

# REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:  
Investigación, desarrollo y práctica.

## MEMBRANAS CERÂMICAS DE ULTRA E MICROFILTRAÇÃO DESENVOLVIDAS POR PENSAGEM ISOSTÁTICA PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

\*Roberta Delcolle<sup>1</sup>  
Marcelino Luiz Gimenes<sup>1</sup>  
Carlos Alberto Fortulan<sup>2</sup>  
Nehemias Curvelo Pereira<sup>1</sup>  
Silvio Miguel Parmegiani Marcucci<sup>1</sup>

MICRO AND ULTRAFILTRATION CERAMIC MEMBRANE  
DEVELOPED BY ISOSTATIC PRESSING FOR  
TREATMENT OF THE EFFLUENT FROM BIODIESEL  
PRODUCTION

Recibido el 9 de enero de 2017; Aceptado el 10 de julio de 2017

### Abstract

*This paper describes the manufacture of ceramics membranes by isostatic pressing, in order to verify its applicability in the treatment of effluent from biodiesel production. The membranes were characterized regarding its structure and morphology by scanning electron microscopy, porosimetry by mercury intrusion and determination of porosity and density. Four ceramic membranes of different morphologies were tested in an experimental module and parameters such as; transmembrane pressure and flow were used to evaluate the dynamic fluid performance of the membranes in the process. To evaluate the efficiency of the membranes, concerning quality of the treated effluent, color analyzes were performed, turbidity, COD and pH. The effluent was also characterized for comparison of results. Of the tested membranes, which demonstrated better efficiency with respect to the quality of the obtained permeate was the composite asymmetric membrane (alumina-zirconia membrane), sintered at 1500 °C. Thus, this membrane was retested at two different pressures in order to identify an improvement in performance. It was observed that 3 bar the membrane showed better flow and improved retention of color and COD and decreased turbidity of the permeate. Analysis of oils and greases and gas chromatography were also carried out and indicated high concentration of fatty matter present in the permeate. Therefore, this membrane was not fully effective, requiring additional methods or pre-treatment of the effluent so that after treatment is in accordance with environmental legislation and may be discarded.*

**Key Words:** Biodiesel, ceramic membranes, isostatic pressing, ultrafiltration, wastewater treatment.

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, State University of Maringá, Brasil

<sup>2</sup> Mechanical Engineering Department, São Carlos Engineering School, University of São Paulo, Brasil

\*Autor corresponsal: Chemical Engineering Department, State University of Maringá, Bloco D90, Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, 87020-900. Brasil. Email: [robertadelcolle@gmail.com](mailto:robertadelcolle@gmail.com)

## Resumo

Este trabalho descreve a manufatura de membranas cerâmicas, através da prensagem isostática, a fim de verificar sua aplicabilidade no tratamento de efluentes da produção de biodiesel. As membranas cerâmicas foram caracterizadas quanto à sua estrutura e morfologia através de microscopia eletrônica de varredura, porosimetria por intrusão de mercúrio e determinação de porosidade e densidade aparente. Quatro membranas cerâmicas de diferentes morfologias foram testadas em um módulo experimental e parâmetros como, fluxo transmembrana e pressão foram usados para avaliar o desempenho fluidodinâmico das membranas no processo. Para avaliar a eficiência das membranas, quanto à qualidade do efluente tratado, foram realizadas análises de cor, turbidez, DQO e pH. O efluente também foi caracterizado para comparação dos resultados. Das membranas testadas, a que apresentou melhor eficiência com relação à qualidade do permeado obtido foi a membrana assimétrica composta (membrana alumina-zircônia), sinterizada a 1500 °C. Assim, essa membrana foi novamente testada em duas pressões diferentes, visando identificar uma melhora no seu desempenho. Observou-se que a 3 bar a membrana apresentou melhores fluxos transmembrana e melhora na retenção de cor e DQO e diminuição da turbidez do permeado. Análises de concentração de óleos e graxas e cromatografia gasosa também foram realizadas e indicaram alta concentração de matéria graxa presente no permeado. Portanto, essa membrana não se mostrou eficiente com relação à retenção de cor e turbidez, mas insuficiente quanto a retenção de material orgânico necessitando de métodos complementares ou de um pré-tratamento do efluente para que esteja de acordo com a legislação ambiental para ser descartado.

**Palavras-chave:** Biodiesel, membranas cerâmicas, prensagem isostática, ultrafiltração, tratamento de efluentes.

---

## Introdução

A partir do início dos anos 70, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva, em adição aos processos tradicionais de separação como, destilação, filtração, absorção, troca iônica dentre outros. Essas membranas surgiram na tentativa de se imitar membranas naturais, principalmente devido às suas características de seletividade e permeabilidade (Habert *et al.*, 2006). Para tanto, houve a necessidade de se observar e compreender os fenômenos de transporte de massa e desenvolver técnicas de preparo de membranas sintéticas. A escolha do processo de manufatura é um dos principais fatores para a preparação de membranas, pois este determina a aplicação, o formato, o nível de produção e o custo da membrana desejada. Outro fator importante é a seleção dos aditivos para formação de poros na estrutura da membrana, substâncias que se decompõem durante a queima. Tais aditivos possibilitam a formação de uma estrutura com tamanho e volume de poros (abertos e fechados) específicos, os quais influenciam respectivamente, a porosidade, seletividade e permeabilidade da membrana (Del Colle, Fortulan, Fontes, 2009). Dentre estas, a seletividade é a propriedade que define a aplicação da membrana em determinados processos de separação.

Assim, desenvolver um método de manufatura que possibilite o controle de porosidade e tamanho de poros da membrana, bem como a obtenção de uma camada seletiva na sua estrutura é de grande interesse para a indústria na qual a tecnologia de membranas tem sido aplicada como

técnica de separação. Dentre os processos existentes para preparação/obtenção de membranas podem ser citadas: sol-gel, extrusão, colagem e inversão de fase. Entretanto, a prensagem isostática não tem sido considerada em pesquisas recentes como método de fabricação de membranas cerâmicas, por isso e por apresentar diversas vantagens (qualidade e uniformidade do produto, economia de material e possibilidade de produzir multicamadas), esse método foi escolhido para manufatura das membranas apresentadas neste trabalho.

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser empregados em diferentes aplicações em setores variados da indústria. Nas últimas décadas, essa tecnologia tem se expandido no que se refere ao tratamento de águas para reuso ou lançamento devido às diversas vantagens que apresenta, tais como: menor custo de energia (processos atérmicos – durante a separação não há necessidade de mudança de fase do fluido), não utiliza componentes químicos (como coagulação/floculação), alta seletividade, facilidade de manuseio, não necessita de grandes espaços para instalação (sistemas modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos, operando com módulos de mesma dimensão dos usados industrialmente).

Além disso, as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais também se tornaram mais rígidas (necessidade do efluente a ser descartado apresentar parâmetros físico-químicos padronizados, por eliminar a presença ou diminuir a concentração de certas impurezas), contribuindo para o crescente emprego da tecnologia. Nesse respeito, os processos de separação por membranas têm sido amplamente aplicados, como por exemplo, na recuperação do efluente gerado em indústrias têxteis e alimentícias e na recuperação de águas de abastecimento (Lu *et al.*, 2010; Stoller *et al.*, 2016; Qu *et al.*, 2013).

A indústria dos biocombustíveis recentemente vem sendo foco de diversos estudos, principalmente com relação à purificação do biodiesel e tratamento de seu efluente (Dias *et al.*, 2014; Veljković *et al.*, 2014). Isso se deve ao aumento progressivo da produção de biodiesel em plantas industriais, que utilizam o processo convencional de produção (transesterificação alcalina via rota metílica ou etílica). Ao final do processo de produção, o biodiesel é separado da glicerina residual (por decantação) e submetido a um processo de purificação através de lavagem com água, visando à remoção de impurezas, seguida por filtração e secagem do biodiesel. A lavagem pode ser realizada em várias etapas, dependendo da quantidade de impurezas no biodiesel. Assim, as águas de lavagem obtidas da etapa de purificação, que contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, ácidos graxos, glicerina, álcoois (metanol ou etanol) e outros contaminantes, geram um grande volume de efluente com alto grau poluidor. Já que a cada 100 L de biodiesel produzido são gerados, em média, 20 L de efluente podendo chegar até 300 L; dependendo do método de lavagem aplicado, tornando necessário seu tratamento antes de seu despejo em corpos receptores.

Para tanto, alguns autores têm utilizado diferentes métodos para o tratamento do efluente da produção do biodiesel: flotação/coagulação, processos eletroquímicos, biológicos (reatores anaeróbios) e filtração (Kumjadpai *et al.*, 2011; Veljković *et al.*, 2014; Daud *et al.*, 2015). Dentre estes, a filtração por membranas tem sido pouco investigada, já que o método tem se aplicado mais à purificação do biodiesel e da glicerina (Gomes *et al.*, 2013; Atadashi *et al.*, 2011).

Dentro desse contexto, este trabalho visa o estudo da utilização da tecnologia de membranas cerâmicas, desenvolvidas e manufaturadas por método diferenciado, para o tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel.

### Metodologia

Neste trabalho, membranas cerâmicas tubulares de ultra/microfiltração foram desenvolvidas e manufaturadas, de acordo com a técnica utilizada por Del Colle, Fortulan e Fontes (2011), a fim de estudar seu desempenho no tratamento do efluente oriundo do processo de produção/purificação de biodiesel (de óleo/sebo bovino); tendo como foco a análise fluidodinâmica do processo de separação, através da filtração tangencial, bem como a eficiência das membranas pela análise físico-química do permeado.

#### Processamento das membranas cerâmicas

Para a manufatura das membranas, alumina calcinada (A1000 SG – ALMATIS, Inc), com tamanho médio de grão 0.6  $\mu\text{m}$  (ALMATIS, 2017), ou zircônia (TOSOH 3Y) foram utilizadas como componente estrutural, como agente porogênico, sacarose PA (Synty); o polímero Poli-Vinil-Butirol (PVB / Butvar B 98) foi usado para a adesão superficial e liga na barbotina e, como solvente, álcool isopropílico PA. As partículas de sacarose inicialmente submetidas à moagem com almofariz e pistilo e posteriormente classificadas em sistema de peneiras foram introduzidas num jarro de polietileno contendo o PVB, dissolvido previamente no álcool isopropílico, e a alumina, resultando em uma suspensão a 30 v/v de sólidos (sacarose e alumina) e 70 v/v de líquido (PVB em álcool). Todos os componentes (sacarose, PVB dissolvido e alumina) foram misturados e homogeneizados em moinho de jarros para obtenção da barbotina, com tempos de moagem de 20 min (para a manufatura do suporte das membranas densas) e de 2 horas (para manufatura da membrana porosa e filme das membranas densas).

As partículas de sacarose foram moídas em tempos variados (Tabela 1) a fim de se obter tamanhos de grânulos diferenciados e, conseqüentemente, obter diferentes tamanhos médios de poros nas membranas. Após o preparo da barbotina, o solvente foi evaporado com um soprador de ar quente e os grânulos desaglomerados manualmente até passar em malha com abertura de 250.0  $\mu\text{m}$ . A secagem dos grânulos ocorreu em estufa a 50 °C durante 30 min. O pó cerâmico obtido foi depositado no molde isostático para conformação das membranas tubulares (porosas) e prensado a 100.0 MPa em uma prensa hidrostática (a frio). Em seguida, as peças a verde obtidas sofreram tratamento térmico, sendo queimadas lentamente até 160 °C em estufa

(para queima da sacarose) e, posteriormente, sinterizadas até 1400 e 1500 °C. As membranas densas foram preparadas através da deposição da suspensão (barbotina) sobre o núcleo do molde, semelhante à técnica *dipcoating* (Brinker *et al.*, 1991). Após esse procedimento, o núcleo foi inserido no molde e preenchido com o pó cerâmico obtido e prensado isostaticamente a 100.0 MPa. A caracterização estrutural das membranas foi realizada a partir de análises de porosimetria por intrusão de Mercúrio, testes de imersão em água (Princípio de Arquimedes), para determinação da densidade e porosidade aparente e porosidade total e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os métodos e equipamentos utilizados para essas análises estão descritos no trabalho de Del Colle, Fortulan e Fontes (2011) e Del Colle, Fortulan e Fontes (2009).

**Tabela 1.** Procedimento realizado para o processamento das barbotinas

Faixa de entrada das peneiras ( $\mu\text{m}$ )	Tempo de moagem da sacarose	Adição da sacarose	Membrana cerâmica obtida	Temperatura de sinterização ( $^{\circ}\text{C}$ )
177 – 300	2 h (para obtenção do filme ou camada ativa)	Depois da dissolução do PVB	membrana densa: $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (filme de zircônia)	1500/1400
			membrana densa: $\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2$ (filme de zircônia)	1500
177 – 600	20 min (para obtenção do suporte das membranas densas)	Depois da dissolução do PVB e mistura com agente estrutural (alumina ou zircônia)	membrana densa: $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (suporte de alumina)	1500/1400
			membrana densa: $\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2$ (suporte de zircônia)	1500
177 – 600	2 h	Depois da dissolução do PVB e mistura com agente estrutural (alumina ou zircônia)	Membrana porosa de alumina	1500

#### Processo de ultra/microfiltração tangencial do efluente

Os testes de micro/ultrafiltração foram realizados em um equipamento de micro/ultrafiltração - unidade piloto (NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/AI), instalada no Laboratório de Processos de Separação – DEQ/UEM. O esquema da unidade piloto é apresentado na Figura 1. O efluente (proveniente da água de lavagem da purificação do biodiesel) utilizado para os ensaios foi coletado diretamente na Usina BSBIOS (Marialva, Brazil) e armazenado sob refrigeração (a 3 °C). Para cada ensaio foram utilizados 4 litros de efluente como fluido de alimentação. Os ensaios preliminares foram realizados à temperatura e pressão constantes, 14  $\pm$ 1 °C e 2 bar, respectivamente; e uma vazão de 690 L/h. O tempo de duração de cada filtração foi de 60 minutos, sendo o permeado coletado a cada 5 minutos. O desempenho fluidodinâmico das membranas foi avaliado através da variação do fluxo permeado (J) em relação ao tempo de processo. O fluxo permeado foi calculado de acordo com a equação 1:

$$J = m_p / (A_p \times t)$$

Equação 1

Sendo que:

$m_p$  é a massa de permeado no tempo  $t$

$A_p$  é a área de permeação

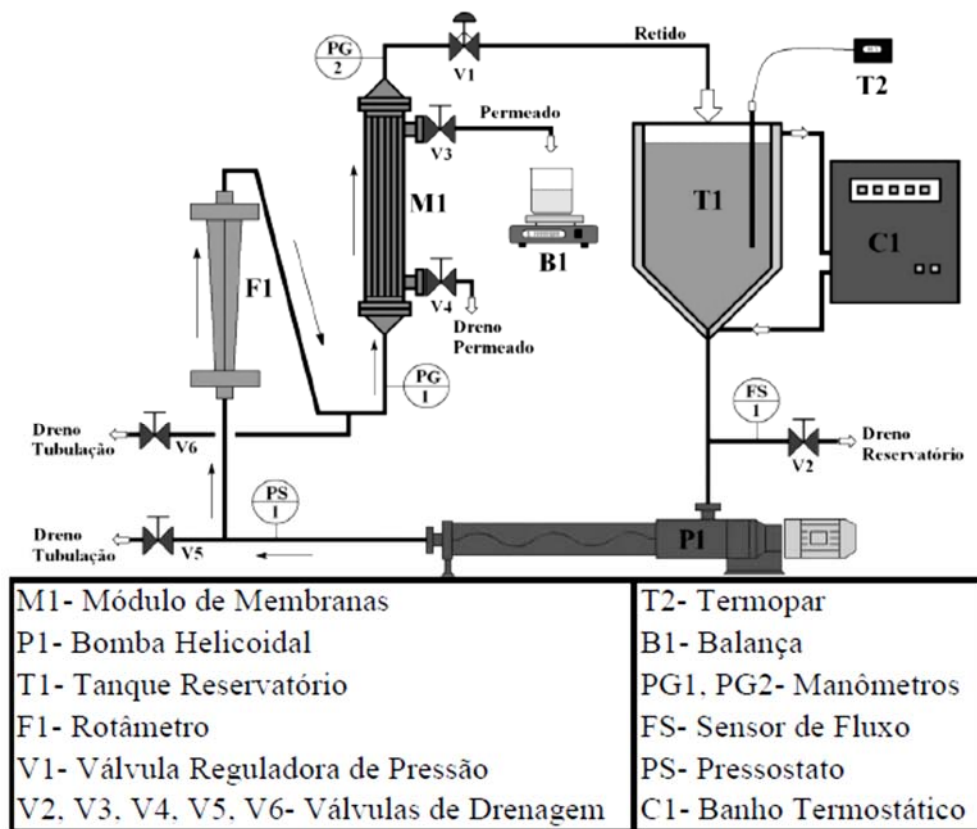


Figura 1. Esquema da unidade piloto de micro/ultrafiltração.

Fonte: Gomes (2012)

Diferentes membranas (Tabela 2) foram utilizadas para os ensaios de micro/ultrafiltração: membrana porosa de alumina; membrana densa composta – alumina/zircônia sinterizada a 1500 °C; membrana densa composta – alumina/zircônia sinterizada a 1400 °C e membrana densa integral – zircônia/ zircônia.

Após a realização dos ensaios, e análise físico-química do permeado, foi selecionada a membrana com melhor desempenho em relação à qualidade do permeado obtido. Assim, novos testes de ultrafiltração foram realizados com essa membrana, variando a pressão transmembrana (2.5 e 3.0 bar) e mantendo os outros parâmetros constantes (velocidade tangencial, tempo e temperatura). Permeado e concentrado foram coletados no final do processo para posterior análise dos parâmetros físico-químicos e de desempenho da membrana. A limpeza das membranas foi realizada após cada ensaio através da lavagem no próprio equipamento, com água e detergente neutro, depois foram submersas em solução de hidróxido de sódio 0.1 M por 24 h e, posteriormente, colocadas em um banho de ultrassom (com aquecimento) por 30 minutos e então, submersas em água destilada por mais 48 h.

#### Análise físico-química do efluente e do permeado

O efluente (água de lavagem da produção de biodiesel) e o permeado coletado durante cada ensaio de micro/ultrafiltração foram analisados com relação aos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor, turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Concentração de Óleos e Graxas, adotando procedimentos padrões para análise de águas residuárias – Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). O pH das amostras foi medido com um pH-metro digital (DIGIMED), à temperatura ambiente (20 °C), e as análises de cor, turbidez e DQO foram realizadas em um espectrofotômetro (HACH – DR/2010), em duplicata, com diluição prévia das amostras. Análises de Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixos (SSF), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) foram realizadas apenas para o efluente. Para a avaliação da eficiência da membrana de ultrafiltração selecionada foi calculado o valor da percentagem de retenção (%R) de DQO, cor e concentração de óleos e graxas de acordo com a equação 2:

$$\%R = (1 - C_p/C_c) \times 100$$

**Equação 2**

Onde:

$C_p$  é a concentração no permeado

$C_c$  é a concentração no concentrado

As amostras submetidas à esterificação (derivatização) foram aquelas obtidas na quantificação de óleos e graxas, do permeado e concentrado, de acordo com a metodologia descrita por Hartman e Lago (1973). Tais amostras foram submetidas à esterificação, antes de serem injetadas no cromatógrafo, para evitar a saturação da coluna. Posteriormente, as amostras foram identificadas e quantificadas usando um cromatógrafo gasoso (VARIAN, modelo CP – 380) acoplado a um detector de ionização por chama (DIC), utilizando uma coluna Agilent Technologies (modelo DB-23), com dimensões de 30 m (comprimento) x 0.25mm (diâmetro) x 0.25 µm (filme). Foi injetado 1 µL de amostra, com temperatura do injetor a 260 °C e temperatura inicial da coluna de 140 °C, com aquecimento até 250 °C, a uma taxa de 5 °C/min e a temperatura do detector a 220 °C.

## Resultados e Discussão

### Análise estrutural das membranas

Os resultados obtidos para a caracterização estrutural das membranas cerâmicas testadas estão resumidos na Tabela 2. Comparando todas as membranas, observa-se que a membrana integral ( $ZrO_2$ - $ZrO_2$ ) apresentou menor porosidade (total e aparente) e a membrana de alumina maior porosidade. Portanto, a membrana composta apenas por zircônia em sua estrutura apresentou menor volume de poros abertos e maior densidade. Isso ocorre devido à alta retração da zircônia (que compõe o material compactado), pois no estágio final da sinterização, que ocorreu a  $1500^\circ C$ , o crescimento de grãos é predominante conduzindo à diminuição do volume de poros abertos na estrutura da membrana. Quando se compara as membranas compostas, nota-se que a diminuição de  $100^\circ C$  na temperatura de sinterização causou um aumento na porosidade total da membrana densa composta ( $1400^\circ C$ ), devido à diminuição da densidade na estrutura porosa e diminuição do volume de poros abertos (porosidade aparente).

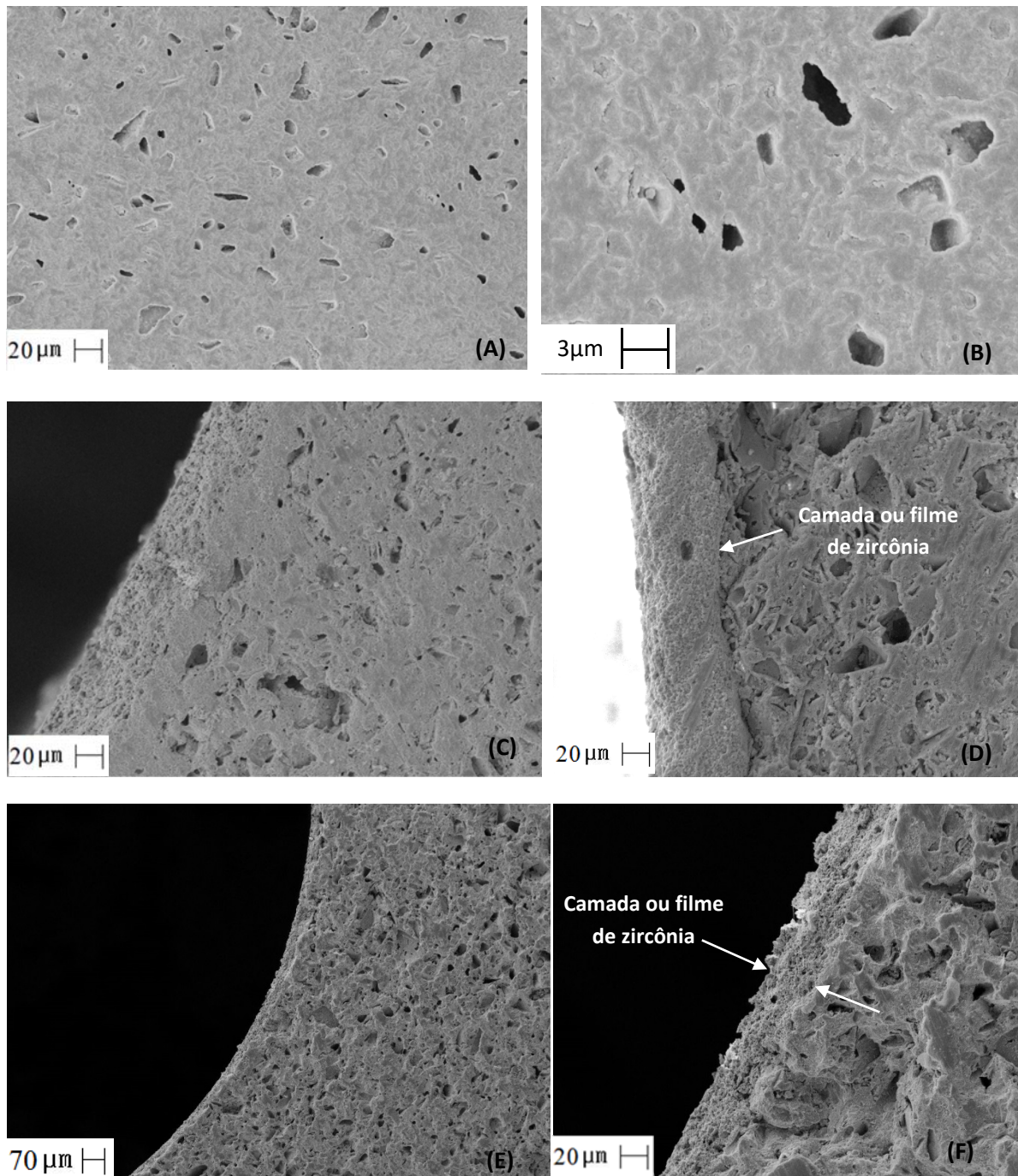
**Tabela 2.** Principais características estruturais das membranas cerâmicas (densas e porosa).

Propriedades intrínsecas da membrana	Membranas Cerâmicas			Alumina porosa
	Densa integral ( $ZrO_2$ - $ZrO_2$ )	Densa composta ( $ZrO_2$ - $Al_2O_3/1500^\circ C$ )	Densa composta ( $ZrO_2$ - $Al_2O_3/1400^\circ C$ )	
Porosidade total (%)	50.97	60.78	61.47	65.6
Porosidade aparente (%)	21.42	30.77	30.33	39.05
Densidade aparente ( $g/cm^3$ )	3.93	2.26	2.21	2.20
Tamanho médio de poros ( $\mu m$ )	0.01 e 1.8	0.03	0.1 e 1.8	0.8
Área de filtragem ( $m^2$ )	$3.32 \times 10^{-3}$	$3.42 \times 10^{-3}$	$4.37 \times 10^{-3}$	$3.67 \times 10^{-3}$
$\phi_{\text{interno}}$ (m)	$6.1 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$7.8 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-3}$

Na Figura 2 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas densas (integral e composta) e membrana porosa de alumina. A Figura 2 (A e B) ilustra imagens da seção de corte da membrana porosa preenchida com resina epóxi e polida com lixas e pasta de diamante para melhor visualização da morfologia da membrana. A partir das imagens é possível observar os poros preenchidos pela resina e a região densa da membrana, que corresponde à alumina (imagem ampliada  $2000\times$ ). A membrana porosa de alumina (2A) apresenta uma distribuição homogênea de pequenos poros, porém, a quantidade de poros maiores distribuídos pela estrutura cerâmica se encontra em maior proporção.

A Figura 2 ilustra as imagens obtidas para as membranas densas (integral e composta), polida apenas com lixa. A Figura 2 (E) mostra o filme (camada) de zircônia sobre o suporte poroso de zircônia, constatando a formação de uma membrana densa integral zircônia - zircônia, tendo uma espessura de aproximadamente  $40 \mu m$ . A Figura 2 (F) representa a imagem ampliada da Figura 2 (E). Na Figura 2 (C) e (D) pôde-se constatar que ocorreu a boa adesão do filme de zircônia sobre o suporte poroso de alumina.



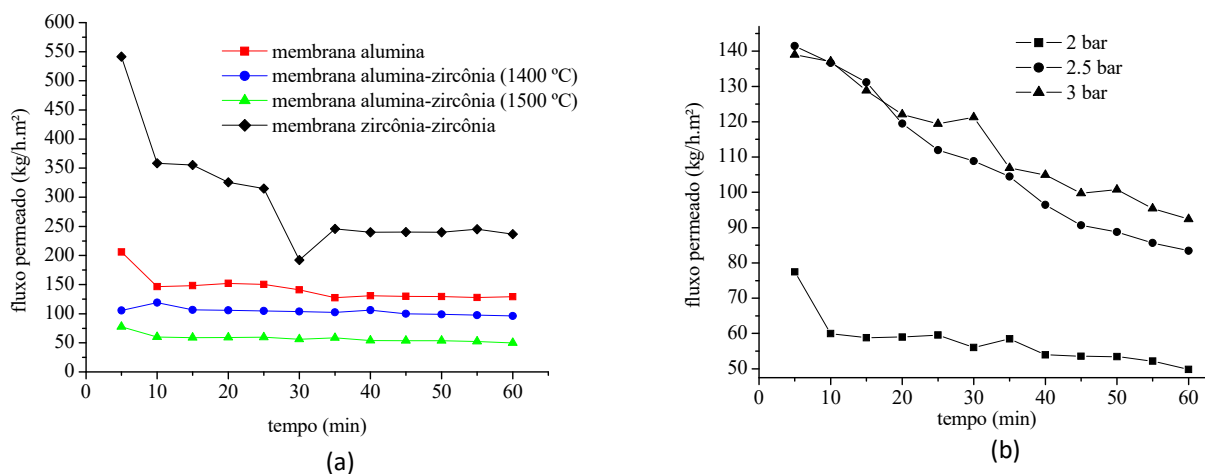


**Figura 2.** Imagens da seção da membrana porosa de alumina com aumento de 500x (A) e 2,000x (B). Imagens das membranas densas: alumina-zircônia com aumento de 500 (C) e 1,000x (D); zircônia-zircônia, com aumento de 100x (E) e 500x (F). Com destaque para a camada ou filme de zircônia em (D) e (F).

Observa-se que o suporte das membranas densas apresentam uma distribuição de poros uniforme e que a fração de vazios é alta e predominada por grandes poros, mostrando concordância com os resultados obtidos, já que as membranas densas apresentaram alta porosidade (50.97%, 60.78% e 61.47%) e alta frequência de poros com tamanho médio de 1.8  $\mu\text{m}$  (que corresponde à estrutura do suporte).

### Desempenho fluidodinâmico das membranas

O efluente gerado no processo de purificação do biodiesel foi filtrado tangencialmente usando membranas de micro e ultrafiltração, à pressão de 2 bar. Os fluxos transmembrana (ou permeados) obtidos pelas membranas são apresentados na Figura 3a.



**Figura 3.** Fluxos transmembrana em relação ao tempo de processo: para as membranas de micro/ultrafiltração testadas a 2 bar de pressão (a); para a membrana de ultrafiltração selecionada – membrana alumina – zircônia (1500 °C), testada em diferentes pressões (b).

Todas as membranas, exceto a membrana alumina/zircônia (1400 °C), apresentaram declínio de fluxo após 5 minutos de operação e a partir de 45 minutos de processo os fluxos praticamente se estabilizaram. Dentre as membranas analisadas (nas mesmas condições de operação), a membrana densa integral (zircônia-zircônia) foi a que apresentou maiores fluxos durante os 60 minutos de processo e maior fluxo estabilizado, 250 kg/h. m<sup>2</sup>. Já a membrana densa composta alumina-zircônia (1500 °C) apresentou menores fluxos transmembrana durante todo processo, se estabilizando em 50 kg/h. m<sup>2</sup>. Essa variação de fluxo se deve não só à diferença na estrutura das membranas (tamanho de poros, porosidade total e aparente, composição), mas também devido à seletividade do material das membranas em relação aos componentes da mistura ou do fluido em estudo, isso pode interferir no aumento ou diminuição da camada polarizada na superfície das membranas e, conseqüentemente, no fluxo permeado.

A Figura 3b apresenta o resultado para a ultrafiltração com a membrana cerâmica selecionada (devido os resultados obtidos após análise do permeado) para outros testes fluidodinâmicos, em diferentes pressões. Os ensaios operando em maiores pressões – 2.5 e 3 bar – mostram que nessas novas condições maiores fluxos são alcançados, havendo um grande declínio ao longo do tempo, não ocorrendo estabilização até o final do processo. O aumento da pressão contribui para o aumento do fluxo através da membrana, porém, contribui para que uma maior concentração de espécies seja carregada para a superfície e poros no interior da membrana, causando seu entupimento (*fouling*) e aumento da camada polarizada, o que causa resistência ao escoamento e queda do fluxo.

#### Caracterização do efluente/permeado

A caracterização do efluente é apresentada na Tabela 3. Segundo a legislação vigente (IAP, 2009), há padrões de qualidade para lançamento de efluentes nos seus corpos receptores. Para efluentes industriais, como neste caso, alguns parâmetros físico-químicos devem ser analisados a fim de se preservar a qualidade do corpo d'água receptor (Sperling, 1996).

**Tabela 3.** Análise físico-química do efluente realizada em duplicata.

Parâmetro	Valores (média)	Valores permitidos por lei (IAP, 2009)
<sup>1</sup> DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	602,550	300
<sup>2</sup> Cor (mg Pt-Co/L)	585	70
<sup>2</sup> Turbidez (FAU)	167	100
pH	6.5	5-9
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	40	não informado
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	5.5	não informado
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	34.5	não informado

<sup>1</sup> amostra diluída na razão de 1:1,000 (v/v); <sup>2</sup> amostra diluída na razão de 1:50 (v/v)

Analisando os valores apresentados na Tabela 3 observa-se a necessidade real de tratamento desse efluente para o seu descarte, visto que os valores de alguns parâmetros analisados, como: DQO, turbidez e cor, estão acima dos valores permitidos por lei; a saber: 300 mg O<sub>2</sub>/L para a DQO, até 100 NTU (para o corpo receptor), para a turbidez e até 70 uH para cor. Sendo que 1 FAU = 1 NTU = 1 FTU e 1 unidade uH = 1 mg Pt-Co/L, segundo Hach (2009). Outros autores como, Berrios e Skelton (2008) e Jaruwat *et al.* (2010) também obtiveram altos valores de DQO em seus efluentes: de 18362.0 mg O<sub>2</sub>/L na água de lavagem do biodiesel de óleo residual de fritura e de

312000.0 a 588800.0 mg O<sub>2</sub>/L, para efluente do biodiesel de óleo de fritura residual; respectivamente.

Tendo em vista esses valores (Tabela 3), diferentes membranas cerâmicas foram testadas em processos de micro e ultrafiltração tangencial, a fim de melhorar a qualidade do efluente, tornando possível seu descarte e/ou reuso.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para a análise do permeado coletado (com relação à cor e turbidez) durante o processo (60 min) de filtração para cada membrana testada.

**Tabela 4.** Análises de turbidez e cor do permeado obtido ao longo do processo para cada membrana.

tempo (min)	Membrana alumina-zircônia (1400 °C)				Membrana alumina- zircônia (1500 °C)				Membrana zircônia- zircônia				Membrana alumina			
	Turbidez (FAU)		Cor (mg Pt-Co/L)		Turbidez (FAU)		Cor (mg Pt-Co/L)		Turbidez (FAU)		Cor (mg Pt-Co/L)		Turbidez (FAU)		Cor (mg Pt-Co/L)	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
5	12.5	17.7	400	70.7	1.5	2.1	112.5	17.7	100	0	400	70.7	0	0	175	0
10	12.5	17.7	637.5	88.4	18	0	87.5	53.0	200	0	637.5	88.4	0	0	350	70.7
15	12.5	17.7	400	35.3	16.5	0.7	175	0	162.5	17.7	400	35.4	37.5	53.0	287.5	88.4
20	25	0	312.5	88.4	8.5	0.7	300	0	200	35.4	312.5	88.4	25	0	325	70.7
25	25	0	462.5	17.7	4	1.4	212.5	53.0	225	0	462.5	17.7	25	0	350	35.4
30	50	0	437.5	17.7	0	0	237.5	53.0	137.5	17.7	437.5	17.7	25	0	412.5	17.7
35	75	35.3	400	0	3	0	212.5	17.7	212.5	17.7	400	0	25	0	237.5	53.0
40	62.5	17.7	387.5	17.7	0.5	0.7	162.5	53.0	175	35.4	387.5	17.7	12.5	17.7	225	35.4
45	75	0	275	35.3	0	0	237.5	53.0	225	0	275	35.4	25	70.7	425	106.1
50	75	0	700	0	0	0	250	35.4	262.5	17.7	700	0	0	0	262.5	17.7
55	75	0	587.5	123.7	0	0	262.5	123.7	225	0	587.5	123.7	0	35.4	287.5	17.7
60	100	0	1000	70.7	0	0	212.5	53.0	250	0	1000	70.7	-12.5	17.7	275	0

$\bar{x}$  = média; s = desvio padrão

A Figura 4a apresenta o resultado da turbidez em relação ao tempo de processo para as membranas cerâmicas utilizadas. Pode-se observar que houve um aumento da turbidez ao longo do processo de microfiltração para as membranas: zircônia-zircônia e alumina-zircônia (1400 °C).

Esse aumento pode ter ocorrido devido à permeação de partículas suspensas e dissolvidas com tamanho menor que os poros presente na estrutura dessas membranas. Já a membrana densa alumina-zircônia (1500 °C) apresentou valores menores de turbidez durante todo o processo de ultrafiltração. De acordo com os dados da Tabela 3, o efluente apresentou uma alta concentração de sólidos suspensos totais (40 mg/L), influenciada principalmente pela quantidade de sólidos suspensos voláteis (34.5 mg/L), por isso, a membrana de ultrafiltração (com menor tamanho de poro) mostrou-se mais eficiente na remoção de turbidez em comparação com as outras membranas.

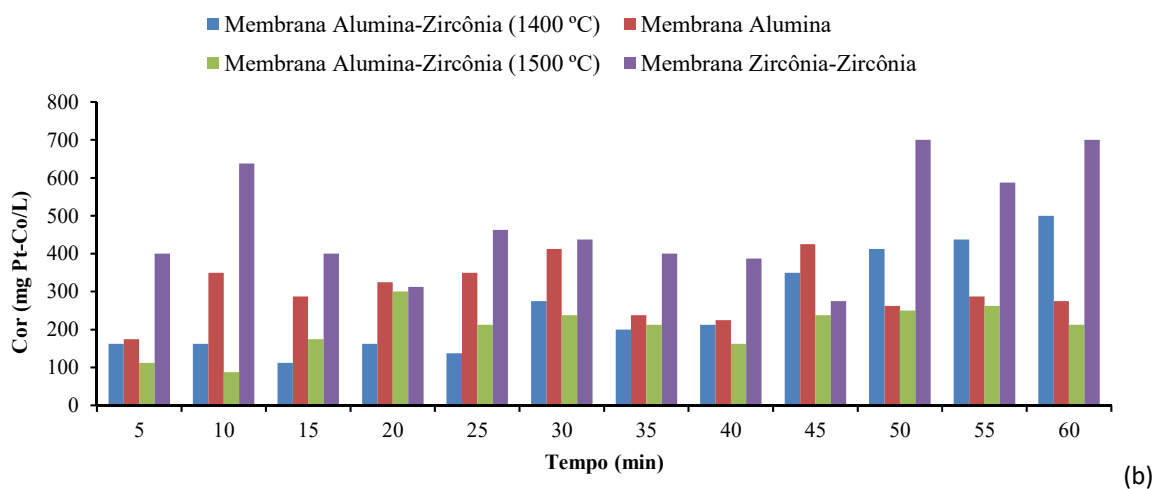
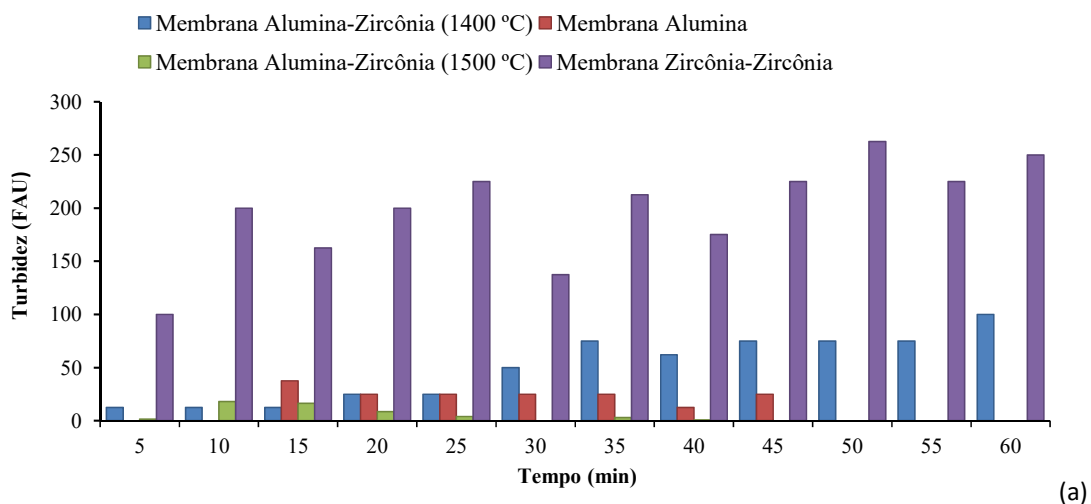


Figura 4. Análises de turbidez e cor do permeado recolhido durante 60 minutos de processo para as diferentes membranas testadas.

Com relação à análise da cor do permeado (Figura 4b) observa-se uma variação durante todo o processo para todas as membranas testadas. Porém, nos minutos finais (50-60 min) do processo houve pequena variação nos valores. Para a membrana alumina-zircônia (1500 °C) ocorreu diminuição da cor do permeado, comprovando que a membrana de ultrafiltração mostrou-se mais eficiente, uma vez que conseguiu filtrar partículas e moléculas de peso molecular médio (que contribuem para a coloração do fluido ou mistura), devido à presença de ácidos graxos (do óleo vegetal e gordura animal), gliceróis e ésteres de ácidos graxos, provavelmente carregados durante o processo de lavagem do biodiesel. Embora a legislação não estabeleça um padrão com relação aos parâmetros turbidez e cor para lançamento de efluentes, existe um padrão para os corpos receptores. Portanto, se os valores desses parâmetros forem altos no lançamento, poderão afetar os padrões do corpo receptor. Avaliando os resultados obtidos para cor e turbidez, pode-se afirmar que apenas a membrana zircônia/zircônia não se enquadrou no padrão exigido (até 100 NTU) e com relação à cor, a membrana de alumina-zircônia (1500 °C) foi a que apresentou um valor médio mais próximo ao permitido (até 70 uH).

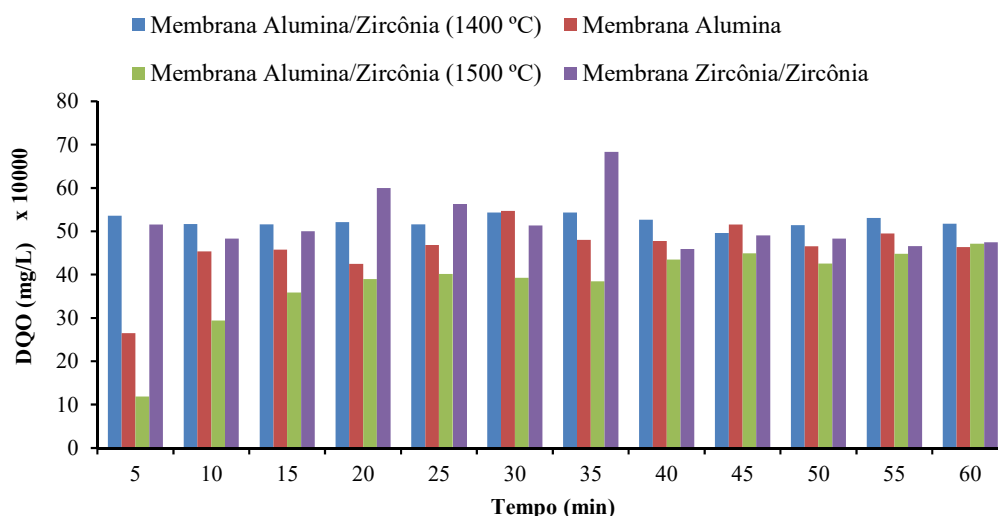
A matéria orgânica presente em esgotos e corpos d'água receptores é a principal causadora de poluição. A DQO é um dos métodos indiretos mais importantes na caracterização do grau de poluição de um corpo d'água de efluentes brutos e tratados (Von Sperling, 2005). A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para a análise do permeado coletado (com relação à DQO) durante o processo (60 min) de filtração para cada membrana testada.

**Tabela 5.** Análise de DQO do permeado obtido ao longo do processo para cada membrana

tempo (min)	Membrana alumina-zircônia (1400 °C)		Membrana alumina-zircônia (1500 °C)		Membrana zircônia-zircônia		Membrana alumina	
	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)		DQO (mg O <sub>2</sub> /L)		DQO (mg O <sub>2</sub> /L)		DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
5	535840	678.8	118550	495.0	515500	6646.8	265400	3111.3
10	516520	4355.8	294200	11172.3	483200	14142.1	453800	10889.4
15	516160	1810.2	358650	1202.1	500100	3535.5	458100	5091.2
20	521080	4129.5	389900	7495.3	—	—	425300	282.8
25	516200	1301.1	401550	1484.9	561500	4242.6	468300	1838.5
30	543160	2771.8	392650	11950.1	513850	2757.7	547250	1767.8
35	543440	3054.7	384550	5444.7	683850	6434.7	480250	4030.5
40	526400	5770	435100	141.4	458900	8202.4	477800	23900.2
45	496600	848.5	449350	5444.7	490650	12940.05	515750	1202.1
50	514120	13972.4	425650	2192.03	483050	919.2	465100	5232.6
55	530880	1923.3	448250	2192.03	465900	15132.1	495150	5444.7
60	517200	3394.1	471250	4313.4	474600	5232.6	463750	5020.4

$\bar{x}$  = média; s = desvio padrão

A Figura 5 mostra os resultados obtidos para a análise de DQO do efluente tratado por micro/ultrafiltração utilizando diferentes membranas. A partir do gráfico DQO x tempo de processo, pode-se observar que nenhuma membrana conseguiu reduzir a matéria orgânica presente no efluente testado ao valor requerido pela legislação do estado do Paraná (300 mg/L), sendo que o menor valor alcançado foi em torno de 100000 mg/L para a membrana alumina/zircônia (1500 °C). Em geral, os valores de DQO se mostraram elevados durante todo o processo, ocorrendo uma estabilização após 45 minutos de processo. Provavelmente devido à estabilização da camada de polarização, um dos fenômenos que causa resistência à passagem do fluido influenciando na separação dos componentes, neste caso; moléculas de médio a pequeno peso molecular que contribuem para o aumento da concentração de matéria orgânica. Tais valores de DQO podem ser atribuídos a diversos fatores, como: origem das matérias-primas, suas características físico-químicas (acidez, umidade e outras impurezas), condições operacionais empregadas na produção e na purificação do biodiesel, isto é; com ou sem a recuperação do álcool antes do início da lavagem do biodiesel.



**Figura 5.** Análise de DQO do permeado recolhido durante 60 minutos de processo para as diferentes membranas testadas.

Análises de pH foram realizadas após os experimentos de micro/ultrafiltração, todas as membranas testadas obtiveram um permeado com valor de pH (após estabilização do processo) próximo ao valor do efluente bruto (6.49), em média: 6.50, 6.80, 6.77, 6.27; respectivamente para as membranas: alumina-zircônia (1400 °C), alumina pura, alumina-zircônia (1500 °C) e zircônia-zircônia. Assim, todas apresentaram valor de pH aceitável pela legislação (entre 5 e 9).

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para as análises físico-químicas do concentrado e permeado coletados dos ensaios de ultrafiltração com a membrana cerâmica de alumina – zircônia (1500 °C), bem como a análise de retenção para essa membrana.

**Tabela 6.** Resultado das análises físico-químicas e de retenção para a membrana densa composta selecionada para testes de ultrafiltração

Parâmetros físico-químicos	Concentrado		Permeado		(%) Retenção	
	2.5 bar	3 bar	2.5 bar	3 bar	2.5 bar	3 bar
<sup>1</sup> DQO (mg/L)	513.250	522.600	511.650	518.450	0.3	0.8
<sup>2</sup> Cor (mg Pt-Co/L)	637.5	575	162.5	25	74.5	95.7
<sup>2</sup> Turbidez (NTU)	155	60.9	33.8	14.2	—	—
Concentração de óleos e graxas (mg/L)	591	703.5	314	500.6	46.9	28.9
pH	6.30	6.37	6.34	6.37	—	—

<sup>1</sup>Diluição na razão de 1:1000 (v/v); <sup>2</sup>Diluição na razão de 1:25 (v/v).

Nota-se pelo resultado das análises que, o aumento de pressão proporcionou uma melhora significativa com relação à cor e turbidez, principalmente à 3 bar. Nessa condição, os parâmetros cor, turbidez e pH estão de acordo com os padrões estabelecidos por lei para lançamento de efluentes. Embora tenha ocorrido uma alta retenção da cor (95.7% à 3 bar), provavelmente devido a retenção de substâncias dissolvidas, a membrana não foi capaz de reter de forma eficiente as substâncias ou espécies químicas de pequeno peso molecular presentes no efluente, tais como: metanol, glicerídeos, glicerina e outros compostos que são carregados durante a lavagem e centrifugação (etapa de purificação do biodiesel), pois houve baixa retenção de DQO (0.3 e 0.8%) e concentração de óleos e graxas, nas duas pressões testadas. No entanto, como é realizada apenas uma lavagem na etapa de purificação do efluente testado, a carga orgânica desse efluente se torna muito grande, fazendo-se necessário um pré-tratamento para maior redução da quantidade de matéria orgânica ou associação da ultrafiltração à outros métodos (como a eletrocoagulação) ou ainda, o uso da nanofiltração.

Na Tabela 7 estão descritos os resultados com relação a composição dos ésteres provenientes da análise de óleos e graxas das amostras de permeado e concentrado obtidos para os testes com a membrana de ultrafiltração selecionada, em duas condições diferentes de operação: a 2.5 e 3 bar.



**Tabela 7.** Composição dos ésteres presentes no concentrado e no permeado após ensaios de ultrafiltração a 2.5 e 3 bar

Nome (Ácido Graxo)	(%) Concentração dos AGC <sup>1</sup> (2.5 bar)	(%) Concentração dos AGP <sup>2</sup> (2.5 bar)	(%) Concentração dos AGC <sup>1</sup> (3 bar)	(%) Concentração dos AGP <sup>2</sup> (3 bar)
Palmítico C16:0	17.70	14.18	28.55	20.80
Oleico C 18: 1(9)	19.99	16.47	21.64	16.63
Linoleico C18: 2(9. 12)	34.04	36.10	9.24	20.02
Esteárico (C18:0)	7.82	4.75	—	—
Linolênico C18: 3(3)	7.44	9.89	—	—
Ácido Pentadecanóico (C15:0)	—	—	7.34	8.99
Outros	13.01	18.61	33.23	33.57
Total	100	100	100	100

*% Ácidos Graxos no Concentrado<sup>1</sup>; % Ácidos Graxos no Permeado<sup>2</sup>.*

A partir dos dados da Tabela 7 observa-se que o ácido graxo presente em maior concentração, tanto no concentrado (efluente – água de lavagem do biodiesel) quanto no permeado é o linoleico, a uma pressão de 2.5 bar. Já na condição de operação de 3 bar, o ácido graxo encontrado em maior concentração, tanto no concentrado quanto no permeado é o palmítico. A composição dos ésteres encontrados para o concentrado e permeado é muito próxima da composição encontrada na literatura (Grangeiro, 2009) para esse tipo de efluente. As diferenças na composição se devem às matérias-primas usadas para a produção do biodiesel, já que parte da matéria graxa utilizada na produção vem do sebo bovino, além do óleo de soja.

Observa-se que, mesmo após a ultrafiltração, a composição dos ésteres de ácidos graxos não é alterada de forma significativa (% AGP), ou seja; a membrana utilizada não apresentou a eficiência esperada, pois permeou grande quantidade de matéria orgânica do efluente, de acordo com os valores de DQO e concentração de óleos e graxas apresentados na Tabela 6. Mesmo utilizando condições operacionais diferentes (mudança de pressão) para o processo, não houve melhoria quanto à retenção de matéria graxa. O aumento de pressão em 0.5 bar conduziu à permeação de outros tipos de ácidos graxos, pois a concentração destes ácidos encontrada no permeado e concentrado (a 3.0 bar de pressão) foi muito maior: 33.6 e 33.2; respectivamente.

## Conclusões

A técnica utilizada para desenvolver as membranas cerâmicas utilizadas neste trabalho se mostrou eficiente, visto que proporcionou a obtenção de membranas de diferentes morfologias, podendo ser aplicadas em diferentes segmentos da indústria. No que diz respeito ao tratamento

do efluente da produção de biodiesel, de todas as membranas testadas, a membrana com suporte de alumina e filme de zircônia (sinterizada a 1500 °C) mostrou-se mais eficiente com relação à diminuição nos valores de cor, turbidez e DQO. Em relação ao processo fluidodinâmico, essa mesma membrana apresentou maior eficiência operando a uma pressão de 3 bar, obtendo nesta condição maiores retenções de DQO e cor e alta diminuição de turbidez. As outras membranas apresentaram fluxos maiores, no entanto, um desempenho inferior com relação à qualidade do permeado.

Embora a membrana alumina-zircônia (sinterizada a 1500 °C) tenha apresentado um permeado com qualidade superior às outras membranas, não foi capaz de reter eficazmente a concentração de óleos e graxas (matéria graxa presente no efluente). Portanto, seu uso se tornaria viável desde que ocorresse um pré-tratamento do efluente ou a utilização de outros métodos associados à ultrafiltração ou de membranas de nanofiltração.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa.

### Referências bibliográficas

- Almatis Premium Alumina (2017) *Global Product Data*. Acesso em 16 jun. 2017, disponível em: [http://www.almatis.com/media/4034/gp-rcp\\_014\\_calc\\_aluminas\\_analy\\_methods\\_0812.pdf](http://www.almatis.com/media/4034/gp-rcp_014_calc_aluminas_analy_methods_0812.pdf)
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A. (2011) Biodiesel separation and purification: A review, *Renewable Energy*, **36**(2), 437-443.
- APHA, American Public Health Association (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. (Eaton, A.D., Clesceri, A.E., Rice, E.W and Greenberg, A.E., Eds.), American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington D.C.
- Berrios, M., Skelton, R.L. (2008) Comparison of purification methods for biodiesel, *Chem. Eng. J.*, **144**, 459–465.
- Brinker, C.J., Frye, G.C., Hurd, A.J., Ashley, C.S. (1991) Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films*, **201**(1), 97-108.
- Daud, N.M., Abdullah, S.R.S., Hasan, H.A., Yaakob, Z. (2015) Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, **94**, 487-508.
- Del Colle, R., Fortulan, C.A., Fontes, S.R. (2009) Manufacture of ceramic membranes for application in demulsification process for cross-flow microfiltration, *Desalination*, **245**(1-3), 527-532.
- Del Colle, R., Fortulan, C.A., Fontes, S.R. (2011) Manufacture and characterization of ultra and microfiltration ceramic membranes by isostatic pressing, *Ceramics International*, **37**, 1161-1168.
- Dias, F.P., Martins, A.V.P.R., Lopes, A.C., Nascimento, R.F.do, Stefanutti, R., Braga, E.A.S. (2014) Quantificação dos parâmetros físico-químicos dos efluentes oriundos da purificação do biodiesel de óleo vegetal e gordura animal, *AIDIS*, **7**(1), 45-47.
- Gomes, M.C.S., Arroyo, P.A., Pereira, N.C. (2013) Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology, *Journal of Membrane Science*, **431**, 28-36.
- Gomes, M.C.S. (2012) *Estudo da produção de biodiesel por transesterificação etílica e sua purificação utilizando processos com membranas*, Tese de Doutorado (Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.

- Grangeiro, R.V.T. (2009) *Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel*, Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, 40 pp.
- Habert, A.C., Borges, C.P., Nóbrega, R. (2006) *Processos de separação por membranas*, E-papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 179 pp.
- HACH, Method 8237 (2009) *For water, wastewater, and seawater*. Acesso em 05 maio 2017, disponível em: <https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639983664>
- Hartman, L., Lago, R.C.A. (1973) Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids, *Laboratory Practice*, **22**, 475-476.
- IAP, Instituto Ambiental do Paraná (2009) *Resolução CEMA nº 70*. Acesso em 03 mar. 2017, disponível em: <http://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/pesquisarAto.do?action=exibir&codAto=151792&indice=1&totalRegistros=8>
- Jaruwat, P., Kongjao, S., Hunsom, M. (2010) Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*, **51**(3), 531-537.
- Kumjadpai, S., Ngamlerdpokin, K., Chatanon, P., Lertsathitphongs, P., Hunsom, M. (2011) Management of fatty acid methyl ester (FAME) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process, *Can. J. Chem. Eng.*, **89**, 369-376.
- Lu, X., Liu, L., Liu, R., Chen, J. (2010) Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study, *Desalination*, **258**(1-3), 229-232.
- Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q. (2013) Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Research*, **47**(12), 3931-3946.
- Sperling, M.V. (1996) *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, 2. ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 243 pp.
- Stoller, M., Azizova, G., Mammadova, A., Vilardi, G., Di Palma, L., Chianese, A. (2016) Treatment of olive oil processing wastewater by ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis and biofiltration, *Chemical Engineering Transactions*, **47**, 409-414.
- Veljković, V.B., Stamenković, O.S., Tasić, M.B. (2014) The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **32**, 40-60.