C, seguindo mesmo protocolo utilizado nos experimentos de preparação das membranas planas, apresentado na Figura 4.3. Algumas membranas foram sinterizadas também a 1400 °C, a fim de avaliar a influência da temperatura de sinterização nas características e desempenho da membrana. O procedimento consistiu em aquecer novamente as membranas sinterizadas a 1200 °C, a partir da temperatura ambiente, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 1400 °C, manter essa temperatura por 120 minutos e resfriar até a temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento de 3 °C/min, conforme mostrado na Figura 4.5. Na Tabela 4.2 está apresentada a identificação de cada membrana cerâmica tubular contendo diferentes concentrações de alumina e cinzas da casca de arroz.

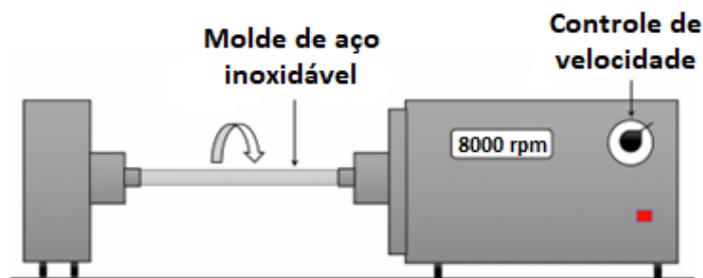


Figura 4.4 – Representação esquemática do equipamento de *centrifugal casting*. Adaptado de De la Rocha et al. (2021).

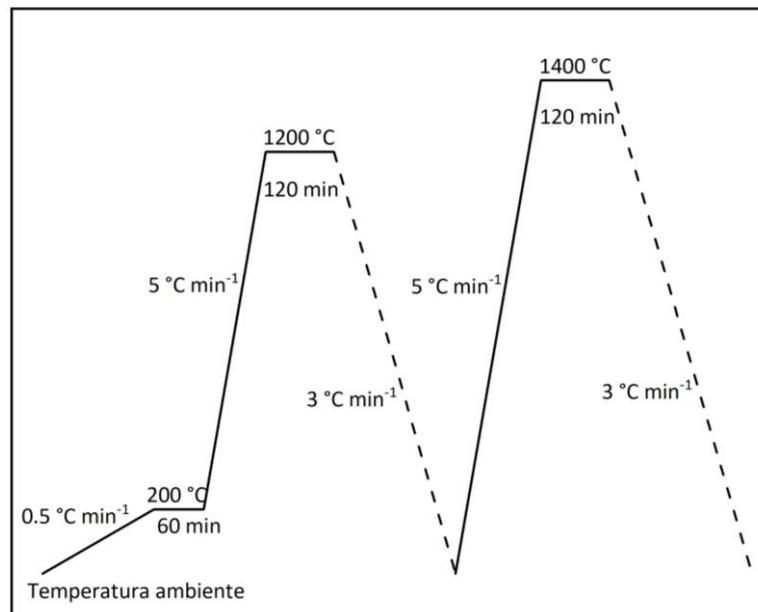


Figura 4.5 - Perfil de temperatura utilizado no processo de sinterização das membranas cerâmicas até 1400 °C.

Tabela 4.2 - Identificação das membranas preparadas neste trabalho pela técnica de *centrifugal casting*, com diferentes teores de alumina e cinzas da casca de arroz e razão Si/Al. A temperatura de sinterização foi de 1200 °C.

Membrana	CCA (%)	Alumina (%)	Si/Al
MCCA0	0	100	0,00
MCCA10	10	90	0,10
MCCA20	20	80	0,23
MCCA30	30	70	0,40
MCCA40	40	60	0,62
MCCA50	50	50	0,93
MCCA60	60	40	1,41

#### 4.5 Caracterização das membranas cerâmicas

As membranas planas e tubulares foram caracterizadas quanto a espessura, rugosidade superficial, morfologia, porosidade aparente e resistência mecânica. As membranas tubulares foram caracterizadas também quanto a retração linear e diametral, permeância hidráulica e retenção observada a Dextrana 500 kDa.

A rugosidade superficial foi avaliada pela técnica de perfilometria óptica. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) em um perfilômetro modelo Contour GTK (Bruker, DEU), com resolução vertical de 0,1 nm e as imagens geradas no software Vision 64.

A morfologia das membranas foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os fragmentos dos tubos cerâmicos foram depositados em *stubs* e metalizados com ouro. As análises das membranas planas foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em um microscópio modelo JSM-6060 (JEOL, Japão). As análises das membranas tubulares foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) em microscópio eletrônico de varredura modelo Inspect F50 – FEI com tensão de trabalho de 20 kV e resolução de ponto de 1,2 nm.

A porosidade aparente (PA) foi determinada pelo método de Arquimedes, um método baseado na absorção de água de acordo com as condições estabelecidas pelas normas ISO 10545 e ASTM C373. O valor da porosidade aparente foi calculado por meio da Equação 4.1.

$$PA(\%) = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} * 100 \quad (4.1)$$

onde,  $M_S$  é o peso da amostra após 24 h de secagem a 105 °C,  $M_U$  é o peso da amostra após fervura por 2 horas em água destilada e  $M_I$  é o peso da amostra imersa em água destilada.

A resistência mecânica das membranas foi determinada pelo Método de Flexão de 4 Pontos, baseado na ASTM 1161-13. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em um equipamento modelo 3369 (INSTRON, BRA) utilizando uma célula de carga de 2 kN, a uma taxa de deslocamento de 0,2 mm/min. As amostras planas foram cortadas em formato retangular, com um comprimento de 50 mm e largura de 20 mm, em uma serra diamantada modelo 650 (South Bay Technology Inc., USA). No equipamento de flexão, um espaçamento superior de 15 mm e espaçamento inferior de 30 mm foi utilizado. A resistência da amostra à flexão ( $\sigma$ ) em Mpa foi calculada através a Equação (4.2). As amostras tubulares foram cortadas em comprimentos de as 45 mm. Sendo utilizado um espaçamento superior de 20 mm e espaçamento inferior de 40 mm, no equipamento de flexão. A resistência da amostra à flexão foi calculada através da Equação (4.3).

$$\sigma = \frac{3Fk}{bd^2} \quad (4.2)$$

onde  $F$  é a carga máxima aplicada,  $k$  é a metade da diferença entre os dois espaçadores,  $b$  e  $d$  são a largura e a espessura da amostra, respectivamente.

$$\sigma = \frac{16Fkd_0}{\pi (d_0^4 - d_1^4)} \quad (4.3)$$

onde,  $F$  é a carga máxima aplicada,  $k$  é a metade da diferença entre os dois espaçadores em milímetros,  $d_0$  e  $d_1$  são o diâmetro externo o interno da amostra, respectivamente.

A retração linear e a retração diametral foram calculadas através das equações 4.4 e 4.5, respectivamente. A espessura das membranas foi obtida utilizando um paquímetro digital modelo PD150 (TMX).

$$R_T(\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} * 100 \quad (4.4)$$

onde,  $L_i$  é o comprimento inicial da membrana, após o *centrifugal casting*, que pode ser aproximado ao comprimento do molde e  $L_f$  o comprimento final, após a sinterização.

$$R_d(\%) = \frac{d_i - d_f}{d_i} * 100 \quad (4.5)$$

onde,  $d_i$  é o comprimento inicial da membrana, logo após o *centrifugal casting*, que pode ser aproximado ao diâmetro interno do molde e  $d_f$  o diâmetro externo da amostra após a sinterização.

Os experimentos de avaliação do desempenho hidráulico e de separação foram realizados no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS em uma unidade de permeação de bancada, composta por um módulo tubular de aço inoxidável de 130 mm de comprimento no qual a membrana é inserida, um tanque de alimentação encamisado de 2,0 L acoplado a um banho termostático e uma bomba diafragma para circulação de água ou da solução, um esquema da unidade é apresentado na Figura 4.6.

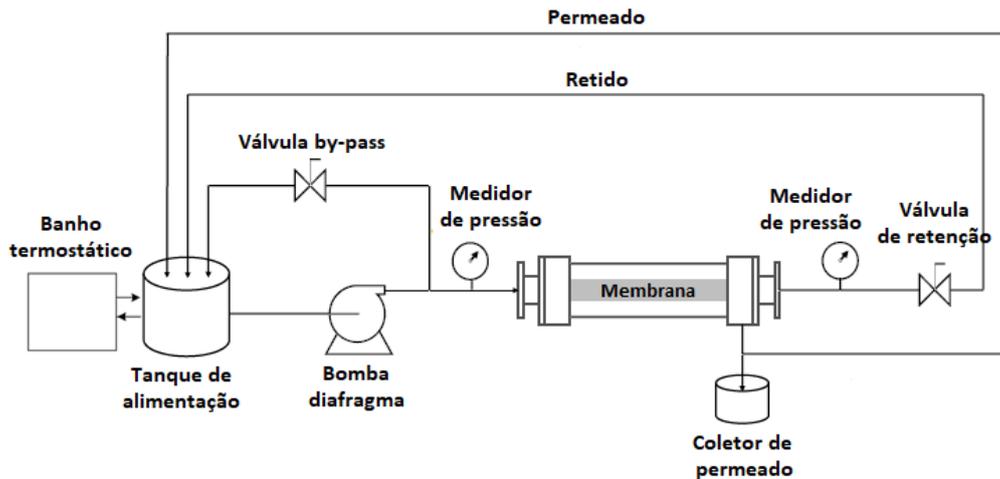


Figura 4.6 - Representação esquemática da unidade de ultrafiltração e microfiltração em escala de bancada com reciclo total. Adaptado de Bertotto (2019).

Antes da coleta dos dados, realizou-se a limpeza e compactação da membrana. As membranas foram lavadas primeiramente no ultrassom com água destilada visando a remoção de possíveis resíduos particulados durante 5 minutos e após instalação no módulo foram lavadas na ausência de pressão durante 20 minutos. A compactação foi realizada com pressão transmembrana de 3 bar e temperatura ambiente de 25 °C, a velocidade de escoamento foi mantida em 150 LPH, o fluxo permeado foi medido num intervalo de 5 minutos durante 30 minutos e em seguida num intervalo de 10 minutos até se obter um fluxo constante, considerando variações menores que 5 %. Foram avaliadas diferentes pressões transmembrana de 0,5 a 3 bar. O fluxo permeado ( $J$ ) foi calculado utilizando a Equação 4.6 para cada pressão transmembrana. A permeância hidráulica corresponde ao coeficiente angular da reta obtida no gráfico do fluxo permeado versus a pressão de operação.

$$J = \frac{V}{A t} \quad (4.6)$$

onde,  $t$  é o tempo necessário para completar um determinado volume de permeado  $V$  e  $A$  é a área interna da membrana determinada a partir do comprimento e do diâmetro interno.

Nos experimentos de separação o sistema operou no modo reciclo total por um período de 30 minutos para manter a concentração da solução de alimentação de Dextrana 500 kDa (1 g/L) constante e dessa forma minimizar o efeito de polarização de concentração. A pressão foi mantida em 1 bar, a velocidade de escoamento em 150 LPH, a temperatura em 25 °C e o volume de permeado foi medido a cada 10 minutos. Foram coletadas amostras do permeado e do concentrado para análise de carbono orgânico total (TOC), realizadas Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em um equipamento modelo TOC-VCSH (Shimadzu) e posterior determinação da retenção observada, conforme a Equação (4.7).

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (4.7)$$

onde,  $C_p$  é a concentração de carbono na corrente de permeado  $C_f$  é a concentração de carbono na alimentação.

## 4.6 Síntese das membranas zeolíticas suportadas

### 4.6.1 Matéria-prima

As membranas de zeólitas foram preparadas sobre suportes cerâmicos preparados a partir de alumina pura e os suportes contendo uma mistura de alumina e cinza da casca de arroz, sinterizados a 1200 °C e 1400 °C. Na preparação da solução de síntese foi utilizada a sílica coloidal LUDOX® SM (Sigma Aldrich) como fonte de silício, o aluminato de sódio (Sigma Aldrich) como fonte de alumínio, o hidróxido de sódio (Dinâmica) e água deionizada.

### 4.6.2 Síntese da membrana

As membranas de zeólitas foram preparadas pela técnica de crescimento secundário, que compreende uma etapa de semeadura do suporte e uma etapa de tratamento hidrotérmico. O procedimento experimental compreende também a limpeza do suporte pré-síntese, a preparação da suspensão de sementes, a preparação da solução de síntese e o tratamento pós-síntese. A metodologia utilizada foi descrita por Schneider (2019).

A superfície interna da membrana cerâmica foi semeada através da técnica de *dip-coating*, sendo que a superfície externa foi coberta com fita de Teflon, a fim de evitar a síntese na superfície externa do tubo. O procedimento consistiu em imergir a membrana cerâmica na suspensão de sementes por 10 segundos e em seguida secar a 110 °C, na posição vertical, durante 1 h. O procedimento foi repetido três vezes.

Para a preparação da solução de síntese, 5,61 g de hidróxido de sódio foram dissolvidos em 70,16 g de água deionizada, a solução formada foi dividida em duas partes para a preparação de uma solução fonte de sílica e outra solução fonte de alumina. A solução fonte de sílica foi preparada adicionando 48,85 g de sílica coloidal e 102,87 g de água deionizada a 92 % em peso da solução de NaOH e a solução fonte de alumina foi preparada adicionando 0,47 g de aluminato de sódio e 193,82 g de água deionizada a 8 % em peso da solução de NaOH. Essas soluções foram submetidas a agitação magnética a 300 rpm, temperatura ambiente durante 180 min e então misturadas formando a solução de síntese com a seguinte composição: SiO<sub>2</sub>: 0,01 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,3 Na<sub>2</sub>O: 114 H<sub>2</sub>O, agitada durante 15 minutos.

Foram transferidos 420 mL da solução de síntese junto as membranas cerâmicas semeadas para um reator de autoclave com carcaça de aço inoxidável e um copo interno de Teflon, com capacidade para 500 mL. O tratamento hidrotérmico foi realizado a 180 °C por 24 horas. Após decorrido o tempo de cristalização, a autoclave foi resfriada e as membranas retiradas da autoclave e lavadas em um béquer com água deionizada, em banho ultrassônico durante 2 minutos e em seguida secas em uma estufa a 80 °C durante duas horas.

#### **4.7 Experimentos de separação de gases**

Os experimentos de separação de gases foram realizados no Laboratório de Separação por Membranas do Departamento de Engenharia Química (DEQUI), em uma unidade de permeação de gases composta por um modulo semelhante ao utilizado nos experimentos de desempenho hidráulico, um sistema de contrapressão composto por uma válvula agulha em aço inoxidável e um manômetro, um medidor de vazão e um cilindro para alimentação, uma representação esquemática do sistema é apresentada na Figura 4.7. Foi utilizada uma bomba de vácuo para remoção dos gases do sistema, antes da execução do experimento, durante 20 minutos. A configuração do escoamento utilizada foi do tipo *dead-end*, mantendo-se a válvula de saída do concentrado fechada e a saída de permeado aberta, a pressão atmosférica.

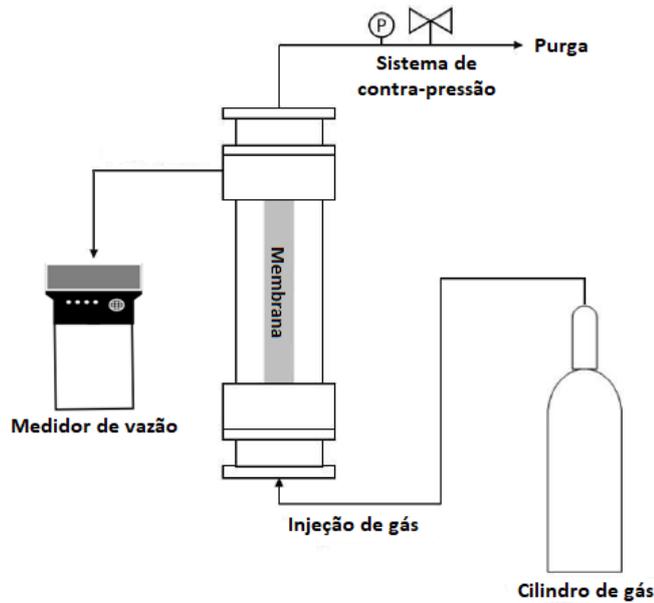


Figura 4.7 - Representação esquema do sistema de permeação de gases. Adaptado de Bertotto (2019).

Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente com os gases puros hélio (He), gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>). Foram avaliadas diferentes pressões transmembrana de 0,5 a 6 bar e a vazão de gás que atravessa a membrana foi registrada em intervalos de 5 minutos até o atingir o estado estacionário. O fluxo molar de permeado ( $J_i$ ) foi calculado utilizando a Equação 4.8 para cada pressão transmembrana. Analogamente ao desempenho hidráulico, permeância corresponde ao coeficiente angular da reta obtida no gráfico do fluxo permeado versus a pressão de operação.

$$J = \frac{n}{A} \quad (4.8)$$

onde,  $n$  é a vazão molar do gás  $i$  calculada pela equação de estado do gás ideal e  $A$  é a área interna da membrana determinada a partir do comprimento e do diâmetro interno.

A identificação das membranas é apresentada na Tabela 4.3. As membranas sintetizadas foram caracterizadas quanto à homogeneidade de deposição e à estrutura da camada de zeólitas formadas.

Tabela 4.3 - Identificação das membranas conforme a composição e temperatura de sinterização do suporte utilizado.

Membrana	Si/Al	Temperatura de sinterização (°C)
MZCCA01	0,00	1200
MZCCA401	0,62	1200
MZCCA02	0,00	1400
MZCCA402	0,62	1400

## **4.8 Análise Estatística**

A análise estatística dos resultados experimentais foi realizada pela aplicação do teste de Tukey com auxílio do software Statistica 10 (StatSoft Inc., Tulsa, EUA). Os dados foram analisados a um nível de significância de 5 %.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante as etapas realizadas no presente trabalho. Inicialmente, são apresentados os resultados da caracterização da alumina e da cinza da casca de arroz utilizadas para a preparação das membranas cerâmicas. Na sequência, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização das membranas cerâmicas planas obtidas pela técnica de prensagem a seco, os resultados de caracterização das suspensões formadas pela alumina e pela cinza da casca de arroz e os resultados de caracterização das membranas cerâmicas tubulares obtidas pela técnica de *centrifugal casting*. Por último, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização das membranas de zeólita suportadas e os resultados de permeação de gases.

### 5.1 Características da matéria-prima

As partículas de alumina e cinzas da casca de arroz utilizadas na preparação das membranas cerâmicas apresentam diâmetros inferiores a 15 e 70  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A distribuição granulométrica é apresentada na Figura 5.1. Os diâmetros de partículas correspondentes a 10, 50 e 90 % da distribuição acumulada foram determinados. Para a alumina são iguais a 0,41, 1,34 e 2,11  $\mu\text{m}$  e para a cinza da casca de arroz são iguais a 3,33, 18,2 e 21,7  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A moagem e o peneiramento da alumina e da cinza da casca de arroz foram efetivos na obtenção de partículas com diâmetros menores, distribuição de partículas pouco heterogênea e amostras representativas.

A alumina CT3000SG é um material cristalino composto pela fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , conforme pode ser observado na Figura 5.2 (a), difratograma (a), pela presença dos picos em 25°, 35°, 37°, 43°, 52°, 57°, 59°, 61°, 66° e 68°, característicos dessa fase de conforme dados da literatura relatados no trabalho de Martín-Ruiz et al. (2009). Na Figura 5.2 (a), difratogramas (b) e (c), observa-se que a calcinação da alumina até 1400 °C não alterou a fase cristalina presente, uma vez que a fase cristalina alfa é o alótropo de alumina mais estável termodinamicamente (FERET et al., 2000).

A cinza da casca de arroz em seu estado natural é um material amorfo, conforme pode ser observado na Figura 5.2 (b), difratograma (a), pela curva larga e lisa entre 15° e 35°, essa é uma característica típica de material amorfo (SOLTANI et al., 2015). A calcinação da cinza da casca de arroz até 1400 °C, Figura 5.2 (b), difratogramas (b) e (c), resultou no aparecimento de fases cristalinas, constatadas pela presença dos picos em 22°, 28°, 32°, 36°, 43°, 45°, 47°,

49°, 54°, 57°, 61°, 62°, e 73°, identificadas como sendo quartzo, cristobalita e tridimita (KORDATOS et al., 2013; ZOU; YANG, 2019).

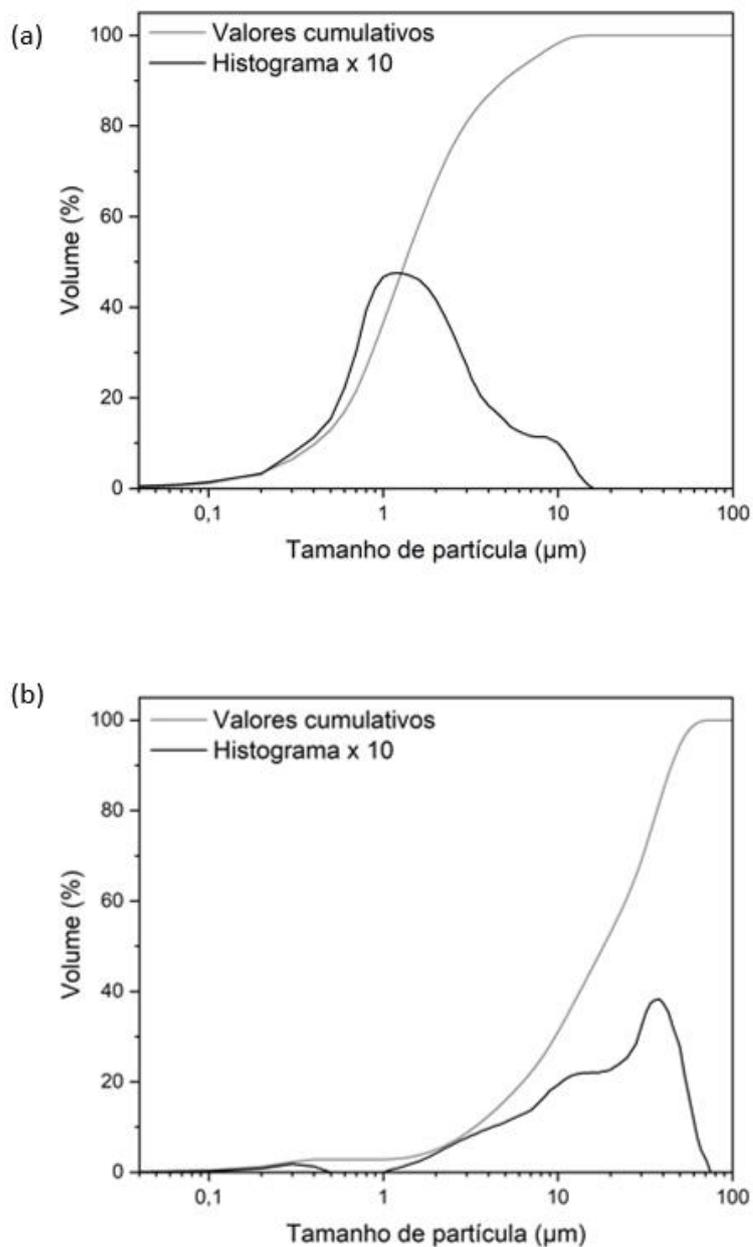


Figura 5.1 - Distribuição granulométrica da (a) alumina e da (b) cinza da casca de arroz obtida por difração a laser.

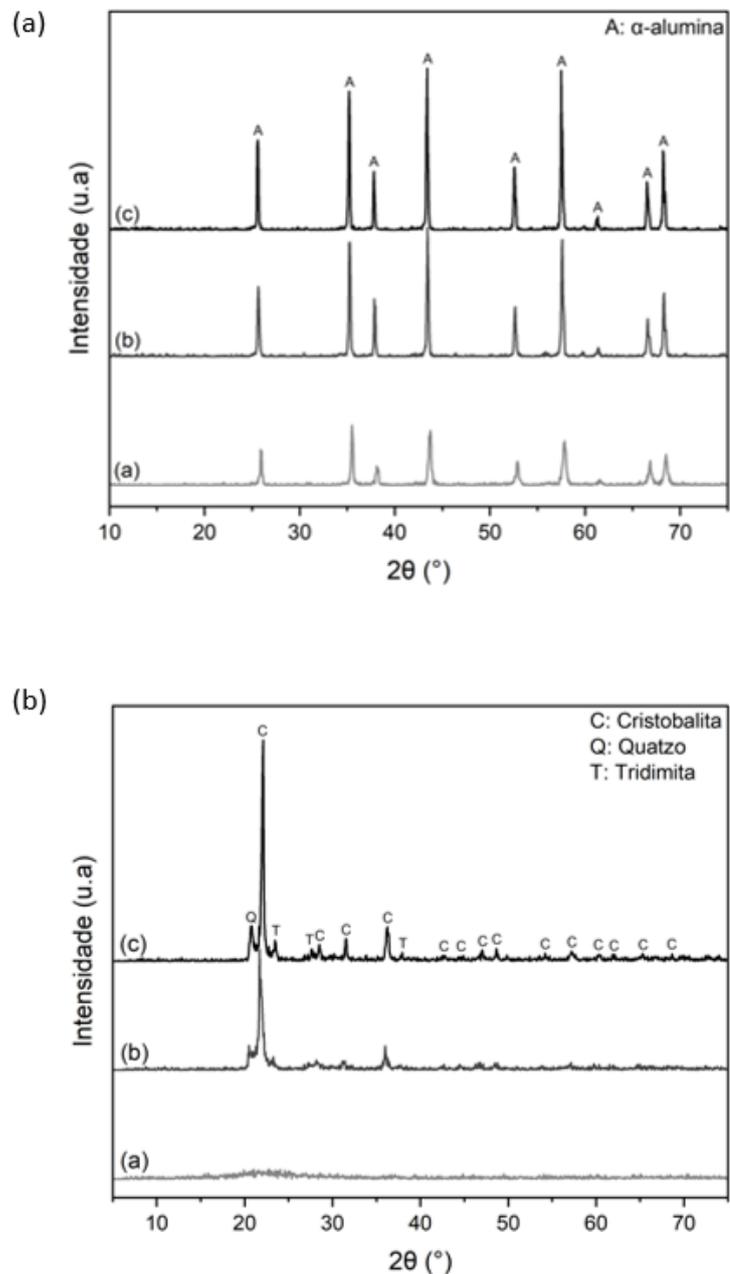


Figura 5.2 - Difratomogramas da (a) alumina e (b) cinza da casca do arroz obtidas por DRX. Difrátograma a: amostra não calcinada; Difrátograma b: amostra calcinada a 1200 °C; e Difrátograma c: amostra calcinada a 1400 °C.

A alumina CT3000SG apresenta um elevado grau de pureza (> 99 %) e a cinza da casca de arroz tem como seu componente majoritário a sílica (> 93 %). Esse teor de sílica se assemelha aos encontrados na literatura para cinzas de casca de arroz obtidas em leito fluidizado (YUSOF; NIZAM; RASHID, 2010). A composição química dos dois materiais foi obtida por fluorescência de raios-X e é apresentada na Tabela 5.1. Esse resultado corrobora com os resultados apresentados nos difratogramas da Figura 5.2, para os quais a alumina é composta essencialmente pela fase cristalina alfa e a cinza da casca de arroz quando cristalina é composta pelas fases comuns da silícica (magmas, lavas ou rochas ígneas muito ricas em

sílica, considerando-se em geral uma percentagem ponderal de 63% de sílica o limite mínimo para que um material geológico receba esta qualificação).

Tabela 5.1 - Composição da alumina e da cinza da casca de arroz obtidas por FRX.

Componente	Alumina	Cinza
	Proporção (% m/m)	Proporção (% m/m)
SiO <sub>2</sub>	0,03	93,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,78	1,36
CaO	0,02	0,33
MgO	0,07	0,12
MnO	-	0,3
K <sub>2</sub> O	-	1,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,18
Na <sub>2</sub> O	0,08	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	-
LOI	-	1,54

A morfologia das partículas de alumina e cinzas de casca de arroz, obtidas por microscopia eletrônica de varredura - MEV são apresentadas na Figura 5.3.

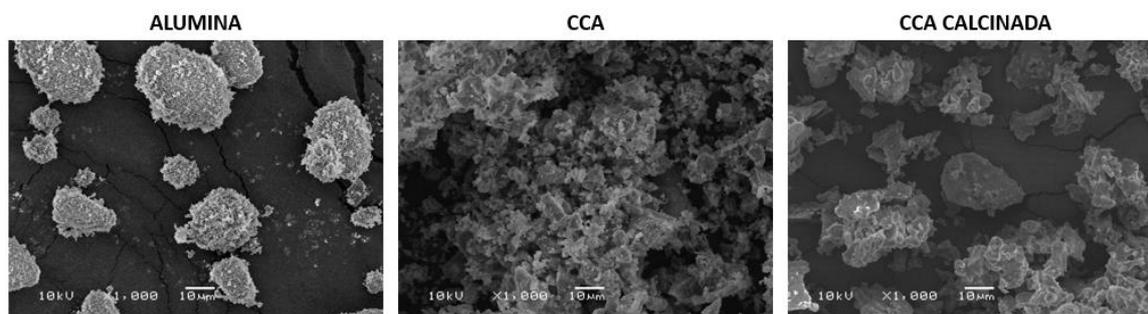


Figura 5.3 – Imagens de MEV da alumina, cinza da casca de arroz e cinza da casca de arroz calcinada a 1200 °C. Magnificação de 1000x e voltagem de aceleração de 10 kV.

Conforme se observa nas micrografias da Figura 5.3, as partículas de alumina possuem morfologia esférica, com pequenas irregularidades e podem encontrar-se aglomeradas. As partículas de cinza, por outro lado, não possuem uma estrutura definida, possuem contornos irregulares e geralmente encontram-se aglomeradas.

A perda de massa da alumina CT3000SG e da cinza da casca de arroz em atmosfera inerte a 1000 °C corresponde a 2,42 e 3,7 %, respectivamente. Os gráficos que mostram a perda de massa em função da temperatura são apresentados na Figura 5.4. Observa-se que a perda de massa ocorre em três etapas. Geralmente, na primeira etapa ocorre a remoção da umidade, entre 50 e 150 °C, na segunda etapa a liberação de matéria volátil por decomposição térmica, entre 240 e 360 °C, e na terceira etapa a combustão de materiais, acima de 360 °C. Considerando essas etapas, a perda de água foi de 0,97 e 0,89 %, a liberação de voláteis foi de 0,13 e 0,47 %, e o resíduo restante da combustão dos materiais foi de 1,01 e 1,43 % para alumina e cinza da

casca de arroz, respectivamente. As curvas de TGA e DTA apresentam a mesma tendência das curvas apresentadas na literatura (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016; CHAKRAVERTY; MISHRA; BANERJEE, 1985).

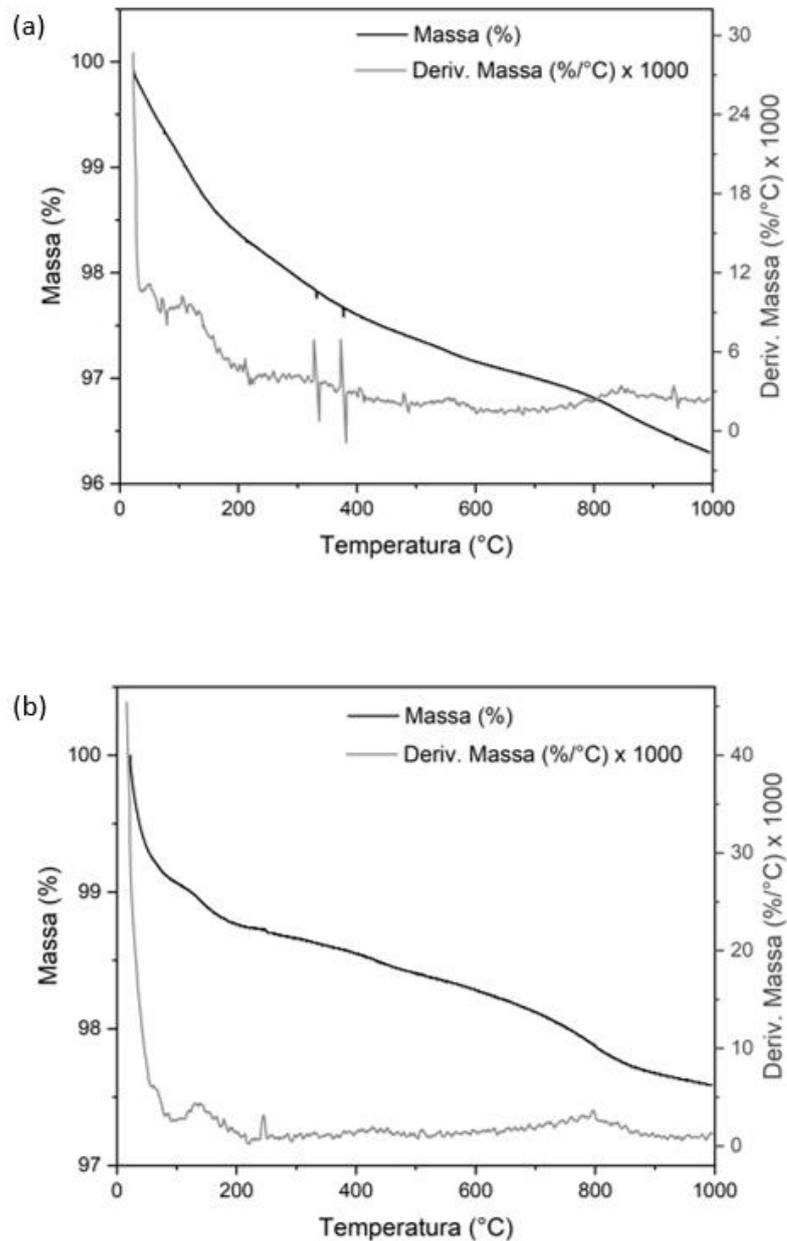


Figura 5.4 - Perda de massa (TGA e DTGA) em função da temperatura para a (a) cinza da casca de arroz e para (b) alumina.

A densidade real e aparente da alumina e cinza da casca de arroz (CCA) são apresentadas na Tabela 5.2. Os dois materiais apresentam valores de densidade próximos aos encontrados na literatura para seus componentes principais,  $3,95 \times 10^3$  e  $2,65 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ , para a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , respectivamente. Esses resultados reforçam os resultados obtidos nas análises de fases cristalinas e composição química.

Tabela 5.2 - Densidade real e densidade aparente da alumina e da cinza da casca de arroz obtidas por picnometria a gás hélio e a água, respectivamente.

Amostra	Densidade real ( $\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ )	Densidade aparente ( $\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ )
Alumina	$4,0 \pm 0,0^a$	$3,9 \pm 0,0^a$
CCA	$2,3 \pm 0,0^b$	$2,1 \pm 0,0^b$

\*Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Os valores obtidos nos experimentos de absorção de água são apresentados na Tabela 5.3. Verificou-se que a capacidade da cinza em absorver água é duas vezes maior que a da alumina. Esse é um dado importante para a determinação da quantidade de água extra necessária na formulação de uma suspensão composta pelos dois materiais.

Tabela 5.3 - Capacidade de absorção de água (CAA) da alumina e da cinza da casca de arroz obtidas por imersão em água destilada durante 12 minutos.

Alumina (g água/g de Alumina)	CCA (g água/g de CCA)
$0,48 \pm 0,00^b$	$0,98 \pm 0,03^a$

\*Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Os resultados da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio mostram que o aumento da temperatura de sinterização é inversamente proporcional à área superficial, ao diâmetro de poros e ao volume total, tanto para as partículas de alumina e quanto para as partículas de cinzas da casca de arroz. Este resultado é consequência do fortalecimento das ligações entre as partículas em contato e a subsequente coalescência das mesmas durante o aquecimento. Os valores dessas propriedades são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Propriedades texturais da alumina e da cinza da casca de arroz in natura e calcinadas a 1200 °C e 1400 °C obtidas por Adsorção e Dessorção de nitrogênio com aplicação dos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Amostra	SBET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Dporo (nm)	Vtotal ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
CCA	13,44	17,22	0,0535
CCA-1200	0,28	4,79	0,0015
CCA-1400	0,19	4,78	0,0003
Alumina	4,54	29,82	0,0135
Alumina-1200	3,36	3,78	0,0077
Alumina-1400	1,36	3,78	0,0032

## 5.2 Membranas cerâmicas planas

Foram preparadas membranas cerâmicas planas contendo diferentes concentrações de alumina e cinzas da casca de arroz, conforme identificação apresentada na Tabela 4.1. Através da avaliação do efeito desse material nas características e desempenho das membranas cerâmicas na permeação de gases, foi possível direcionar os experimentos de preparação de membranas cerâmicas tubulares objetivando a obtenção dos melhores resultados possíveis de permeação. Os parâmetros de desempenho e as características morfológicas das membranas em função do teor de cinzas da casca de arroz são mostradas na Figura 5.5.

Na Figura 5.5 é apresentada a espessura, a rugosidade, a porosidade aparente e a retração das membranas cerâmicas planas em função do teor de cinza da casca de arroz.

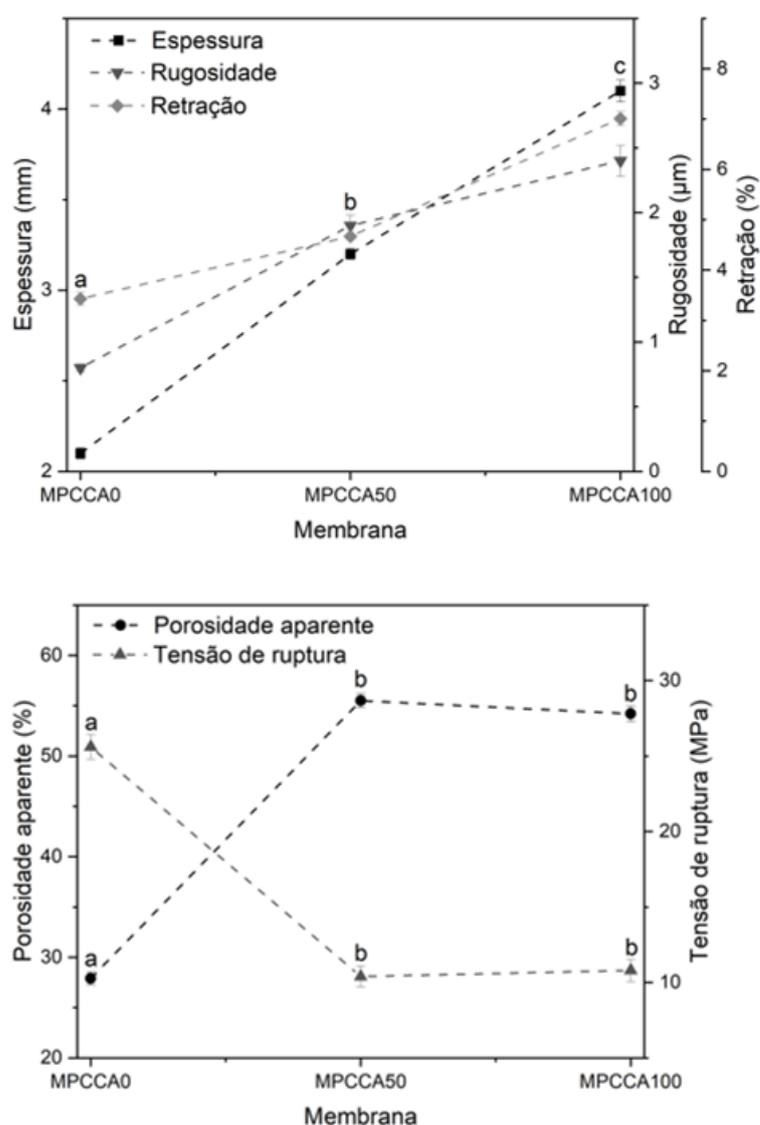


Figura 5.5 - Espessura, rugosidade, porosidade aparente e retração das membranas planas em função dos teores de cinza da casca de arroz e de alumina. \*Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Observa-se na Figura 5.5 que conforme aumenta a porosidade das membranas de 25,9 para 55,5 %, da membrana MPCCA0 para a MPCCA50 ou MPCCA100, diminui a resistência mecânica da mesma, com valores de tensão de ruptura variando de 25,6 MPa para 10,8 MPa. Esse resultado é semelhante aos encontrados na literatura, para os quais a resistência mecânica depende da porosidade da membrana (BISSETT; ZAH; KRIEG, 2008). A porosidade aparente e a tensão de ruptura foram estatisticamente iguais para as membranas MPCCA50 e MPCCA100. Verificou-se que a rugosidade, a espessura e a retração das membranas aumentaram à medida que o teor de cinzas aumentou. Esse resultado está em concordância com a distribuição granulométrica, a densidade e as propriedades texturais apresentadas pela alumina e cinza da casca de arroz. Pois, o aumento da rugosidade pode ser devido ao aumento do diâmetro médio das partículas utilizadas, o aumento da espessura devido ao aumento da densidade e o aumento da retração devido à diferença no número de pontos de contato interpartículas (BOCCACCINI; TRUSTY, 1998).

Visando a obtenção de membranas tubulares que apresentem os melhores fluxos e desempenho mecânico possível, explorou-se a preparação de membranas tubulares, sobretudo na faixa de concentração no entorno do ponto em que a porosidade aparente e a tensão de ruptura se interceptam. Nesse entorno as membranas também apresentaram menor espessura, i.e., menor resistência ao fluxo, e menor rugosidade, condições favoráveis para a deposição da camada de zeólitas.

A Figura 5.6 mostra imagens da membrana cerâmica sinterizadas a 1200°C e os respectivos corpos verdes, enquanto a Figura 5.7 mostra as micrografias das membranas preparadas a partir de diferentes concentrações de cinza. Observa-se nas referidas Figuras 5.6 e 5.7 que a adição e o uso da cinza de casca de arroz pura, resultam em alterações tanto a nível macroscópico, como coloração e retração, quanto a nível microscópico relacionadas a distribuição das partículas na membrana. Na membrana MPCCA100 verifica-se a ocorrência de oxidação do manganês, pela tonalidade lilás (BIDEGARAY et al., 2019), enquanto na membrana MPCCA50 a presença da alumina pode ter inibido a mudança do estado de oxidação desse componente. Notavelmente, como já havia sido observado nas micrografias das matérias primas, a membrana MCPCCA0 é constituída por partículas de tamanhos menores, regulares e com espaços menores interpartículas, em relação às membranas MPCCA50 e MPCCA100.



Figura 5.6 - Imagens das membranas cerâmicas planas sinterizadas a 1200 °C e os respectivos corpos verdes.

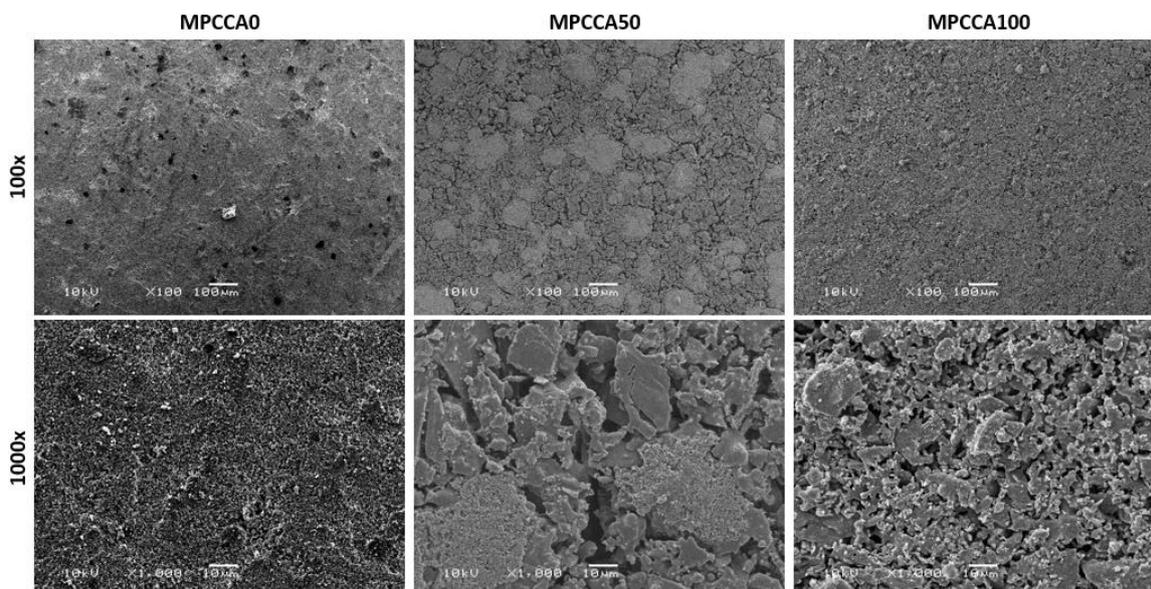


Figura 5.7 – Imagens de MEV da superfície das membranas preparadas a partir de diferentes concentrações de cinza da casca de arroz e de alumina com ampliação de 100 e 1000 x.

As membranas planas apresentam seção transversal simétrica, inerente ao método de prensagem a seco uniaxial, conforme observado nas micrografias da seção transversal, apresentadas na Figura 5.8. Na referida Figura, observa-se a camada de zeólita depositada na superfície da membrana cerâmica. Verifica-se que a superfície é menos rugosa assim como o suporte que também é menos poroso (MPCCA0) contribuindo para a formação de uma membrana de zeólita mais uniforme.

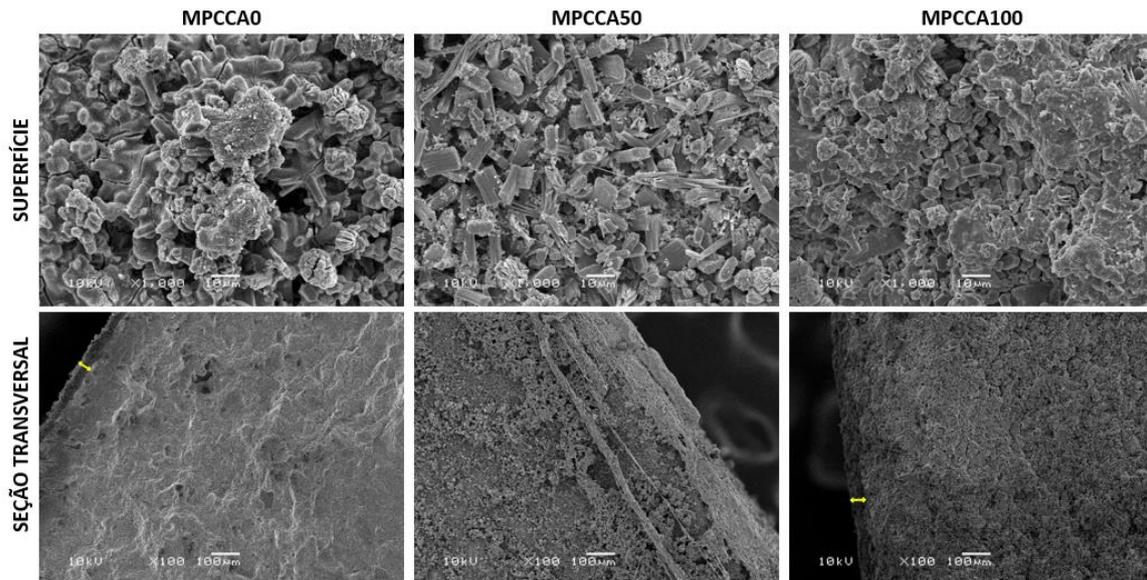


Figura 5.8 - Imagens de MEV da camada de zeólita sobre as membranas cerâmicas preparadas a partir de diferentes concentrações de cinza da casca de arroz e de alumina, com ampliação de 100 e 1000 x.

### 5.3 Características das suspensões usadas no preparo das membranas cerâmicas tubulares

A viscosidade da suspensão, assim como as demais propriedades reológicas, sofrem alterações de acordo com o seu pH, cuja variação pode alterar a carga superficial das partículas e conseqüentemente a morfologia da membrana, assim sendo, foram determinados o pH natural e a viscosidade das suspensões em função do teor de cinza da casca de arroz e foi avaliado o efeito do pH na viscosidade, os resultados são apresentados na Figura 5.9.

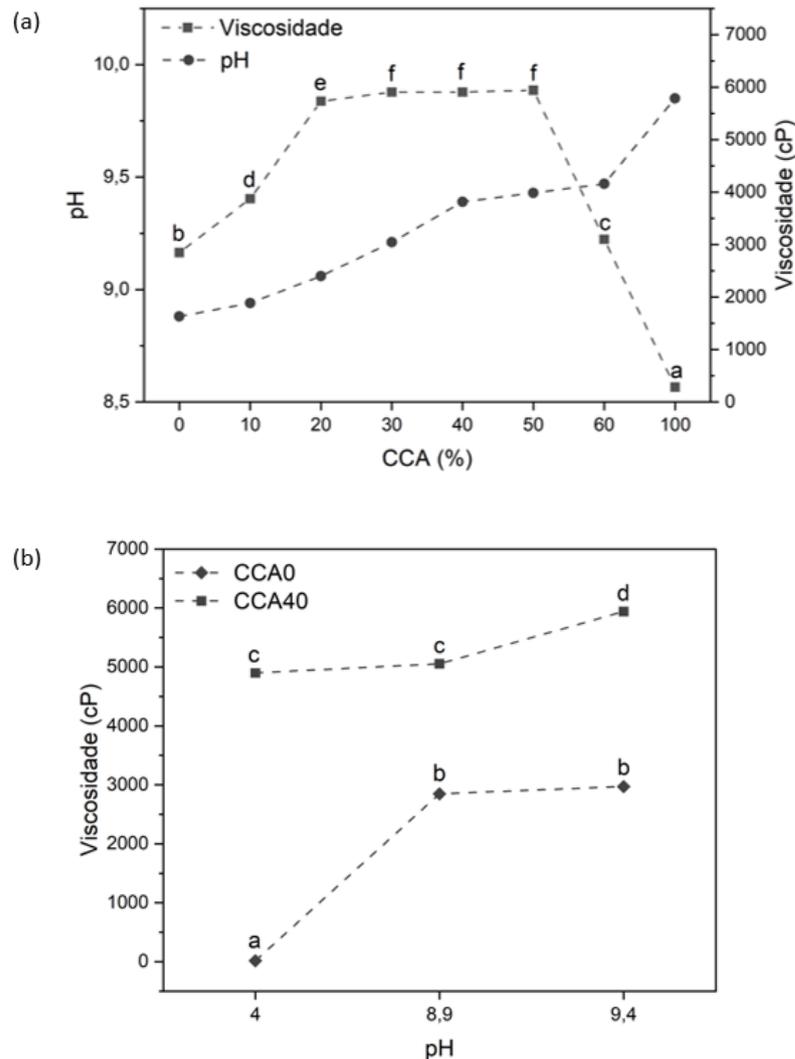


Figura 5.9 - (a) pH e viscosidade das suspensões em função da concentração da cinza da casca de arroz. (b) viscosidade das suspensões em função do pH para a membrana CCA0 (0 % de cinza da casca de arroz) e CCA40 (40 % de cinza da casca de arroz). \*Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Observa-se na Figura 5.9 que o pH das suspensões aumenta com o aumento do teor de cinza da casca de arroz, no entanto, a viscosidade aumenta até atingir um valor máximo igual a 5942,5 cP para uma concentração de casca de arroz de 30 %. Esse valor é estatisticamente igual para teores de cinza da casca de arroz de 30 %, 40 % e 50 %, pois provavelmente nessa faixa de concentração a suspensão encontra-se no seu ponto isoelétrico. A viscosidade das suspensões de alumina e da cinza da casca de arroz em estado puro correspondem a 2848 cP e 283,5 cP, respectivamente.

Para uma mesma concentração a viscosidade aumentou com o aumento do pH. A suspensão de alumina pura apresenta a menor viscosidade igual a 17 cP e a suspensão com 40 % de cinza da casca de arroz apresenta a maior viscosidade igual a 4899 cP. As maiores viscosidades foram observadas no pH igual a 9,4, correspondendo a 2972 cP e 5942 cP para

uma suspensão de alumina pura e uma suspensão com 40 % de cinza da casca de arroz, respectivamente.

Na Tabela 5.6 são apresentados os valores de pH e viscosidade da água e da solução de dextrana 500 kDa utilizadas nos experimentos de determinação da permeância hidráulica e retenção observada, respectivamente.

Tabela 5.5 - Dados de pH e viscosidade da água e da solução de dextrana utilizadas nos experimentos de determinação da permeância hidráulica e retenção observada.

Amostra	pH	Viscosidade (cP)
Água	7,64	1,7
Dextrana (1g L <sup>-1</sup> )	-	1,9

## 5.4 Membranas cerâmicas tubulares

Nesse estudo foram preparadas membranas cerâmicas tubulares (MCCA) pela técnica de *centrifugal casting*, com diferentes concentrações de alumina e cinzas da casca de arroz, a fim de avaliar a influência da composição nas características morfológicas, na resistência mecânica e no desempenho hidráulico e de separação de gases da membrana. O teor de cinza da casca de arroz utilizado foi de 10 a 60 % (m/m) em massa seca, apresentado, por consequência, variações na razão Si/Al as quais foram calculadas de acordo com os resultados de FRX apresentados na Tabela 5.1. Assim, com base nos resultados obtidos, a membrana com um teor de cinza da casca de arroz igual a 40 % (MCCA40) foi selecionada para a investigação da influência do pH da suspensão precursora e da temperatura de sinterização, em comparação com as membranas de alumina pura (MCCA0).

### 5.4.1 Estudo da influência da composição da membrana

Foram obtidas membranas cerâmicas tubulares assimétricas isentas de defeitos em todas as condições avaliadas. Na Figura 5.10 é apresentada uma imagem das membranas tubulares com diferentes concentrações de cinza da casca de arroz e na Figura 5.11 é possível observar através de MEV a morfologia assimétrica das mesmas.

A preparação de membranas a partir de diferentes teores de cinza da casca de arroz foi satisfatória sob o ponto de vista da proposta desse trabalho, pois, foi possível a preparação de membranas com elevado teor de cinza da casca de arroz, até 60 %, mantendo-se as proporções de sólido-líquido da suspensão (55 % - 45 %), a velocidade de rotação e tempo de *centrifugal casting* (8000 rpm e 10 minutos), ausência de aditivos e a temperatura de sinterização

(1200 °C). Teores de cinza da casca de arroz superiores a 60 %, mantendo as condições experimentais, resultou na produção de membranas com defeitos.



Figura 5.10 - Imagem das membranas cerâmicas tubulares preparadas com diferentes teores de alumina e de cinza da casca de arroz, pela técnica de *centrifugal casting* (8000 rpm e 10 minutos). A temperatura de sinterização foi de 1200 °C.

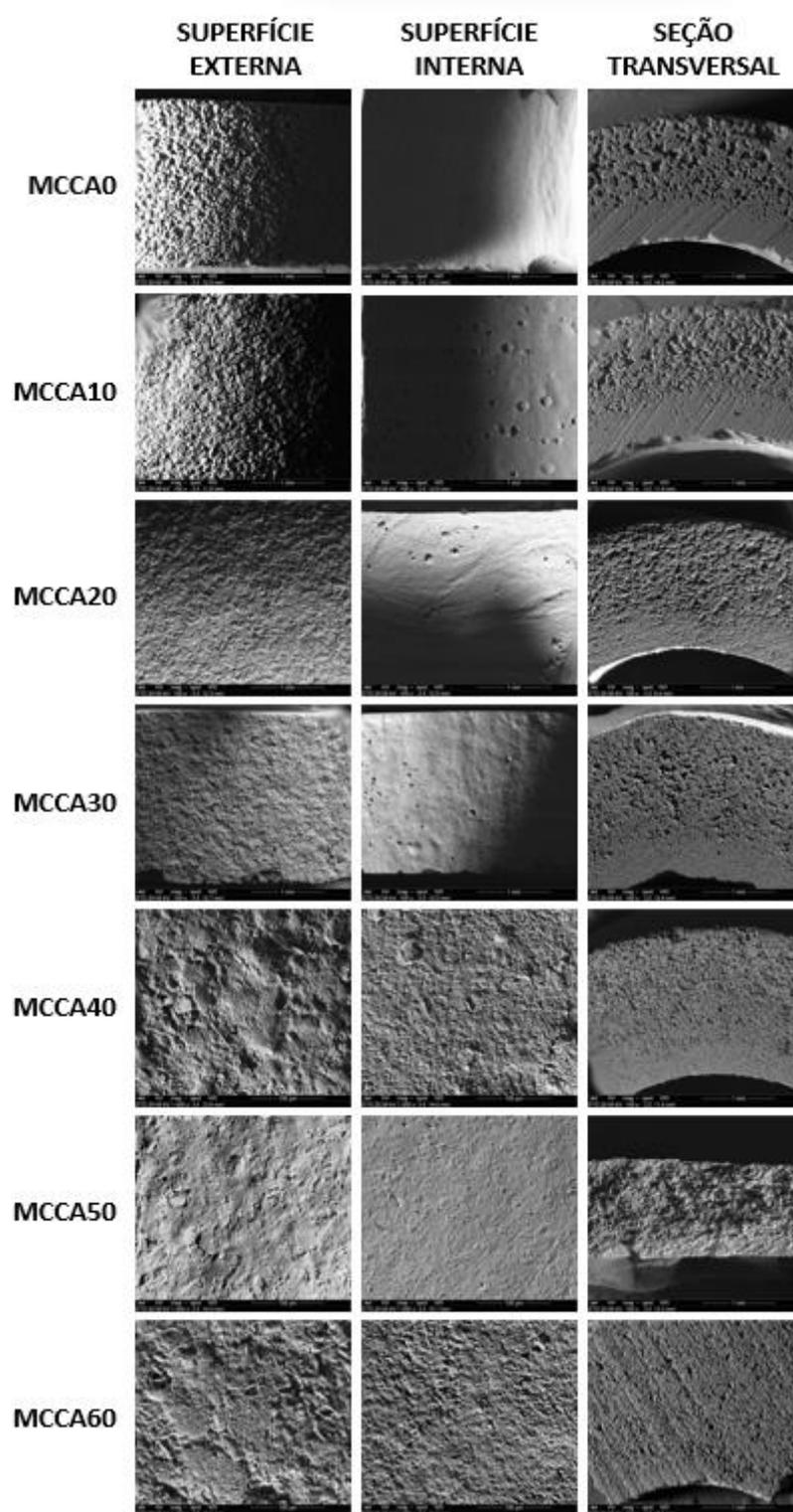


Figura 5.11 – Imagens de MEV das superfícies externa e interna e da seção transversal das membranas cerâmicas tubulares preparadas a partir de diferentes concentrações de cinza da casca de arroz.

Os resultados de retração, espessura e rugosidade das membranas cerâmicas tubulares em função da concentração de cinza da casca de arroz são apresentados nas Tabela 5.8.

Tabela 5.6 - Retração, espessura e rugosidade das membranas em função do teor de cinza da casca de arroz das membranas cerâmicas tubulares preparadas a partir de suspensões com diferentes teores de alumina e cinzas da casca de arroz, em pH natural e sinterizadas a 1200 °C.

Membrana	Retração Diametral (%)	Retração Linear (%)	Espessura (mm)	Rugosidade da SI (µm)	Rugosidade da SE (µm)
MCCA0	12,2 ± 1,0 <sup>b</sup>	14,4 ± 0,2 <sup>b</sup>	1,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,5 <sup>a</sup>	4,3 ± 1,0 <sup>a</sup>
MCCA10	6,7 ± 0,1 <sup>a</sup>	8,0 ± 0,3 <sup>a</sup>	2,0 ± 0,0 <sup>ab</sup>	2,3 ± 0,2 <sup>a</sup>	4,2 ± 0,3 <sup>a</sup>
MCCA20	4,8 ± 0,3 <sup>a</sup>	8,2 ± 0,2 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>b</sup>	2,4 ± 0,3 <sup>a</sup>	3,3 ± 0,0 <sup>a</sup>
MCCA30	7,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	8,7 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>bc</sup>	4,3 ± 0,7 <sup>a</sup>	4,4 ± 0,2 <sup>a</sup>
MCCA40	6,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	9,5 ± 0,5 <sup>a</sup>	2,2 ± 0,0 <sup>cd</sup>	1,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	4,0 ± 0,2 <sup>a</sup>
MCCA50	5,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	9,8 ± 1,1 <sup>a</sup>	2,2 ± 0,0 <sup>d</sup>	2,6 ± 1,0 <sup>a</sup>	3,9 ± 0,4 <sup>a</sup>
MCCA60	12,3 ± 1,3 <sup>b</sup>	14,7 ± 1,5 <sup>b</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>e</sup>	2,4 ± 0,5 <sup>a</sup>	3,6 ± 0,7 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Observa-se na Tabela 5.8 que a adição da cinza da casca de arroz até 50 % resultou na diminuição da retração diametral e linear. A espessura das membranas aumentou com a adição e o aumento do teor de cinza da casca de arroz de 2,0 mm para 2,5 mm, nas membranas de MCCA10 e MCCA60, respectivamente. Porém, verificou-se a diminuição da espessura da camada interna menos porosa, conforme pode ser observado na Figura 5.11. Através da análise de perfilometria óptica verificou-se que as membranas apresentaram uma superfície externa mais rugosa em relação à superfície interna, esse resultado é inerente ao processo de *centrifugal casting* que tem como característica a classificação das partículas de acordo com o seu tamanho (STEENKAMP et al., 2001). Esse resultado também é consistente com o resultado da análise morfológica, na qual verifica-se de fato a formação de uma superfície interna lisa e uma superfície externa rugosa.

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados de porosidade aparente, tensão de ruptura, permeância hidráulica e retenção observada à dextrana 500 kDa das membranas cerâmicas tubulares em função da concentração de cinza da casca de arroz.

Tabela 5.7 - Porosidade aparente, tensão de ruptura, permeância hidráulica e retenção observada à dextrana 500 kDa das membranas cerâmicas tubulares preparadas a partir de suspensões com diferentes teores de alumina e cinzas da casca de arroz, em pH natural e sinterizadas a 1200 °C.

Membrana	Porosidade Aparente (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Permeância (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )	Robs dextrana 500 kDa (%)
MCCA0	16,6 ± 0,2 <sup>a</sup>	20,2 ± 2,2 <sup>d</sup>	49,6 ± 2,8 <sup>a</sup>	89,0 ± 1,8 <sup>d</sup>
MCCA10	24,3 ± 0,6 <sup>b</sup>	7,5 ± 1,5 <sup>a</sup>	104,7 ± 3,6 <sup>c</sup>	49,1 ± 2,4 <sup>b</sup>
MCCA20	28,9 ± 0,3 <sup>c</sup>	10,1 ± 0,1 <sup>ab</sup>	72,8 ± 5,0 <sup>b</sup>	50,3 ± 0,7 <sup>b</sup>
MCCA30	29,5 ± 0,1 <sup>c</sup>	13,5 ± 0,6 <sup>bc</sup>	47,4 ± 1,3 <sup>a</sup>	58,9 ± 0,4 <sup>c</sup>
MCCA40	29,9 ± 0,5 <sup>c</sup>	17,5 ± 0,4 <sup>cd</sup>	43,8 ± 1,0 <sup>a</sup>	12,7 ± 1,2 <sup>a</sup>
MCCA50	29,7 ± 0,3 <sup>c</sup>	15,4 ± 0,1 <sup>bcd</sup>	39,5 ± 0,1 <sup>a</sup>	8,3 ± 0,5 <sup>a</sup>
MCCA60	32,1 ± 0,1 <sup>d</sup>	15,6 ± 0,1 <sup>bcd</sup>	65,8 ± 1,6 <sup>b</sup>	9,2 ± 0,4 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Observa-se na Tabela 5.9 que a adição e o aumento do teor de cinza da casca de arroz resultaram no aumento gradual da porosidade aparente das membranas, de 24 % para 32 %, nas membranas MCCA10 e MCCA60, respectivamente. Foram observados também valores crescentes de tensão de ruptura com o aumento da concentração de cinza da casca de arroz, de 7,5 MPa a 15,6 MPa, nas membranas MCCA10 e MCCA60, respectivamente. Um valor de máximo igual a 17,5 Mpa foi observado para a membrana MCCA40. A diminuição da tensão de ruptura a partir de um teor de cinza igual a 50 % pode estar associada à redução da espessura da camada densa junto à superfície interna, conforme se observa na Figura 5.11, e ao aumento da porosidade da membrana (BISSETT; ZAH; KRIEG, 2008).

A membrana MCCA10 apresentou a maior permeância hidráulica igual a  $105 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . Nas membranas com 20 a 50 % de cinza da casca de arroz observou-se que a permeância diminuiu e voltou a crescer em 60 % de cinza. O aumento da permeância na membrana MCCA10 pode ser devido ao aumento da porosidade (ZHOU et al., 2010). Nas membranas MCCA20 a MCCA50 o efeito do aumento da porosidade pode ter sido reduzido pelo aumento da espessura da membrana, que no caso da membrana MCCA60 é compensado pela diminuição da resistência ao fluxo causado pela redução da espessura da camada interna densa.

No geral, as membranas que continham cinza da casca de arroz na sua composição apresentaram menor retenção observada à dextrana 500 kDa, em relação a membrana de alumina pura. Do ponto de vista da aplicação dessas membranas como suportes para a preparação de membranas de zeólita esse resultado foi satisfatório. No entanto, ele pode ter sido obtido devido à lixiviação de compostos das membranas no experimento utilizando a água. A ocorrência da lixiviação foi constatada pela análise da quantidade de carbono orgânico total (TOC) presente na água destilada após imersão das membranas planas no ultrassom por 10 minutos, conforme se observa na Tabela 5.8. Verificou-se que, o TOC da água utilizada na lavagem de membranas que continham cinza da casca de arroz foi quase 5 vezes maior que o TOC da água utilizada na lavagem da membrana de alumina pura. Esse resultado tornou a análise de TOC menos efetiva para a avaliação do desempenho de separação das membranas que apresentem cinza da casca de arroz na sua composição.

Tabela 5.8 - Concentração de carbono orgânico total (TOC) em amostras de água utilizadas na lavagem das membranas durante 10 minuto.

Amostra	TOC (ppm)
Água destilada	1,3
Água – MPCCA0	1,8
Água – MPCCA50	3,6
Água – MPCCA100	8,3

Os resultados relacionados com a morfologia, porosidade, desempenho mecânico e desempenho hidráulico foram considerados compatíveis com aqueles apresentados na literatura, embora, neste trabalho tenham sido obtidos valores de tensões de ruptura superiores e valores de porosidade aparente e desempenho hidráulico inferiores aos obtidos em alguns trabalhos (BISSETT; ZAH; KRIEG, 2008; DE LA ROCHA et al., 2021; GHOUIL et al., 2015; STEENKAMP et al., 2001; ZHU et al., 2015). Devido à diferença na espessura das membranas preparadas neste trabalho em comparação com os trabalhos citados na literatura, cuja variação se dá principalmente em função do teor e natureza dos sólidos utilizados. Além da espessura, as propriedades das membranas dependem de diversos parâmetros, incluindo as propriedades físicas e químicas dos materiais utilizados na obtenção das mesmas e a sua distribuição granulométrica. Dessa forma, são muitos os fatores que dificultam uma comparação consistente dos resultados obtidos com dados da literatura.

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles obtidos por De la Rocha et al (2021) ao utilizar a cinza volante do carvão e alumina para preparação de membranas tubulares assimétricas com a concentração de cinza variando de 10 a 40 %, usando a técnica de *centrifugal casting*, numa velocidade de rotação de 8000 rpm e temperatura de sinterização 1200 °C, verifica-se que o efeito do teor de cinza é qualitativamente semelhante. No trabalho em questão, a porosidade aparente, tensão de ruptura e permeância hidráulica máximas obtidas para as membranas que continham cinza na sua composição foram 38 %, 10, 8 MPa e 370 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>, respectivamente. Ao comparar estes resultados com os valores obtidos neste trabalho, conclui-se que o uso de cinza de diferentes fontes resulta em membranas com desempenho semelhante, para os quais, baixos teores de sólidos favorecem o aumento do desempenho hidráulico e são desvantajosos para o desempenho mecânico.

#### 5.4.2 Estudo da influência do pH da suspensão

As membranas MCCA0 e MCCA40 foram comparadas nos seus pHs naturais, iguais a 8,9 e 9,4, respectivamente, e no pH de 4. Esse último foi selecionado com base no estudo realizado por Bertotto (2019), que trata da influência da concentração de alumina na suspensão, da temperatura de sinterização, da velocidade de rotação centrífuga e do pH da suspensão, no qual foi observado que valores de pH baixos até 4 não resultaram em diferenças significativas nas propriedades de membranas de alumina pura. Os resultados de retração, espessura, rugosidade, porosidade, resistência mecânica, desempenho hidráulico e retenção observada à

dextrana 500 kDa das membranas em função do pH da suspensão são apresentados nas Tabelas 5.9 e 5.10.

Tabela 5.9 - Retração, espessura e rugosidade das membranas cerâmicas tubulares MCCA0 (membrana de alumina pura) e MCCA40 (membrana com 40 % de cinza da casca de arroz) preparadas a partir de suspensões em diferentes pHs e sinterizadas a 1200 °C.

Membrana - pH	Retração Diametral (%)	Retração Linear (%)	Espessura (mm)	Rugosidade da SI (µm)	Rugosidade da SE (µm)
MCCA0 - 4,0	7,5 ± 1,0 <sup>a</sup>	8,3 ± 0,4 <sup>ab</sup>	1,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,6 ± 0,6 <sup>a</sup>
MCCA40 - 4,0	6,2 ± 0,2 <sup>a</sup>	7,3 ± 0,3 <sup>a</sup>	1,6 ± 0,0 <sup>b</sup>	2,9 ± 0,5 <sup>b</sup>	3,3 ± 0,4 <sup>a</sup>
MCCA0 - 8,9	12,2 ± 1,0 <sup>b</sup>	14,4 ± 0,2 <sup>c</sup>	1,9 ± 0,0 <sup>c</sup>	2,1 ± 0,5 <sup>ab</sup>	4,3 ± 1,0 <sup>a</sup>
MCCA40 - 8,9	12,9 ± 0,4 <sup>b</sup>	13,0 ± 0,5 <sup>c</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>d</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>ab</sup>	4,4 ± 1,7 <sup>a</sup>
MCCA0 - 9,4	5,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	9,3 ± 0,2 <sup>ab</sup>	1,9 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,7 ± 0,0 <sup>ab</sup>	4,4 ± 0,5 <sup>a</sup>
MCCA40 - 9,4	6,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	9,5 ± 0,5 <sup>b</sup>	2,2 ± 0,0 <sup>d</sup>	1,4 ± 0,0 <sup>ab</sup>	4,0 ± 0,2 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Tabela 5.10 - Porosidade aparente, tensão de ruptura, permeância hidráulica e retenção observada à dextrana 500 kDa das membranas cerâmicas tubulares MCCA0 (membrana de alumina pura) e MCCA40 (membrana com 40 % de cinza da casca de arroz) preparadas a partir de suspensões em diferentes pHs e sinterizadas a 1200 °C.

Membrana - pH	Porosidade Aparente (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Permeância (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )	Robs dextrana 500 kDa (%)
MCCA0 - 4,0	11,6 ± 0,2 <sup>a</sup>	16,8 ± 1,6 <sup>b</sup>	25,4 ± 2,5 <sup>a</sup>	77,6 ± 4,0 <sup>c</sup>
MCCA40 - 4,0	29,0 ± 1,1 <sup>c</sup>	3,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	45,5 ± 1,5 <sup>bc</sup>	16,1 ± 0,5 <sup>a</sup>
MCCA0 - 8,9	16,6 ± 0,2 <sup>b</sup>	20,2 ± 2,2 <sup>b</sup>	49,6 ± 2,8 <sup>bc</sup>	89,0 ± 1,8 <sup>c</sup>
MCCA40 - 8,9	27,9 ± 0,9 <sup>c</sup>	14,3 ± 0,6 <sup>b</sup>	73,1 ± 2,3 <sup>d</sup>	13,7 ± 1,3 <sup>a</sup>
MCCA0 - 9,4	17,5 ± 0,7 <sup>b</sup>	20,2 ± 0,3 <sup>b</sup>	56,0 ± 0,8 <sup>c</sup>	55,7 ± 1,7 <sup>b</sup>
MCCA40 - 9,4	29,9 ± 0,5 <sup>c</sup>	17,5 ± 0,4 <sup>b</sup>	43,8 ± 1,0 <sup>b</sup>	12,7 ± 1,2 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Observa-se que para os pHs avaliados, em ambas as membranas as retrações diametral e linear são máximas no pH igual a 8,9. Nesse valor de pH, próximo a 8, as suspensões encontram-se próximas ao ponto isoelétrico da alumina (BERTOTTO, 2019; MANJULA et al., 2005), região na qual a suspensão apresenta maior instabilidade. A instabilidade da suspensão favorece a formação de aglomerados, que por sua vez resultam em maior retenção de água, que é liberada durante as etapas de secagem e sinterização da membrana ( REED, 1995).

Verificou-se que quanto menor o pH menor a espessura da membrana formada. O pH igual a 4 favoreceu a obtenção de membrana de alumina menos rugosa na superfície interna, e a obtenção de membranas MCCA40 com a maior rugosidade interna. Um comportamento oposto foi observado para valor de pH igual a 9,4, ou seja, em seu pH natural as membranas MCCA40 apresentaram a superfície interna menos rugosa. As membranas MCCA40 continuaram igualmente porosas independente do pH utilizado, enquanto a porosidade das membranas MCCA0 aumentou com o aumento do pH. Quanto maior o pH maior a resistência

mecânica das membranas. A membrana MCCA40 apresentou um valor máximo de permeância igual a  $0,73 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  no pH 8,9, enquanto a permeância de membranas de alumina pura aumentou com o aumento da do pH, atingindo um valor igual a  $0,56 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  no pH 9,4.

#### 5.4.3 Estudo da influência da temperatura de sinterização

As membranas MCCA0 e MCCA40 foram comparadas entre si após sinterização a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados de retração, espessura, rugosidade, porosidade, resistência mecânica, desempenho hidráulico e retenção observada à dextrana 500 kDa em da temperatura de sinterização das mesmas são apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12.

Tabela 5.11 - Retração, espessura e rugosidade das membranas cerâmicas tubulares MCCA0 (membrana de alumina pura) e MCCA40 (membrana com 40 % de cinza da casca de arroz) preparadas a partir de suspensões em pH natural e sinterizadas a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Membrana – T ( $^\circ\text{C}$ )	Retração Diametral (%)	Retração Linear (%)	Espessura (mm)	Rugosidade da SI ( $\mu\text{m}$ )	Rugosidade da SE ( $\mu\text{m}$ )
MCCA0 - 1200	$12,2 \pm 1,0^b$	$14,4 \pm 0,2^b$	$1,9 \pm 0,0^c$	$2,1 \pm 0,5^a$	$4,3 \pm 1,0^a$
MCCA40-1200	$6,9 \pm 0,1^a$	$9,5 \pm 0,5^a$	$2,2 \pm 0,0^d$	$1,4 \pm 0,0^a$	$4,0 \pm 0,2^a$
MCCA0-1400	$21,4 \pm 0,9^d$	$22,4 \pm 0,0^c$	$1,7 \pm 0,0^a$	$1,7 \pm 0,1^a$	$3,1 \pm 0,0^a$
MCCA40-1400	$16,4 \pm 0,0^c$	$14,7 \pm 0,0^b$	$1,8 \pm 0,0^b$	$1,5 \pm 0,0^a$	$3,0 \pm 0,0^a$

\*Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

Tabela 5.12 - Porosidade aparente, tensão de ruptura, permeância hidráulica e retenção observada à dextrana 500 kDa das membranas cerâmicas tubulares MCCA0 (membrana de alumina pura) e MCCA40 (membrana com 40 % de cinza da casca de arroz) preparadas a partir de suspensões em pH natural (igual a 8,9 para MCCA0 e 9,4 para MCCA40) e sinterizadas a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Membrana – T ( $^\circ\text{C}$ )	Porosidade Aparente (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Permeância (L $\text{m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ )	Robs dextrana 500 kDa (%)
MCCA0 - 1200	$16,8 \pm 0,2^c$	$20,2 \pm 2,2^b$	$49,6 \pm 2,8^c$	$89,0 \pm 1,8^c$
MCCA40 - 1200	$29,9 \pm 0,5^d$	$17,5 \pm 0,4^a$	$43,8 \pm 1,0^c$	$12,7 \pm 1,2^a$
MCCA0 - 1400	$8,4 \pm 0,4^b$	$92,2 \pm 3,4^d$	$21,9 \pm 0,4^b$	$70,1 \pm 9,0^c$
MCCA40 - 1400	$8,1 \pm 0,4^a$	$41,1 \pm 4,4^c$	$12,6 \pm 0,8^a$	$40,2 \pm 1,3^b$

\*Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) no parâmetro avaliado.

O aumento da temperatura de sinterização é de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , resultou no aumento na retração diametral e linear, diminuição da espessura. Observou-se também a diminuição da rugosidade interna independentemente da concentração, diminuição da porosidade aparente, com uma queda maior para a membrana MCCA40 em relação à membrana MCCA0. Em relação às propriedades mecânicas, observou-se um aumento da tensão de ruptura, no entanto, um efeito menor foi observado na membrana MCCA40, ou seja, diminuição da permeância hidráulica com queda mais acentuada na membrana MCCA40 que

atingiu um valor igual a  $0,13 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , em relação à membrana MCCA40 que atingiu um valor de  $0,22 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ .

A aplicação do teste de Tukey permitiu comparar os resultados obtidos para as diferentes concentrações de cinza da casca de arroz, pH da suspensão e temperatura de sinterização testados. Destaca-se que a alteração das três variáveis teve influência sob todas as propriedades avaliadas e não resultaram em diferença estatisticamente significativa. Apenas houve alguma diferença estatística para a rugosidades das superfícies interna (exceto o pH) e externa.

## 5.5 Membranas de zeólita suportadas

A membrana de zeólita foi sintetizada na superfície interna dos suportes tubulares de alumina pura e nos suportes contendo 40 % de cinza da casca de arroz, sinterizados a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , com base nos resultados obtidos no estudo preliminar. Nesse estudo verificou-se que quanto menor a rugosidade da superfície e porosidade da membrana junto à superfície melhor a qualidade da membrana de zeólita formada. Os suportes utilizados apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, atendem os requisitos de resistência mecânica, porosidade aparente, permeabilidade e rugosidade superficial.

O difratograma do pó formado durante a síntese hidrotérmica de obtenção da zeólita é mostrado na Figura 5.12.

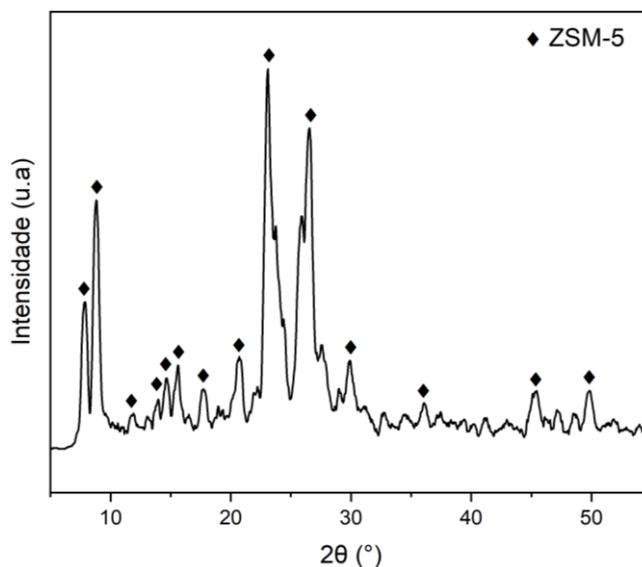


Figura 5.12 - Difratograma de raios-X do pó residual formado durante a síntese hidrotérmica para a deposição da camada de zeólita no suporte cerâmico.

Observa-se na Figura 5.12 a presença de picos que correspondem à zeólita ZSM-5, identificados por meio de comparação com os padrões disponíveis na literatura (TREACY; HIGGINS, 2001). Verificou-se também a presença de material amorfo, provavelmente

proveniente de sílica coloidal que não reagiu durante o tratamento hidrotérmico de obtenção da zeólita.

As micrografias da superfície interna, com ampliação de 5000x, e da seção transversal, com ampliação de 50x, das membranas de zeólitas suportadas MZCCA01 e MZCCA401 são apresentadas na Figura 5.13.

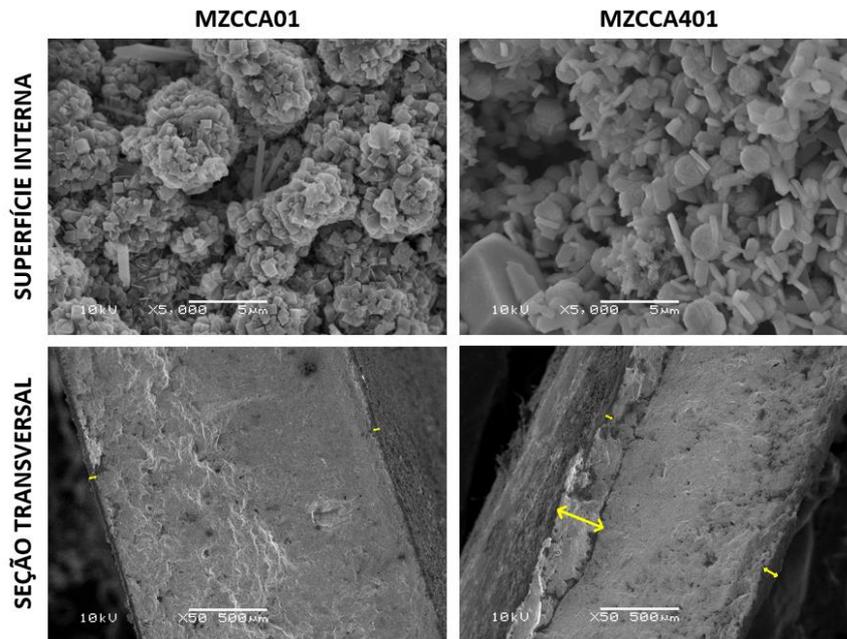


Figura 5.13 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície interna com ampliação de 5000x e da seção transversal com ampliação de 50x das membranas MZCCA01 e MZCCA401. A seta amarela delimita a espessura da camada zeolítica.

As micrografias mostram que a camada de zeólita foi sintetizada com sucesso, formando um revestimento contínuo e firmemente aderido ao suporte. As micrografias da seção transversal mostram que a camada de zeólita da membrana MZCCA01 apresenta uma espessura uniforme de 25 μm. A camada zeolítica da membrana MZCCA401 apresenta uma espessura menor e menos uniforme com espessura de até 15 μm.

## 5.6 Experimentos de permeação de gases

As membranas MZCCA01, MZCCA401, MZCCA02 e MZCCA402 foram avaliadas quanto à permeação aos gases hélio (2,89 Å), gás carbônico (3,30 Å) e nitrogênio (3,64 Å), os valores de permeância obtidos são apresentados na Figura 5.14.

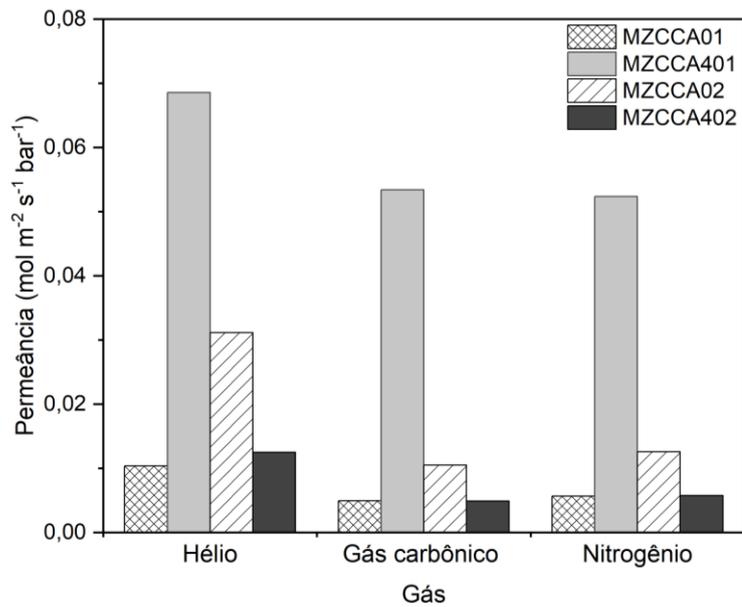


Figura 5.14 - Permeâncias dos gases He, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas membranas MZCCA01, MZCCA401 MZCCA02 e MZCCA402.

Observou-se que independentemente da composição e da temperatura a permeância aos gases diminui na seguinte ordem He > N<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub>. O menor fluxo ao CO<sub>2</sub> pode ser resultante da sua interação com a camada de zeólita, o que é corroborado por resultados demonstrados por Dunne et al. (1996) e Pérez-page et al. (2016), os quais verificaram que em zeólitas ZSM-5 na forma sódica a adsorção segue a seguinte ordem CO<sub>2</sub> > He > N<sub>2</sub>.

A membrana de MZCCA401 apresentou a maior permeância, pois trata-se do suporte com a maior porosidade. Além disso, observou-se que com o aumento da temperatura de sinterização do suporte diminuiu a permeância, esse resultado foi observado apenas para as membranas MZCCA401 e MZCCA402. Provavelmente na membrana de MZCCA01 deve ter ocorrido a intrusão do filme zeolítico no suporte, levando a uma estrutura mais compactada e menos permeável. Um resultado semelhante foi observado no trabalho de Schneider (2019), para uma membrana de zeólita ZSM-5 sintetizada em um suporte de alumina sinterizado a 1450 °C.

A seletividade ideal das membranas aos pares de gases CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, He/CO<sub>2</sub> e He/N<sub>2</sub> é apresentada na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Seletividade ideal das membranas aos pares de gases CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, He/CO<sub>2</sub> e He/N<sub>2</sub>.

Membrana	Seletividade ideal		
	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	He/CO <sub>2</sub>	He/N <sub>2</sub>
MZCCA01	0,9	2,1	1,8
MZCCA401	1,0	1,7	1,7
MZCCA02	0,8	3,0	2,5
MZCCA402	0,9	2,5	2,2

Verificou-se que a seletividade ideal diminui na seguinte ordem  $\text{He}/\text{CO}_2 > \text{He}/\text{N}_2 > \text{N}_2/\text{CO}_2$ . Os valores obtidos foram baixos conforme o esperado, pois, os gases em questão apresentam diâmetro cinético menor que o diâmetro teórico de poro para a membrana de ZSM-5 (5,5 Å), sendo que nesta condição, não existe diferença na mobilidade ou peneiramento molecular (GAVALAS, 2006).

A seletividade das membranas aumentou conforme aumentou a temperatura de sinterização do suporte utilizado, de 1200 °C para 1400 °C. Os suportes sinterizados a 1400 °C apresentaram uma superfície interna mais lisa e a camada interna menos porosa, o que favorece a obtenção de uma camada de zeólita de maior qualidade e impede a intrusão de material zeolítico nos poros do suporte.

Os resultados referentes à permeância e à seletividade obtidos neste trabalho foram considerados compatíveis com aqueles apresentados na literatura (CORONAS; FALCONER; NOBLE, 1997; HEDLUND et al., 2003; SCHNEIDER et al., 2021; YAN; DAVIS; GAVALAS, 1995). Os valores de permeância obtidos para a membrana MZCCA402 são iguais a  $12,5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $57,7 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  e  $49,0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  para He,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , respectivamente.

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles obtidos por Schneider (2019) e Yan, Davis e Gavalas (1995) verifica-se que foram obtidos melhores resultados de permeância. Por exemplo, no trabalho de Schneider (2019) foram obtidos valores de permeância próximos a  $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $4,3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  e  $5,3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  para os gases He,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , respectivamente. No trabalho de Yan, Davis e Gavalas (1995) as membranas de zeólitas ZSM-5 foram sintetizadas sob suportes planos de alumina, sendo que os valores de permeância foram  $30,0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $87,7 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  e  $31,6 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  para os gases He,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , respectivamente.

## CONCLUSÕES

As características da alumina e da cinza da casca de arroz (CCA), foram determinadas. Esses materiais apresentaram uma distribuição de partículas pouco heterogênea e amostras representativas. Verificou-se que a alumina apresentou um grau de pureza elevado (> 99 %), cristalinidade e morfologia esférica, já a CCA apresenta como principal componente a sílica (> 93 %), transforma-se em um material cristalino quando calcinado e não possui uma estrutura definida. Ambos os materiais apresentam valores de densidade próximos aos encontrados na literatura para seus componentes principais, sendo observado uma perda de massa baixa quando calcinados até 1000 °C, correspondentes a 2,42 % para a alumina e 3,7 % para a CCA.

Neste trabalho foi possível a preparação e caracterização das membranas cerâmicas planas e tubulares de baixo custo, sem o uso de aditivos, através das técnicas de prensagem a seco e *centrifugal casting*. Foram obtidas membranas com elevado teor de CCA que apresentaram um desempenho satisfatório quando comparadas com as membranas contendo apenas alumina comercial. Nas membranas planas simétricas, verificou-se que a espessura, a retração, a rugosidade e a porosidade aparente são diretamente proporcionais ao aumento do teor de CCA, enquanto a tensão de ruptura apresenta uma relação inversa. Sendo que a porosidade aparente e a tensão de ruptura alcançam valores de máximo (55,5 %) e mínimo (10,8 MPa) constantes.

A obtenção de membranas tubulares assimétricas livre de defeitos foi possível até um teor máximo de CCA igual a 60 %. Essas membranas apresentaram uma superfície interna mais lisa em relação à superfície externa, que propiciou a obtenção de um filme zeolítico contínuo e firmemente aderido ao suporte. Ainda nas membranas cerâmicas, a presença de uma camada menos porosa próximo a superfície interna e aumento da espessura causado pelo aumento do teor de CCA, resultou no aumento da tensão de ruptura e um desempenho mecânico superior em relação ao obtido nas membranas planas, tendo sido alcançado um valor máximo igual a 17,5 MPa para a membrana que continha 40 % de CCA.

Foi estudada também a influência pH da suspensão e da temperatura de sinterização do corpo cerâmico nas características estruturais, na permeância hidráulica e na retenção de Dextrana 500 kDa das membranas. Tendo sido verificado que a composição, o pH da suspensão e a temperatura de sinterização influenciam nas características da microestrutura e no desempenho hidráulico, mecânico e de separação. Verificou-se que o uso de suspensões com pHs ácido favoreceu a formação de membranas com uma espessura menor, que apresentaram um desempenho mecânico inferior quando comparado ao desempenho das membranas preparadas a partir de suspensões com pHs básico. Quanto a temperatura de sinterização,

verificou-se que o seu aumento resultou no aumento da retração, da tensão de ruptura e da retenção e na diminuição da espessura, da porosidade aparente e permeância hidráulica.

As membranas de zeólita ZSM-5 foram sintetizadas nos suportes planos e tubulares por síntese hidrotérmica secundária sem uso de agentes orgânicos direcionadores de estrutura, tendo sido observado que apenas um ciclo de síntese foi suficiente para obtenção de filme zeolítico contínuo e homogêneo. Verificou-se que independentemente da composição da membrana e da temperatura em que foi sinterizada a permeância é maior para o gás hélio e menor para o gás carbônico.

Para futuros trabalhos, sugere-se a realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas preparadas a partir de suspensões com diferentes pHs e das membranas sinterizadas a 1400 °C, a fim de avaliar a sua morfologia e estabelecer uma comparação com a morfologia das membranas preparadas a partir de suspensões com pHs natural e das membranas sinterizadas a 1200 °C, apresentadas neste trabalho. Sugere-se também a aplicação das membranas zeolíticas ZSM-5, como membranas catalíticas, promovendo simultaneamente a reação e separação em sistemas interesse.

## REFERÊNCIAS

ABAIDE, E. R. et al. Reasons for processing of rice coproducts: reality and expectations. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 240–256, jan. 2019.

ABDULHAMID ALFTESSI, S. et al. Hydrophobic silica sand ceramic hollow fiber membrane for desalination via direct contact membrane distillation. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 12, p. 9609–9621, dez. 2022.

AIMEN ISA, M.; LENG CHEW, T.; FONG YEONG, Y. Studies on different support seeding conditions applied in the formation of NaY zeolite membrane. **Materials Today: Proceedings**, v. 19, p. 1514–1523, 2019.

AKHTAR, F.; REHMAN, Y.; BERGSTRÖM, L. A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength. **Powder Technology**, v. 201, n. 3, p. 253–257, ago. 2010.

ALFREDO, V. O. et al. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **LWT**, v. 42, n. 1, p. 168–173, 2009.

ALGIERI, C.; DRIOLI, E. Zeolite membranes: synthesis and applications. **Separation and Purification Technology**, v. 278, p. 119295, jan. 2022.

ANDERSSON, C. Factors affecting MFI membrane quality. Doctoral Thesis. **Lulea University of Technology, Sweden**, 2007.

AYRAL, A. et al. Microporous silica membrane: basic principles and recent advances. **Membrane Science and Technology**, 2008.

BAKAR, R. A.; YAHYA, R.; GAN, S. N. Production of high purity amorphous silica from rice husk. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 189–195, 2016.

BAKER, R. W. RICHARD W. Membrane technology and applications. **John Wiley & Sons**, 2012.

BASILE, A. ANGELO B.; GALLUCCI, FAUSTO. Membranes for membrane reactors: preparation, optimization, and selection. **Wiley**, 2011.

BERTOTTO, R. C. T. et al. Influence of sintering temperature on the development of alumina membrane shaped by centrifugal casting for gas separation. **Ceramica**, v. 65, p. 99–103, 1 jan. 2019.

BERTOTTO, R. D. C. T. Membranas tubulares à base de alumina preparadas por centrifugal casting. Tese de Doutorado. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre**, 2019.

BIDEGARAY, A. I. et al. To be purple or not to be purple? How different production parameters influence colour and redox in manganese containing glass. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 27, p. 101975, out. 2019.

BIRON, D. DA S.; DOS SANTOS, V.; ZENI, M. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering Series Editor: ceramic Membranes Applied in Separation Processes. **Springer**, 2018.

BISSETT, H.; ZAH, J.; KRIEG, H. M. Manufacture and optimization of tubular ceramic membrane supports. **Powder Technology**, v. 181, n. 1, p. 57–66, jan. 2008.

BOCCACCINI, A. R.; TRUSTY, P. A. In situ characterization of the shrinkage behavior of ceramic powder compacts during sintering by using heating microscopy. **Materials Characterization**, v. 41, n. 4, p. 109–121, out. 1998.

BOCH, PHILIPPE.; NIEPCE, J.-CLAUDE. Ceramic materials: processes, properties, and applications. **ISTE**, 2007.

BOUZERARA, F. et al. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1663–1671, 2006.

CASADO COTERILLO, C.; MARÍA URTIAGA MENDIA, A.; ORTIZ URIBE, I. Pervaporation and gas separation using microporous membranes. **Membrane Science and Technology**, 2008.

CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H. D. Investigation of thermal decomposition of rice husk. **Thermochimica Acta**, v. 94, p. 267–275. 1985.

CORONAS, J.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Characterization and permeation properties of ZSM-5 tubular membranes. **AIChE Journal**, v. 43, n. 7, p. 1797–1812, jul. 1997.

CZÁRÁN, E. Introduction to zeolite science and practice. **Reaction Kinetics & Catalysis Letters**, v. 45, n. 1, p. 161–163, set. 1991.

DARAMOLA, M. O.; ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V. Potential applications of zeolite membranes in reaction coupling separation processes. **Materials**, v. 5, n. 11, p. 2101–2136, 2012.

DE LA ROCHA, M. R. et al. Preparation of alumina based tubular asymmetric membranes incorporated with coal fly ash by centrifugal casting. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 4187–4196, fev. 2021.

DONG, Y. et al. Phase evolution and sintering characteristics of porous mullite ceramics produced from the flyash-Al(OH)<sub>3</sub> coating powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1–2, p. 651–657, jul. 2008.

DUNNE, J. A. et al. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on Silicalite. **Langmuir**, v. 12, n. 24, p. 5888–5895, 1 jan. 1996.

FARD, A. K. et al. Inorganic membranes: preparation and application for water treatment and desalination. **Materials**, v. 11, p. 74, jan. 2018.

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, fev. 2016.

FONG, Y. Y. et al. Development of functionalized zeolite membrane and its potential role as reactor combined separator for para-xylene production from xylene isomers. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 172–193, maio 2008.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: a judicious recycling of the colloidal agricultural waste. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 39–47, nov. 2009.

FRANCIS, L. F. Powder Processes. In *Materials Processing*. **Academic Press**, p. 343–414. 2016.

GALLUCCI, F.; BASILE, A.; HAI, F. I. Introduction - A Review of Membrane Reactors. In: *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection*. **Wiley**, p. 1–61, 2011.

GAVALAS, G. R. Zeolite membranes for gas and liquid separations. In: *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Chichester, UK: **John Wiley & Sons, Ltd**, 2006. p. 307–336.

GHOUIL, B. et al. Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications. **Materials Characterization**, v. 103, p. 18–27, 2015.

GITIS, V.; ROTHENBERG, G. Ceramic membranes: new opportunities and practical applications. **Wiley-VCH**, 2016.

GOH, P. S. et al. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies. **Desalination**, v. 425, p. 130–155, jan. 2018.

GORGOJO, P.; DE LA IGLESIA, Ó.; CORONAS, J. Preparation and characterization of zeolite membranes. **Membrane Science and Technology**, v. 13, n. 07, p. 135–175, 2008.

HARABI, A.; BOUZERARA, F. Fabrication of tubular membrane supports from low price raw materials, using both centrifugal casting and/or extrusion methods. In: *Expanding issues in Desalination*. **In Tech**, 2011.

HEDLUND, J. et al. A masking technique for high quality MFI membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 222, n. 1–2, p. 163–179, 2003.

HUBADILLAH, S. K. et al. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10498–10509, jun. 2018.

HUISMAN, W.; GRAULE, T.; GAUCKLER, L. J. Alumina of High Reliability by Centrifugal Casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, p. 811–821, 1995.

KAGEYAMA, N. et al. Synthesis and characterization of a silica-alumina composite membrane and its application in a membrane reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 195, p. 437–445, abr. 2018.

- KAMOUN, N.; JAMOSSI, F.; RODRÍGUEZ, M. A. The preparation of meso-porous membranes from Tunisian clay. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 59, n. 1, p. 25–30, jan. 2020.
- KIM, K. H. et al. Centrifugal casting of alumina tube for membrane application. **Journal of Membrane Science**, v. 199, p. 69-74, set. 2001.
- KORDATOS, K. et al. Utilization of amorphous rice husk ash for the synthesis of ZSM-5 zeolite under low temperature. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 15, n. 4, p. 571–580, out. 2013.
- KOSINOV, N. et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**. v. 499, p. 65-79, fev. 2016.
- LAKSHMI SANDHYA RANI, S.; VINOTH KUMAR, R. Fabrication and characterization of ceramic membranes derived from inexpensive raw material fuller's earth clay. **Materials Science and Engineering: B**, v. 284, p. 115877, out. 2022.
- LI, C. et al. Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review. **Water Research**, v. 175, p. 115674, maio 2020.
- LI, K. Ceramic membranes for separation and reaction. **Wiley**, 2007.
- LI, N. N. et al. Advanced membrane technology and applications. **Wiley**, 2008.
- LUQUE, S.; GÓMEZ, D.; ÁLVAREZ, J. R. Industrial applications of porous ceramic membranes (pressure-driven processes). **Membrane Science and Technology**, 2008.
- MALIK, N.; BULASARA, V. K.; BASU, S. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 6889–6898, abr. 2020.
- MANJULA, S. et al. A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 121–127, jun. 2005.
- MARTÍN-RUIZ, M. M. et al. High surface area  $\alpha$ -alumina preparation by using urban waste. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2111–2117, ago. 2009.
- MASMOUDI, S. et al. Elaboration and properties of new ceramic microfiltration membranes from natural and synthesised apatite. **Desalination**, v. 190, n. 1–3, p. 89–103, abr. 2006.
- MERTINS, F. H. B.; KRUIDHOF, H.; BOUWMEESTER, H. J. M. Centrifugal casting of tubular perovskite membranes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 11, p. 3003–3007, nov. 2005.
- MESTRE, S. et al. Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 12, p. 3392–3407, set. 2019.
- MOAYEDI, H. et al. Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, nov. 2019.

MONASH, P.; PUGAZHENTHI, G.; SARAVANAN, P. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 29, n. 5, p. 357–383, out. 2013.

NEHDI, M.; DUQUETTE, J.; EL DAMATTY, A. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 8, p. 1203–1210, ago. 2003.

NEVES, T. M. et al. Alumina supports produced by dry-pressing and sintering at different temperatures for developing carbon molecular sieve membranes. **Ceramics International**, v. 47, n. 22, p. 32226–32236, 15 nov. 2021.

NUNES, S. P. (SUZANA P.; PEINEMANN, K. V. KLAUS-V. Membrane technology in the chemical industry. **Wiley-VCH**, 2006.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. **CRC Press**, 2015.

PÉREZ-PAGE, M. et al. Gas adsorption properties of ZSM-5 zeolites heated to extreme temperatures. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15423–15431, nov. 2016.

PRASAD, K. S. K.; MURALI, M. S.; MUKUNDA, P. G. Analysis of fluid flow in centrifugal casting. **Signal, Image and Video Processing**, v. 4, n. 1, p. 103–110, fev. 2010.

RAHAMAN, N. M. Ceramic fabrication processes an introductory overview. **CRC Press**, 2003.

REED, J. S.; REED, J. S. Principles of ceramics processing. **Wiley**, 1995.

RODRIGUES LA ROCHA, M. DE; KHODAKOV, A.; LOUIS, B. Preparation of tubular alumina-based membranes incorporated with coal fly ash and application as support to zsm-5 membranes jury president. Doctoral Thesis, **Université de Lille and Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2021.

SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. An overview of membrane science and technology. In: **Nanomaterial and Polymer Membranes**., 2016. p. 1–23.

SCHNEIDER, H. Preparação de membranas de zeólita ZSM-5 suportadas em  $\alpha$ -alumina por tratamento hidrotérmico secundário. Dissertação de mestrado, **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2019.

SCHNEIDER, H. et al. Template-free ZSM-5 membrane preparation on alumina support by secondary hydrothermal synthesis. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, 1 jan. 2021.

SI, D. et al. Formation process and pervaporation of high aluminum ZSM-5 zeolite membrane with fluoride-containing and organic template-free gel. **Separation and Purification Technology**, v. 257, p. 117963, 2021.

SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, mar. 2015.

STEENKAMP, G. C. et al. Centrifugal casting of ceramic membrane tubes and the coating with chitosan. **Separation and Purification Technology**. v. 25, p. 407–413, Out. 2001.

STRATHMANN, H. Membrane separation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 9, n. 1–2, p. 121–189, 1981.

## Apêndice A

Neste apêndice são apresentados os resultados dos experimentos de desempenho hidráulico das membranas cerâmicas tubulares. Nas Figuras A1, A2 e A3 são apresentados os resultados de fluxo em relação à pressão transmembrana aplicada nas membranas contendo diferentes teores de cinza da casca de arroz, preparadas a partir de suspensões com diferentes pHs, e sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C, respectivamente. Nas Tabelas A1, A2 e A3 estão resumidos os valores dos coeficientes angular e linear das retas ajustadas aos dados experimentais, sendo que o coeficiente angular corresponde ao valor de permeância hidráulica na membrana.

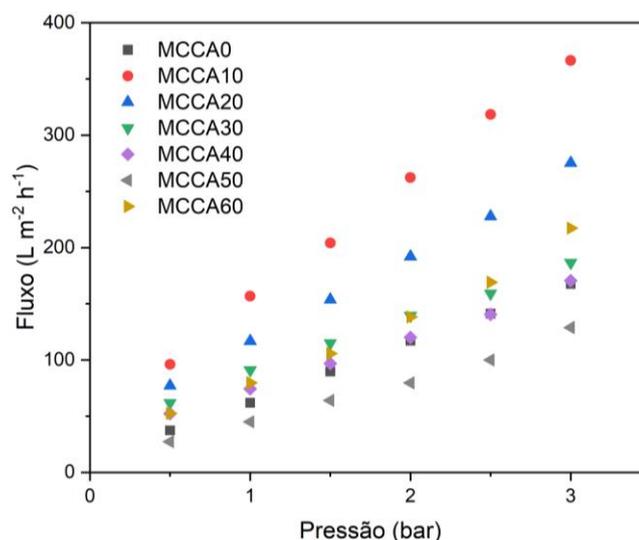


Figura A 1 - Relação entre o fluxo e a pressão transmembrana para as membranas com diferentes concentrações de cinza da casca de arroz.

Tabela A 1 - Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente ( $R^2$ ) da equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo e a pressão transmembrana.

Membrana	Coeficiente angular	Coeficiente linear	$R^2$
MCCA0	52,36	10,81	1,00
MCCA10	108,30	44,50	1,00
MCCA20	77,81	37,61	1,00
MCCA30	48,71	40,24	1,00
MCCA40	46,51	27,72	1,00
MCCA50	39,37	5,20	0,99
MCCA60	64,30	14,59	0,99

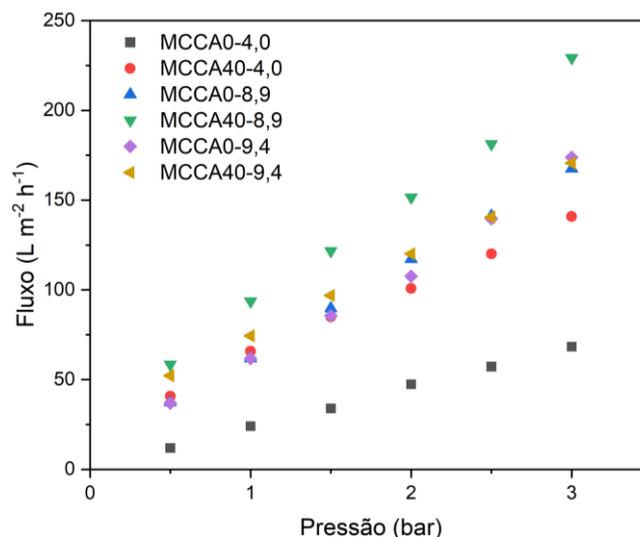


Figura A 2 - Relação entre o fluxo e a pressão transmembrana para as membranas MCCA0 e MCCA40 preparadas a partir de suspensões com pH iguais a 4,0, 8,9 e 9,4.

Tabela A 2 - Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente ( $R^2$ ) da equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo e a pressão transmembrana.

Membrana	Coeficiente angular	Coeficiente linear	$R^2$
MCCA0-4,0	22,60	0,96	1,00
MCCA40-4,0	38,78	24,35	1,00
MCCA0-8,9	52,36	10,81	1,00
MCCA0-9,4	53,70	6,90	0,99
MCCA40-8,9	65,55	24,56	0,99
MCCA40-9,4	46,51	27,72	1,00

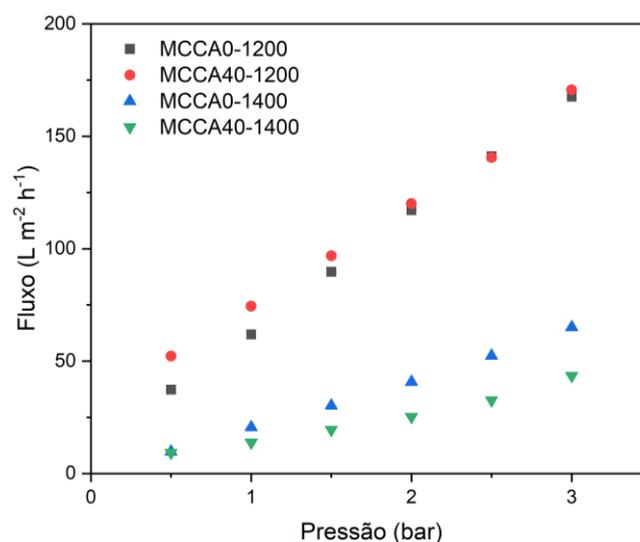


Figura A 3 - Relação entre o fluxo e a pressão transmembrana para as membranas MCCA0 e MCCA40 sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C.

Tabela A 3 - Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente ( $R^2$ ) da equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo e a pressão transmembrana.

Membrana	Coeficiente angular	Coeficiente linear	$R^2$
MCCA0-1200	52,36	10,81	1,00
MCCA40-1200	46,51	27,72	1,00
MCCA0-1400	21,87	-1,80	1,00
MCCA40-1400	13,32	0,67	0,98

## Apêndice B

Neste apêndice são apresentados os resultados dos experimentos de permeação de gases das membranas de zeólita ZSM-5 sintetizadas nos suportes cerâmicas tubulares de alumina pura (MZCCA0) e contendo 40 % de cinza da casca de arroz (MZCCA40). Nas Figuras B1, B2, B3 e B4 são apresentados os resultados de fluxo molar para os gases He, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em relação à pressão transmembrana. Nas Tabelas B1, B2, B3 e B4 estão resumidos os valores dos coeficientes angular e linear das retas ajustadas aos dados experimentais, sendo que o coeficiente angular corresponde ao valor de permeância do gás na membrana.

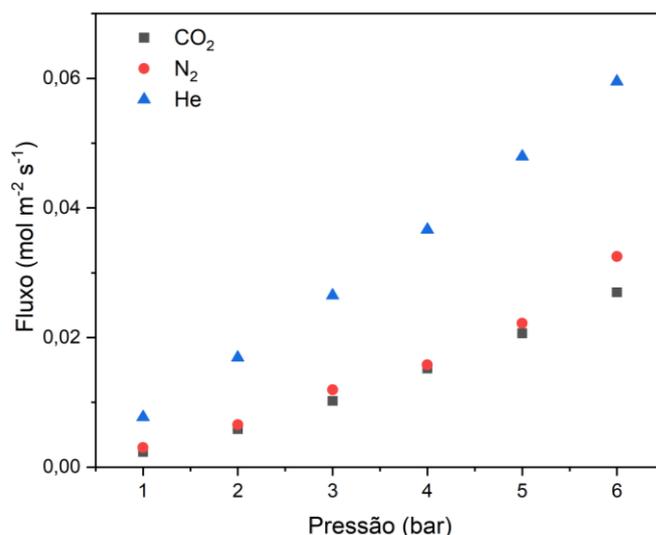


Figura B 1 - Relação entre o fluxo molar dos gases He, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e a pressão transmembrana para a membrana MZCCA01.

Tabela B 1 - Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente (R<sup>2</sup>) da equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e a pressão transmembrana na membrana MZCCA01.

Gás	Coeficiente angular	Coeficiente Linear	R <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub>	0,0049	-0,0037	0,99
N <sub>2</sub>	0,0057	-0,0037	0,96
He	0,0104	-0,0037	1,00

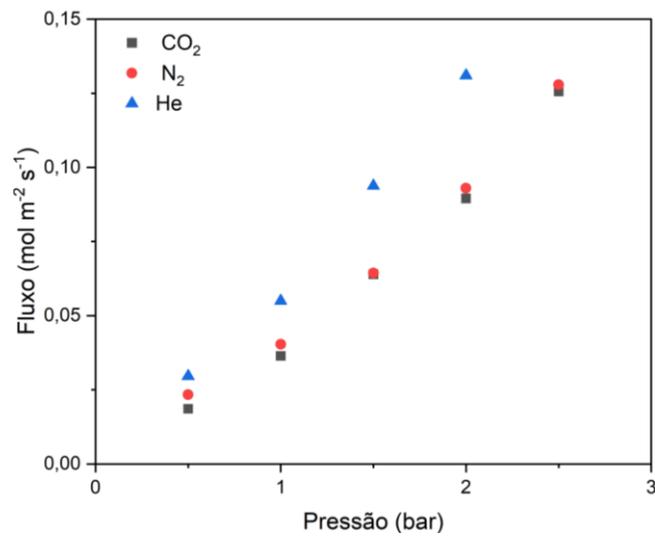


Figura B 2 - Relação entre o fluxo molar dos gases He, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e a pressão transmembrana para a membrana MZCCA401.

Tabela B 2 - Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente (R<sup>2</sup>) da equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e a pressão transmembrana na membrana MZCCA401.

Gás	Coeficiente angular	Coeficiente Linear	R <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub>	0,0534	-0,0133	0,99
N <sub>2</sub>	0,0524	-0,0088	0,98
He	0,0686	-0,0083	0,99

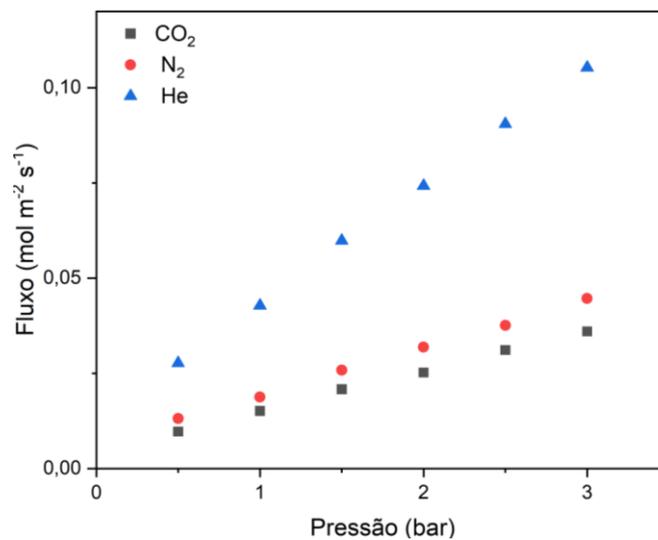


Figura B 3 - Relação entre o fluxo molar dos gases He, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e a pressão transmembrana para a membrana MZCCA02.

Tabela B 3 - Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente ( $R^2$ ) da equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He,  $CO_2$  e  $N_2$  e a pressão transmembrana na membrana MZCCA02.

Gás	Coeficiente angular	Coeficiente Linear	R2
$CO_2$	0,0105	0,0046	1,00
$N_2$	0,0126	0,0066	1,00
He	0,0312	0,0122	1,00

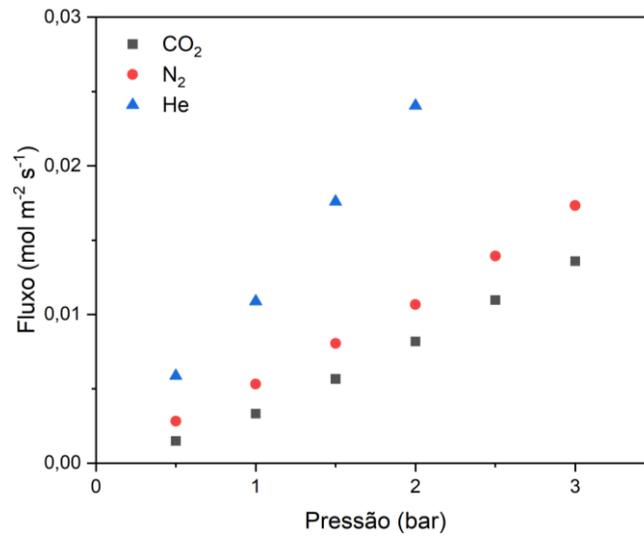


Figura B 4 - Relação entre o fluxo molar dos gases He,  $CO_2$  e  $N_2$  e a pressão transmembrana para a membrana MZCCA402.

Tabela B 4 - Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente ( $R^2$ ) para de determinação para a relação entre o fluxo molar dos gases He,  $CO_2$  e  $N_2$  e a pressão transmembrana na membrana MZCCA402.

Gás	Coeficiente angular	Coeficiente Linear	R2
$CO_2$	0,0049	-0,0014	1,00
$N_2$	0,0058	-0,0004	1,00
He	0,0125	-0,0010	1,00

## **Apêndice C**

Neste apêndice são apresentadas as imagens de perfilometria ótica das membranas cerâmicas tubulares. Nas Figuras C1, C2 e C3 são apresentados os resultados das membranas contendo diferentes teores de cinza da casca de arroz, preparadas a partir de suspensões com diferentes pHs, e sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C, respectivamente

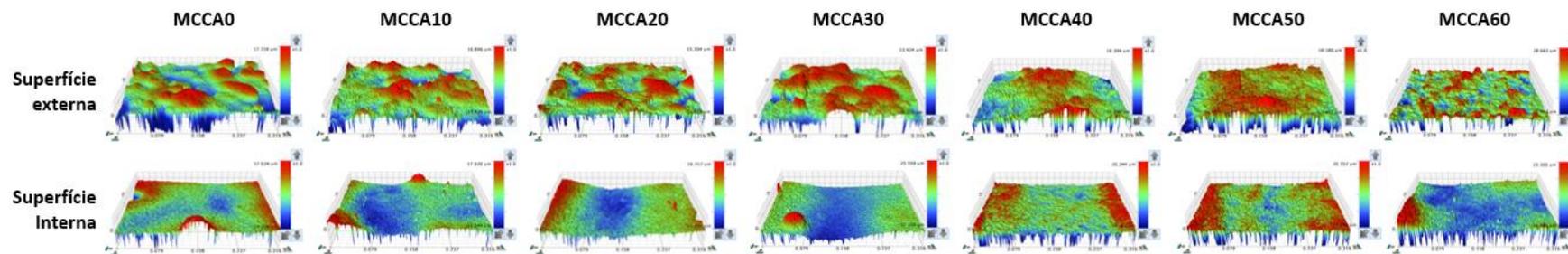


Figura C 1 - Rugosidade da superfície externa e interna das membranas preparadas com diferentes concentrações de cinza da casca de arroz.

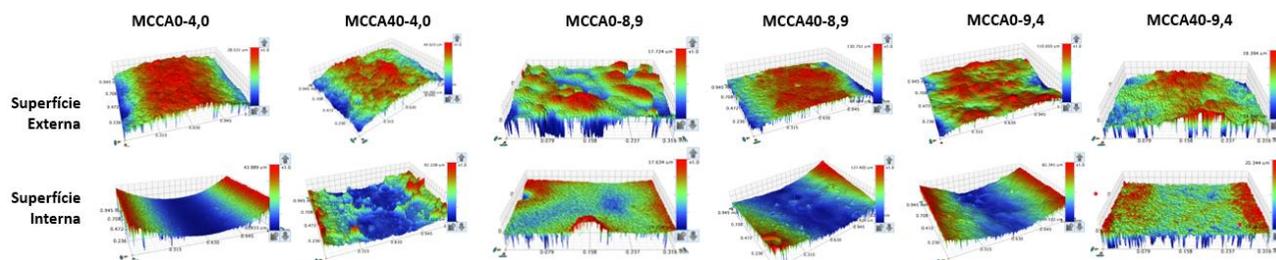


Figura C 2 - Rugosidade da superfície externa e interna das membranas MCCA0 e MCCA40 preparadas a partir de suspensões com pH iguais a 4,0, 8,9 e 9,4.

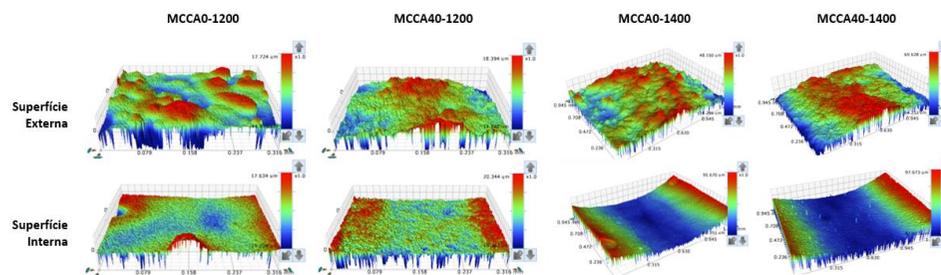


Figura C 3 - Rugosidade da superfície externa e interna das membranas MCCA0 e MCCA40 sinterizadas a 1200 °C e 1400 °C.