

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANDRÉ LUIZ GILIOLI

**Desenvolvimento de membranas vítreas porosas impregnadas com
TiO₂ visando obter propriedades catalíticas para tratamento de
efluentes.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2019

ANDRÉ LUIZ GILIOLI

**Desenvolvimento de membranas vítreas porosas impregnadas com
TiO₂ visando obter propriedades catalíticas para tratamento de
efluentes**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Delia Vieira do Carmo.

Coorientador: Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula

LONDRINA

2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina

Departamento de Engenharia de Materiais



Apêndice 11 TERMO DE APROVAÇÃO

André Luiz Gilioli

Desenvolvimento de membranas vítreas porosas impregnadas com TiO₂ visando obter propriedades catalíticas para tratamento de efluentes

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 24 de 06 de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^ª. Dr^ª. Alessandra Stevanato
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof^ª Dr^ª Delia do Carmo Vieira.
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof^ª. Dr^ª. Sílvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

Aos meus pais, Maria e Paulo,
que são a base de tudo.

A minha irmã Lívia,
em quem sempre posso confiar.

Aos meus avós Roque e Dilce,
que sempre estiveram comigo,
onde quer que estejam.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter sempre me mostrado o seu caminho e me dado força todos os dias para vencer as dificuldades.

Aos meus pais por acreditarem em mim e me apoiarem sempre, principalmente nos momentos difíceis. Tenho uma dívida eterna, serei grato para sempre.

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina e a todos os professores por fornecer os instrumentos e conhecimentos necessários para meu crescimento profissional, principalmente a professora Delia que foi uma ótima orientadora. Sou muito grato também ao professor Dr. Cléberson que me auxiliou diversas vezes com o TCC.

A todos meus amigos por serem uma segunda família, sem essa companhia não teria sido possível chegar até o final do curso.

“Conhecereis a verdade,
e a verdade vos libertará.”
João 8, versículo 32.

RESUMO

GILIOLI, A. L. **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS VÍTREAS POROSAS IMPREGNADAS COM TIO₂ VISANDO OBTER PROPRIEDADES CATALÍTICAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**. 2019, 69f. Monografia (Bacharelado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

Nos dias de hoje, a obrigação das empresas de tratarem seus efluentes vem sendo cada vez mais cobrada. Portanto, diversas formas de descontaminação são estudadas, por exemplo, materiais porosos que apresentam também propriedades seletivas de remoção de substâncias tóxicas. Neste trabalho, o objetivo foi desenvolver membranas vítreas porosas impregnadas com dióxido de titânio para obtenção de um material com propriedades tanto de retenção quanto de atividade catalítica. Um protótipo de um reator foi desenvolvido para avaliar essas propriedades. Então, um fluente de uma indústria de reciclagem de óleo lubrificante usado localizada no interior do estado de São Paulo foi utilizado para avaliar a performance destas membranas porosas. As condições dos testes realizados no reator foram as seguintes: circulação de 1,5 L do efluente durante 80 minutos, uso de 4 membranas de aproximadamente 8 g cada e acopladas ao reator, com e sem a presença de luz e todos os teste foram realizados em temperatura ambiente. A concentração dos compostos orgânicos presente no efluente foi analisada pela técnica denominada demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados mostraram uma redução de 23,5% da quantidade de compostos orgânicos para o ensaio com a membrana vítrea porosa impregnada com TiO₂ no reator com a luz ligada, 20,2% para o mesmo material no o reator com a luz desligada e 16,9% para a membrana vítrea porosa sem impregnação com luz ligada. A diferença entre os resultados dos ensaios das membranas empregnadas com TiO₂ com e sem luz vislumbra-se a possibilidade da atuação de fotocatalise provocada pelo TiO₂. Os diversos materiais desenvolvidos tanto antes como após os testes no reator foram caracterizados por microscopia ótica (OM). As micrografias ópticas mostraram que as membranas vítreas possuem propriedade adsortiva. Por fim, as imagens eletrônica de varredura (SEM) e os resultados de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmaram a presença do titânio na superfície e na estrutura porosa das membranas.

Palavras chave: Membranas vítreas porosas. Dióxido de titânio. Tratamento de efluentes. Demanda Química de Oxigênio (DQO).

ABSTRACT

GILIOI, A. L. **DEVELOPMENT OF POROUS GLASS MEMBRANES FUNCTIONALIZED WITH TITANIUM DIOXIDE FOR APPLICATION IN TREATMENT OF EFFLUENTS.** 2019, 69p. Undergraduate thesis - Materials engineering department, Universidade Federal do Paraná. Londrina. 2019.

Nowadays, the obligation of companies to treat their effluents is getting more and more demanded. Therefore, various forms of decontamination are studied, for example, porous materials that have selective toxicant removal properties, as well. In this work, the objective was to develop porous glassy membranes impregnated with titanium dioxide to obtain a material with both retention properties and catalytic activity. A prototype reactor was developed to evaluate these properties. Then, a fluent from a used lubricating oil recycling industry located in the interior of the state of São Paulo was used to evaluate the performance of these porous membranes. The conditions of the tests performed in the reactor were as follows: circulation of 1.5 L of the effluent for 80 minutes, use of 4 membranes of approximately 8 g each and coupled to the reactor, with and without the presence of light and all tests were performed at room temperature. The concentration of organic compounds present in the effluent was analyzed by the technique called chemical oxygen demand (COD). The results showed a 23.5% reduction compounds for the TiO₂-impregnated porous glass membrane test in the reactor with light on. 20.2% for the same material in the reactor with light off and 16.9% for the porous vitreous membrane no impregnated with the light on. The difference between the results of the tests of the membranes employed with TiO₂ with and without light can be seen as possibility of photocatalysis due to TiO₂. The several developed materials both before and after reactor testing were characterized by optical microscopy (OM). Optical micrographs showed that the glassy membranes have adsorptive property. Finally, scanning electron imaging (SEM) and dispersive energy spectroscopy (EDS) results confirmed the presence of titanium on the membrane surface and porous structure.

Keywords: *Porous glassy membranes. Titanium dioxide. Wastewater treatment. Chemical Oxygen Demand (COD).*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Faixas de aplicação dos processos de separação com membranas em comparação com processos clássicos, em função das dimensões das espécies a serem separadas.....	22
Figura 2 - Esquemas de superfícies catalíticas ativas nas membranas cerâmicas: (a) Deposição de fino filme laminar interno à estrutura porosa; (b) Deposição de nanopartículas internamente à estrutura porosa; (c) Deposição no topo dos poros da membrana; (d) Constrições formadas por substâncias catalíticas a partir de CVD.....	24
Figura 3 - Estruturas das fases do dióxido de titânio.....	25
Figura 4 - Fotoativação de um semicondutor.....	26
Figura 5 - Esquema de ionização da água adsorvida na superfície do TiO ₂	28
Figura 6 - Fluxograma da execução das atividades.....	32
Figura 7 – Esquema ilustrativo do reator.....	35
Figura 8 - Aparelhos utilizados para realização da DQO.....	39
Figura 9 - Curva de calibração da DQO.....	40
Figura 10 - Foto do reator.....	43
Figura 11- Esquema de acoplamento do porta membranas.....	44
Figura 12 - Foto do pó de vidro retido na peneira de 80 Mesh.....	46
Figura 13 - Foto das membranas após etapa de prensagem.....	47
Figura 14 - Falha do suporte durante o processo de sinterização.....	48
Figura 15 - Membranas após o processo de sinterização.....	48
Figura 16 - Membrana vítrea porosa sem funcionalização.....	49
Figura 17 - a) Membrana vítrea porosa. b) membranas vítreas porosas funcionalizadas com TiO ₂ . c) Imagem obtida por microscopia ótica da membrana vítrea porosa. d) Imagem obtida por microscopia ótica da membrana vítrea porosa funcionalizada com TiO ₂	50
Figura 18 - Forma de acoplamento das membranas no porta membranas.....	50
Figura 19 - Foto do reator durante o funcionamento.....	51
Figura 20 - Ensaio de centrifugação.....	52
Figura 21: Gráfico da DQO em função do tempo para os três ensaios.....	54
Figura 22 - Imagem de microscopia ótica referente a membrana sem TiO ₂	56

Figura 23 - Imagem de microscopia ótica referente a membrana com TiO ₂ ...	56
Figura 24 - Imagem de microscopia ótica referente a membrana com TiO ₂ (foco no interior)	57
Figura 25 - MEV da membrana vítrea porosa (46x): a) sem TiO ₂ . b) com TiO ₂	58
Figura 26 - MEV da membrana vítrea porosa (400x): a) sem TiO ₂ . b) com TiO ₂	59
Figura 27 - MEV da membrana vítrea porosa funcionalizada com dióxido de titânio.....	60
Figura 28 - dióxido de titânio aderido a superfície da membrana.....	61
Figura 29 - EDS da membrana sem a funcionalização.....	62
Figura 30 - EDS da membrana funcionalizada com TiO ₂	62
Figura 31 - Vestígios de efluente adsorvido na membrana vítrea porosa.....	63
Figura 32 - Vestígios de efluente adsorvido na membrana vítrea porosa com TiO ₂	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Faixa de concentração de Óleos e Graxas em alguns Efluentes Industriais.....	29
Tabela 2- Produtos obtidos através da destilação fracionada do petróleo.....	30
Tabela 3- Principais materiais e equipamentos que serão utilizados.....	34
Tabela 4: Quantidade de cada tipo de membras que serão produzidas.....	38
Tabela 5: Parâmetros empregados para cada tipo de membrana produzidas.....	38
Tabela 6: Materiais e equipamento que serão utilizados.....	42
Tabela 7: Parâmetros de moagem e granulometria obtidas.....	45
Tabela 8 - Dados obtidos da DQO referente a membrana funcionalizada com TiO ₂ com luz.....	53
Tabela 9 - Dados obtidos da DQO referente a membrana funcionalizada sem TiO ₂ com luz.....	53
Tabela 10 - Dados obtidos da DQO referente a membrana funcionalizada sem TiO ₂ sem luz.....	53
Tabela 11 - Percentual de tratamento final do efluente após a filtragem.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais tipos de processos de separação por membranas comerciais com suas principais características.....	22
---	----

LISTA DE SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVD	Chemical Vapor Deposition
DAEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
LED	Light Emitting Diode
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
POA	Processos Oxidativos Avançados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	JUSTIFICATIVA.....	19
4	REFERENCIAL TEÓRICO	21
4.1	Membranas inorgânicas	21
4.1.1	<i>Membranas inorgânicas porosas.....</i>	23
4.2	Dióxido de titânio (TiO ₂)	24
4.3	Fotocatálise heterogênea.....	25
4.4	Efluentes	27
5	PROCEDIMENTO METODOLÓGICO DE PESQUISA.....	32
5.1	Fluxograma de atividades	32
5.2	Aquisições dos materiais e do efluente	33
5.3	Construção do reator.....	33
5.4	Fabricação das membranas vítreas porosas	36
5.5	Método da impregnação dos óxidos na membrana.	37
5.6	Descrição geral da metodologia.....	37
5.7	Funcionamento do reator	38
5.8	Caracterização do efluente	39
5.8.1	<i>Análise via DQO.....</i>	39
5.8.2	<i>Análise via centrifugação</i>	41
5.9	Caracterização das membranas fabricadas	41
5.9.1	<i>Caracterização das membranas antes do processo de filtração .</i>	42
5.9.2	<i>Caracterização das membranas após o processo de filtração</i>	42
5.10	Infraestrutura necessária.....	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
6.1	Construção do reator.....	43
6.2	Produção das membranas	45
6.2.1	<i>Obtenção do pó de vidro.....</i>	45
6.2.2	<i>Compactação dos corpos de prova</i>	47
6.2.3	<i>Sinterização das membranas</i>	47
6.2.4	<i>Funcionalização das membranas</i>	49
6.3	Funcionamento do reator	50

6.4	Caracterização do efluente	51
6.4.1	<i>Análise da centrifugação</i>	51
6.4.2	<i>Análise da DQO</i>	52
6.5	Caracterização das membranas antes da filtração	55
6.5.1	<i>Microscopia óptica antes da filtração</i>	55
6.5.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	57
6.6	Caracterização das membranas depois da filtração	62
6.6.1	<i>Microscopia óptica depois da filtração</i>	62
7	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

As membranas possuem características singulares, possibilitando o controle da taxa de permeação de determinadas substâncias químicas na separação de fases, dessa forma, uma parte será retida e a outra não, geralmente separando as partículas em suspensão através do processo de filtração (BAKER, 2004).

As membranas inorgânicas se destacam por apresentarem um amplo espectro de propriedades: elevada permeabilidade, alta capacidade seletiva, boa durabilidade, estabilidade química, várias formas de síntese e diferentes meios de controle de porosidade (BAKER, 2004; MAIA, 2006; VIEIRA, 2002). Essa vasta gama de atributos desperta um grande interesse tecnológico em diversas aplicações, tais como reatores químicos, biorreatores, imobilização enzimática, matriz para biorremediação, biomateriais e outras aplicações (CAMINATA, 2017; MAIA, 2006; RANGEL, 1997; VIEIRA, 2002).

Com o objetivo de funcionalizar a superfície, diversos materiais ou diferentes metodologias são utilizados para obter propriedades distintas (molhabilidade, adesão, biocompatibilidade e atividade catalítica). A funcionalização na escala nanométrica a macroscópica, amplia o espectro de aplicações em diversas áreas, como biotecnologia, biomedicina, catálise e separação magnética (CAMINATA, 2017; MATOS, 2016).

Um exemplo de composto utilizado como catalisador é o dióxido de titânio (TiO_2). Esse óxido é um semicondutor que possui propriedades peculiares, principalmente quanto à sua capacidade fotocatalítica. Sua utilização é bem diversificada, está presente em aplicações do cotidiano como protetor solar e inclusive em tecnologias de ponta como painéis fotovoltaicos (ATIK et al., 1995; BATISTA, 2010; DOS SANTOS, 2013).

Uma das possíveis aplicações para a fotocatalise é o seu uso no tratamento de efluentes. Os efluentes ou águas residuárias, são entendidos como subprodutos provenientes das indústrias. O grande problema é quando esse efluente é lançado de forma inadequada na natureza, na forma de líquidos ou de gases, sendo os principais responsáveis pela poluição do meio ambiente aquático. Dentre esses resíduos se destacam: efluentes industriais (óleos, corantes, etc.), agrícolas (pesticidas e fertilizantes químicos), esgoto doméstico

e lixo são os poluentes mais relevantes, em alguns casos agredem de forma drástica a fauna e a flora quando não tratados corretamente (MOURA, 2014).

O principal método e mais utilizado para a descontaminação de efluentes é o processo de lodos ativados. Este processo consiste na implantação de um sistema de lagoas de tratamento que realizam o processo de degradação da matéria orgânica por meio de determinados microrganismos. Esse mecanismo possui grande eficácia, entretanto, é muito complexo visto que para seu funcionamento adequado necessita de vários parâmetros: predominância de microrganismos ideais, quantidade certa de oxigênio dissolvido na água, temperatura correta, pH adequado e tempo necessário (OLIVEIRA, 2008). O controle dessas variáveis é essencial para que o processo seja eficiente, por isso é um método bastante trabalhoso e complicado (MENDONÇA, 2002).

Nesse contexto vislumbra-se o desenvolvimento de novas metodologias para o tratamento e adequação desses efluentes, destacando assim o desenvolvimento de novos materiais que possam desempenhar funções degradativas paralela aos microrganismos vivos e que possuam menos complexidade de controle. Alguns exemplos desses materiais são: membranas porosas vítreas que possuem grande capacidade adsortiva e a incorporação do dióxido de titânio responsável por desempenhar processos oxidativos avançados (POA). Assim, essas novas membranas vítreas funcionalizadas com TiO_2 podem atuar como um catalisador e permitindo degradar matéria orgânica (inclusive moléculas complexas e tóxicas, as quais são difíceis de serem digeridas por microrganismos) através da fotocatalise (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a efetividade das membranas vítreas porosas e membranas vítreas porosas impregnadas com dióxido de titânio visando obter atividade catalítica para tratamento de efluente.

2.2 Objetivos Específicos

- Construção de um protótipo de reator que permita testar as membranas através da circulação do efluente;
- Fabricação de membranas vítreas porosas e membranas vítreas porosas impregnadas com TiO_2 ;
- Observar a capacidade de funcionamento do reator;
- Verificar a capacidade adsortiva e catalítica das membranas utilizando um efluente cedido por uma empresa de reciclagem de óleo usado;
- Caracterizar as membranas pelas técnicas: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Analisar e comparar tratamento do efluente em função do tempo no reator pela técnica denominada demanda química de oxigênio (DQO);

3 JUSTIFICATIVA

A Resolução CONAMA 357 estabelece que o limite de óleos, graxas e óleos minerais nos efluentes é de 20 mg/L, portanto, as empresas que geram esses efluentes realizem tratamentos adequados para permitir o descarte na natureza sem divergir desta norma (CONAMA, 2005).

Nesse contexto, é de suma importância buscar outras formas de tratamento de efluentes. Dentre elas se destacam o uso de materiais com alta capacidade adsortiva. As membranas vítreas porosas apresentam ótima capacidade adsortiva, podendo então aprisionar matéria orgânica em sua estrutura microporosa (VIEIRA, 2002).

É comprovado que o dióxido de titânio possui propriedade fotocatalítica, sendo que essa característica possibilita a degradação de matéria orgânica através de processos oxidativos avançados (POAs), portanto, merece destaque, podendo ser uma forma alternativa para descontaminação desses efluentes (ATIK et al., 1995).

O meio mais utilizado para tratamento de efluentes é através do sistema de lodos ativados. É um processo eficiente, entretanto, muito complicado pelo fato de requerer um controle rigoroso dos parâmetros envolvidos. Outro problema enfrentado é a vulnerabilidade. As bactérias específicas que atuam diretamente na degradação da matéria orgânica podem facilmente sofrer com intempéries como: chuva, temperatura, organismos vivos competitivos (MENDONÇA, 2002).

O reator é uma peça chave do trabalho, através dele é possível verificar se de fato realmente o material possui as propriedades relacionadas ao tratamento de águas residuárias. O reator desenvolvido permitirá a continuidade da linha de pesquisa, possibilitando também no futuro, avaliar outros tipos de membranas desenvolvidas.

Dessa forma, o presente trabalho está inserido em uma área de pesquisa emergencial no nível mundial, devido ao fato da pesquisa estar relacionada com a tecnologia de separação – membranas seletivas que insere esse trabalho nos seguintes temas: tratamento/reaproveitamento de águas residuárias, sistemas alternativos para tratamento de águas.

O presente trabalho de conclusão de curso teve como objetivo investigar as membranas vítreas porosas funcionalizadas com dióxido de titânio visando obter propriedades catalíticas e adsorptivas.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Membranas inorgânicas

As membranas são barreiras físicas com determinadas propriedades físico-químicas que permitem passar apenas uma fase de uma mistura (BAKER, 2004; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MUDLER, 1996).

As membranas podem ser classificadas quanto ao material com os quais são fabricadas, sendo naturais ou sintéticas. Dentre as membranas naturais, se destacam as membranas biológicas ou celulares se diferenciando por possuir duas camadas ou mais de lipídios, sendo a partir dele a propriedade de selecionar o que passa ou não. Por outro lado, existem também as membranas sintéticas, que são divididas em: membranas orgânicas, fabricadas a partir de materiais poliméricos e membranas inorgânicas, fabricadas a partir de materiais metálicos e cerâmicos (BAKER, 2004; CAMINATA, 2017; DIEHL, 2010; MUDLER, 1996).

Características relativas à morfologia, como distribuição de tamanhos de poros, porosidade superficial e espessura, bem como propriedades de transporte, tais quais seletividade e permeabilidade a gases e líquidos, são de grande relevância para a caracterização de membranas porosas. Para que haja o transporte de espécies químicas através das membranas, é necessária a ação de uma força motriz atuando sobre as mesmas. Podem ser utilizados como força motriz gradientes de pressão, de concentração química das espécies, de potencial elétrico, entre outros (DIEHL, 2010; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). O Quadro 1 apresenta os principais tipos de processos de separação por membranas comerciais. De forma comparativa aos processos clássicos de separação, a Figura 1 apresenta a faixa de atuação dos diferentes tipos de processos quanto ao tamanho das espécies químicas a serem separadas.

Os processos de separação por membranas podem atuar conjuntamente com outros métodos de separação, além de serem alternativas viáveis aos processos clássicos, fazendo com que tenha alta relevância tecnológica e comercial em áreas como tratamentos de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos,

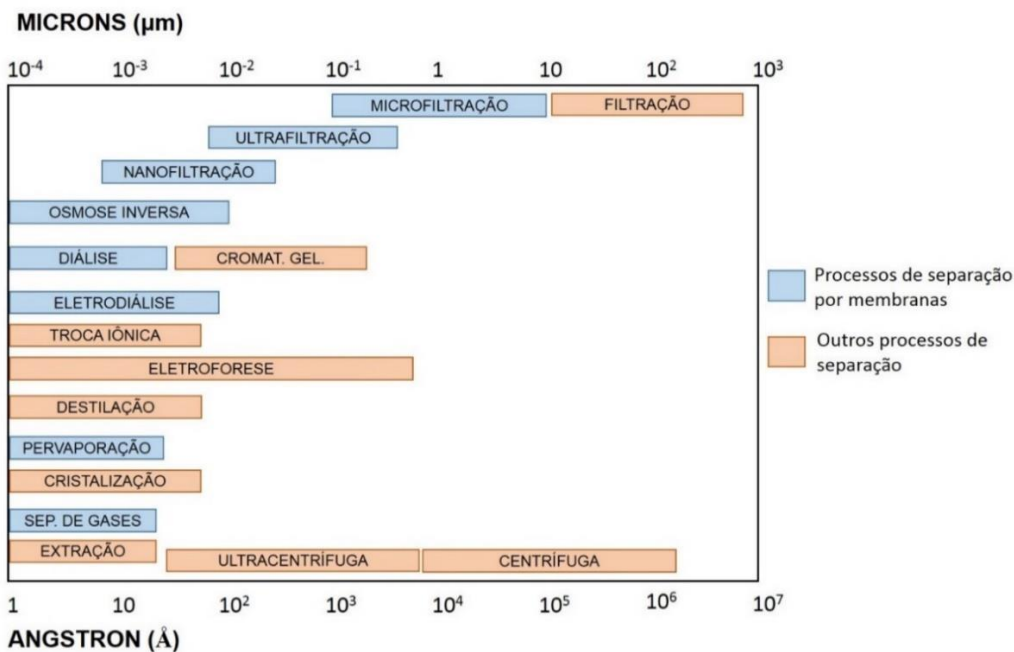
têxteis, químicos, entre outros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; SILVA; LIRA, 2006; VIEIRA, 2002).

Quadro 1 – Principais tipos de processos de separação por membranas comerciais com suas principais características. ΔP = Diferença de Pressão; ΔC = Diferença de concentração; ΔE = Diferença de Potencial Elétrico.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração	ΔP (0,5 a 2,0 atm)	Material em suspensão, bactérias	Águas e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana, concentração de células
Ultrafiltração	ΔP (1 a 7 atm)	Colóides, macromoléculas	Água, sais solúveis de baixa massa molar	Recuperação de pigmentos e óleo
Nanofiltração	ΔP (5 a 25 atm)	Moléculas de massa molar média	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Bioreatores de membranas
Diálise	ΔC	Moléculas de massa molar alta	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise; recuperação de NaOH
Eletrodiálise	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração soluções salinas; purificação de águas

Fonte: Adaptado de Caminata (2017).

Figura 1 – Faixas de aplicação dos processos de separação com membranas em comparação com processos clássicos, em função das dimensões das espécies a serem separadas.



Fonte: Adaptado de Caminata (2017).

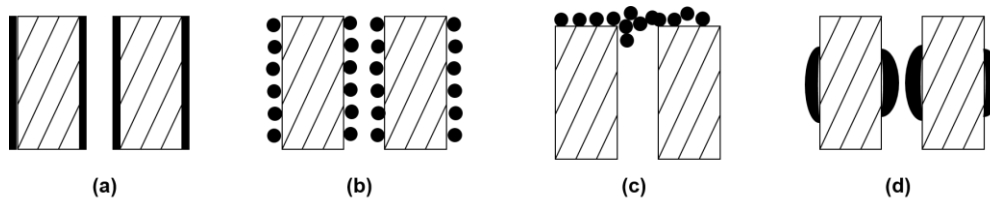
4.1.1 Membranas inorgânicas porosas

As membranas inorgânicas podem ser fabricadas com diversas morfologias, tanto densas quanto porosas, utilizando-se de materiais como metais, óxidos metálicos, zeólitas, carbono e vidro. As membranas densas são, geralmente, produzidas com os metais paládio, prata, níquel e suas ligas, podendo, também, ser produzidas com cerâmicas como a zircônia estabilizada. O processo de transporte das espécies químicas através das membranas densas ocorre principalmente por difusão, são exemplos os casos das membranas de paládio que possuem permeabilidade ao hidrogênio, membranas de prata e de óxido de zircônio que possuem permeabilidade ao oxigênio. (MUDLER, 1996; RANGEL, 1997).

Algumas propriedades que tornam as membranas cerâmicas atrativas quando comparadas às poliméricas são: resistências térmica e química, estabilidade biológica, maior durabilidade, facilidade de limpeza, grande controle de distribuição de tamanho de poros e diversidade em formatos para confecção. Vários materiais cerâmicos têm sido utilizados na confecção de membranas, dentre eles destacam-se alumina, zircônia, titânia, cordierita, sílica e vidro reciclado (RANGEL, 1997; VIEIRA, 2002).

As membranas porosas fabricadas a partir de vidro possuem propriedades mecânicas inferiores às poliméricas e metálicas, e, em temperaturas de trabalho acima de 800 °C sofrem mudanças estruturais implicando em variações dos tamanhos de poros (RANGEL, 1997). Entretanto, as superfícies vítreas permitem funcionalização a partir de vários tipos de compostos de modo a acrescentar propriedades no processo de separação (MUDLER, 1996; RANGEL, 1997; SILVA; LIRA, 2006; VIEIRA, 2002). Dentre os modos de se obter uma superfície catalítica ativa estão a deposição de um filme fino de substância catalítica sobre a membrana e/ou nos poros, deposição de nanopartículas de substância catalítica na estrutura porosa, e formação de constrições na estrutura porosa através da deposição química a vapor (CVD) (MUDLER, 1996; SILVA; LIRA, 2006), como demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Esquemas de superfícies catalíticas ativas nas membranas cerâmicas: (a) Deposição de fino filme laminar interno à estrutura porosa; (b) Deposição de nanopartículas internamente à estrutura porosa; (c) Deposição no topo dos poros da membrana; (d) Condições formadas por substâncias catalíticas a partir de CVD.



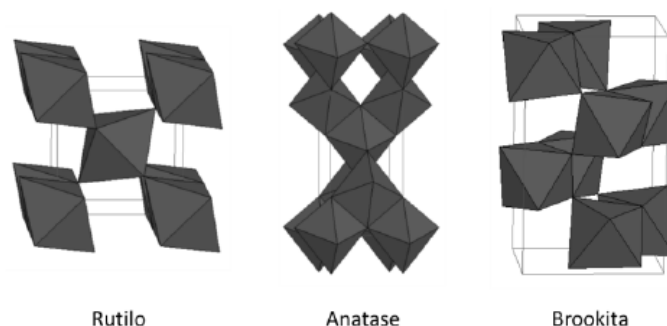
Fonte: Adaptado de Caminata (2017).

4.2 Dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio é um semicondutor inorgânico com propriedades de relevantes para a tecnologia moderna. Além de possuir um custo relativamente barato, está presente em várias aplicações de destaque como: revestimentos anti-corrosão, pigmento para tinta branca, protetor solar, uso como corante na culinária, carga para polímeros e importante para células fotovoltaicas (Atik et al., 1995; Batista, 2010).

O TiO_2 pode ser encontrado em três fases diferentes ilustradas na Figura 3, rutilo, anatase e brookita, os dois primeiros de fase tetragonal e o último de fase ortorrômbica. Todos possuem propriedades catalíticas, entretanto a fotocatalise é mais intensa na fase anatase, pois é a mais fotoativa. Essa fase desempenha bem o seu papel de catalisador, também muito estudado e utilizado por não apresentar toxicidade e possuir boa estabilidade química para ampla faixa de pH e ser fotoestável (TERAN, 2014).

Figura 3 – Estruturas das fases do dióxido de titânio.



Fonte: Adaptado de Alesio, 2012

Área superficial da partícula, capacidade de impedir a recombinação entre elétron e buraco, eficácia de adsorção e a morfologia do cristal são características que também influenciam diretamente na eficiência do catalisador (SURI et al., 1993).

A ilmenita é o principal mineral de titânio encontrado na natureza, sendo esse o mais viável para extração. Para realizar seu beneficiamento na indústria, são empregados dois processos químicos diferentes: via sulfato e via cloreto, sendo obtidos alcóxidos, que posteriormente são convertidos em dióxido de titânio por meio da hidrólise (Wu et al., 2010).

O dióxido de titânio está sendo amplamente estudado como um catalisador de compostos orgânicos, se destacando principalmente na degradação de matéria orgânica complexa e de difícil decomposição, gerando então novos compostos biodegradáveis ou completa deterioração. Esse tipo de mecanismo é classificado como processo oxidativo avançado (POA) (SALEIRO et al, 2010).

A fotocatalise é dividida em homogênea e heterogênea. Ambas possuem a atuação direta do radical hidroxila, sendo que para a fotocatalise homogênea o radical é proveniente do reagente peróxido de hidroxila, enquanto para a fotocatalise heterogênea o radical é formado através das presenças de: semicondutor, água e luz. O respectivo processo será detalhado a seguir (TERAN, 2014).

4.3 Fotocatálise heterogênea

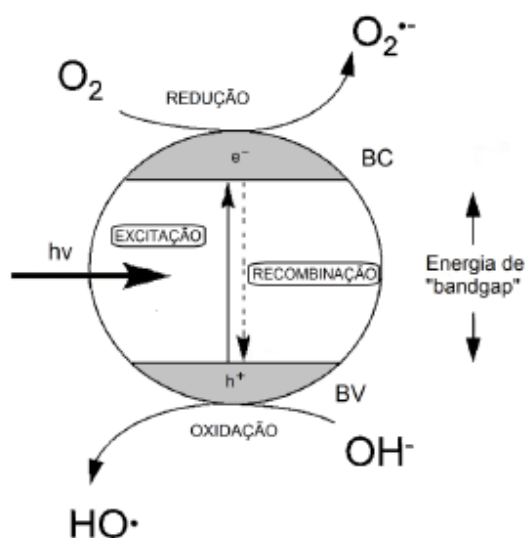
A fotocatalise heterogênea está inclusa na classe dos processos oxidativos avançados (POAs), processo este que consiste na excitação eletrônica de um fotocatalisador juntamente com a atuação da água em algum composto orgânico. Essa propriedade possibilita sua aplicação na indústria como um interessante meio de tratamento de efluentes industriais e também na descontaminação ambiental (FUJISHIMA E RAO, 1997; KHATAEE et al., 2011; ZIOLLI E JARDIM, 1998).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos que estão fundamentados na atuação de radicais livres, dentre eles, o principal é o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), que é obtido através da fotocatalise realizada pelo dióxido de

titânio. A adição de oxigênio (sistema de aeração) no momento da fotocatalise heterogênea possibilita uma maior taxa de degradação de matéria orgânica (PINTO, 2015). O radical hidroxil apresenta elevada capacidade oxidativa, desempenhando papel interessante na degradação de compostos orgânicos, apresentando assim, uma forma alternativa para degradação de efluentes orgânicos, que pode ser aprimorada com a adição de oxigênio no meio reacional (ALBUQUERQUE, 2015).

Os fotocatalisadores, assim como o dióxido de titânio, possuem duas regiões de níveis energéticos diferentes separadas por uma região chamada de “*band gap*”. A banda de valência, que é a região de energia mais baixa e a banda de condução, região na qual é permitido que os elétrons fiquem livres para se moverem pela da rede cristalina. A eficácia dessa condutividade obtida pode ser considerada semelhante a condutividade elétrica dos metais. O mecanismo de fotoativação está descrito na Figura 4 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Figura 4 – Fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Balbino, 2015

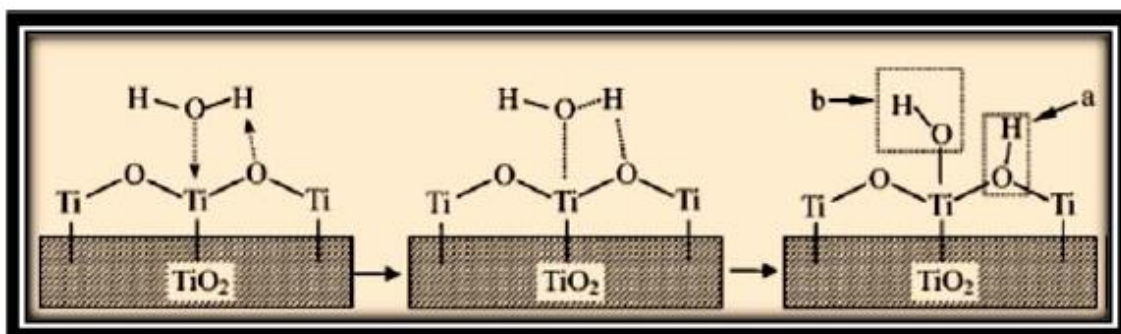
Para excitar o elétron e promovê-lo é necessário que ocorra o salto eletrônico da banda de menor energia para outra de maior energia, também conhecida como banda de valência (BV) e banda de condução (BC) respectivamente (PASCHOALINO, 2008). O fenômeno só ocorre quando o semicondutor é irradiado com fótons com energia suficiente para vencer essa barreira de energia do “*band gap*”, quando isso acontece um elétron da banda

de valência passa para uma região mais energética, a banda de condução, formando assim um elétron e um buraco ao mesmo tempo (e_{BC^-} e h_{BC^+} respectivamente), conforme a equação 1. As lacunas apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 V a +3,5 V, ou seja, é um valor positivo o suficiente para gerar radicais ($\bullet OH$). O íon hidroxila (OH^-) e a água em contato com a superfície do catalisador no momento da fotoativação formam como produto o radical hidroxil ($\bullet OH$) que possui uma grande capacidade de oxidação, permitindo assim a degradação do composto orgânico. As Equações 2 e 3 explicitam as reações em questão (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



A Figura 5 ilustra o mecanismo de dissociação da molécula de água na superfície do catalisador. O grupo (OH^-) associado com o íon de Ti^{4+} indicado como “b” na figura apresenta menor basicidade que o íon H^+ associado ao íon O^{2-} da superfície cristalina do dióxido de titânio representado por “a”. Através da fotoativação do catalisador são gerados buracos e elétrons, dessa forma o íon (OH^-) apresenta uma maior instabilidade, favorecendo uma melhor acomodação em si desse elétron que foi excitado, possibilitando a formação do radical hidroxil ($\bullet OH$) (ALBUQUERQUE, 2015).

Figura 5 – Esquema de ionização da água adsorvida na superfície do TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Albuquerque, 2015.

4.4 Efluentes

Por definição, efluentes são subprodutos líquidos ou gases provenientes da ação do homem. Tanto resíduos industriais quanto os domésticos são considerados efluentes. Em geral, os efluentes agridem o meio ambiente e a maioria da biodiversidade sofre danos com o descarte de efluentes não tratados (DE MOURA, 2014; WAELKENS, 2010).

A eutrofização de cursos hídricos é um fenômeno que pode ser ocasionado pelo descarte de efluentes não tratados. Esse processo ocorre devido alta quantidade de matéria orgânica depositada em meios aquáticos, juntamente com a elevação de fosfato e de nitrato. A presença dos contaminantes citados, resultam no crescimento de algas que povoam a superfície do rio. A população excessiva dessas algas impede a passagem da luz, resultando na redução da fotossíntese, implicando na morte de boa parte da vida aquática desse ecossistema por falta de oxigênio (DE MOURA, 2014).

Os óleos estão entre os principais resíduos, pois estão presentes na maioria dos efluentes. Os óleos minerais e sintéticos são geralmente nocivos para os seres vivos quando em contato com a pele ou ingerido, podendo causar diversas patologias. Quando descartado em meio aquático, devido ao seu processo de degradação, o oxigênio dissolvido é consumido, reduzindo drasticamente sua concentração e por consequência elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBQ) e demanda química de oxigênio (DQO), causando assim alteração nesse ecossistema (WAELKENS, 2010; CETESB, 2001).

A legislação que regulamenta a emissão de óleos e graxas está de fato cada vez mais preocupada com a poluição de meios aquáticos, pois estão sendo elaboradas leis cada vez mais rígidas. Com o passar do tempo, segundo os artigos 18 e 19A do Decreto 8468 de 1976, válidos no estado de São Paulo, o limite de concentração de óleo era de 150 mg/L para disposição no sistema de esgotos e 100 mg/L para descarte direto em corpo d'água, enquanto a resolução CONAMA 357, redigida no ano de 2005, elaborou uma legislação mais severa, reduzindo os valores para concentrações máximas de óleo: 50 mg/L para óleo vegetal e 20 mg/L de óleo mineral em corpos d'água (CONAMA, 2005). A Tabela 1 abaixo exemplifica a concentração de óleos e graxas para alguns efluentes de diferentes processos industriais.

Tabela 1: Faixa de concentração de Óleos e Graxas em alguns Efluentes Industriais.

Processo industrial	Concentração de óleos e graxas (mgL ⁻¹)
Laminação a quente	20
Laminação a Frio	700
Laminação a Frio (Fluido Refrigerante)	2.088 – 48.742
Laminação de Alumínio	5.000 – 50.000
Produção de Latinhas (formação)	200.000
Processamento de Alimentos	3.830
Processamento de Alimentos (Peixe)	520 – 13.700
Lavagem e Penteação de Lã	1.605 – 12.260
Curtumes	40.200
Acabamento de Metais	4.000 – 6.000
Refinarias de Petróleo	10 – 3.200

Fonte: Adaptado de Waelkens, 2010.

Existem quatro tipos de óleo: óleo vegetal, óleo sintético, óleo essencial, óleo mineral. O óleo lubrificante é constituído basicamente de óleo mineral, que será abordado nesse tópico para melhor compreensão do efluente utilizado. Para definir o significado de óleo mineral, é necessário primeiramente entender o conceito de petróleo. O petróleo cru é composto por hidrocarbonetos de vários tamanhos de cadeia carbônica, sendo que cada cadeia apresenta propriedades físicas diferentes. A diferença de temperatura de ebulição possibilita o fracionamento do petróleo, dessa forma, é possível selecionar determinadas faixas de temperaturas com seus respectivos tamanhos de cadeias carbônicas. A partir dessa determinada faixa de temperatura (400 °C – 510 °C) é obtido o respectivo intervalo da quantidade de carbono por cada cadeia do óleo lubrificante. A Tabela 2 elenca as determinadas faixas de temperaturas do fracionamento do petróleo (SILVA, 2011).

Tabela 2: Produtos obtidos através da destilação fracionada do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Uso
Gás GLP	Até 40	C ₁ -C ₄	Gás doméstico e industrial
Gasolina	40 – 175	C ₅ – C ₁₀	Combustível de automóvel e solvente
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂	Combustível de avião e solvente
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel e fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	Insumo para lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈ ou mais	Asfalto, piche e impermeabilizantes

Fonte: Adaptado de SILVA, 2011.

Geralmente os efluentes que apresentam óleos e graxas em suas composições, estão emulsionados, o que dificulta sua separação da água. A emulsificação pode ser dada de duas formas: mecânica ou química.

Na emulsificação mecânica, o processo ocorre quando existe um alto grau de agitação e mistura. A emulsificação por meio químico ocorre devido a utilização de agentes emulsificantes, geralmente um surfactante, o detergente é um exemplo. Os surfactantes possuem duas partes distintas em sua molécula, uma parte hidrofílica/organofóbica e outra parte hidrofóbica/organofílica. De forma que uma parte da molécula do surfactante fica em contato com o óleo e a parte oposta em união com água. Essa característica do surfactante só é possível pelo fato de uma parte da molécula ser polar enquanto a outra parte é apolar. Margarina, maionese, leite, fluido de corte para usinagem são exemplos de emulsões (WAEKENS, 2010; COSTA,2007).

Existem várias formas de separar esse óleo emulsionado, sendo que um meio é o processo de flotação. A flotação pode ser realizada de duas formas dependendo da mistura, a primeira é feita através da adição de bolhas, o outro tipo é por meio da adição de um líquido com densidade intermediária que não dissolve nenhum dos componentes. Dessa forma, o menos denso flutuará para superfície e o mais denso será separado, permanecendo no fundo do recipiente, possibilitando a separação da mistura. Determinados tipos de polímeros podem ser utilizados para desempenhar essa função de aglomeração do óleo (ROSA, 2002).

A eficiência da flotação é alta, porém limitada. A capacidade de separação é extremamente reduzida para tamanho de gotas menores que 10 μm e para tamanho de gotas menores que 2 μm não ocorre separação alguma (ROSA, 2002).

Uma forma de solucionar esse problema é realizar outros processos complementares a flotação, como por exemplo o processo de lodos ativados, sendo amplamente aplicado pelo fato de possuir grande eficácia, entretanto, apresenta uma certa dificuldade para tratar efluentes tóxicos que reduzem a quantidade desses microrganismos que atuam no processo de degradação da matéria orgânica.

Dessa forma, outros meios de separação para o tratamento desses efluentes estão sendo investigados, dentre eles se destacam: uso de membranas para filtração, materiais com alta capacidade de adsorção (carvão ativado, argila organofílica), oxidação química (ozonização) e processos oxidativos avançados (materiais fotocatalíticos), possibilitando assim a remoção

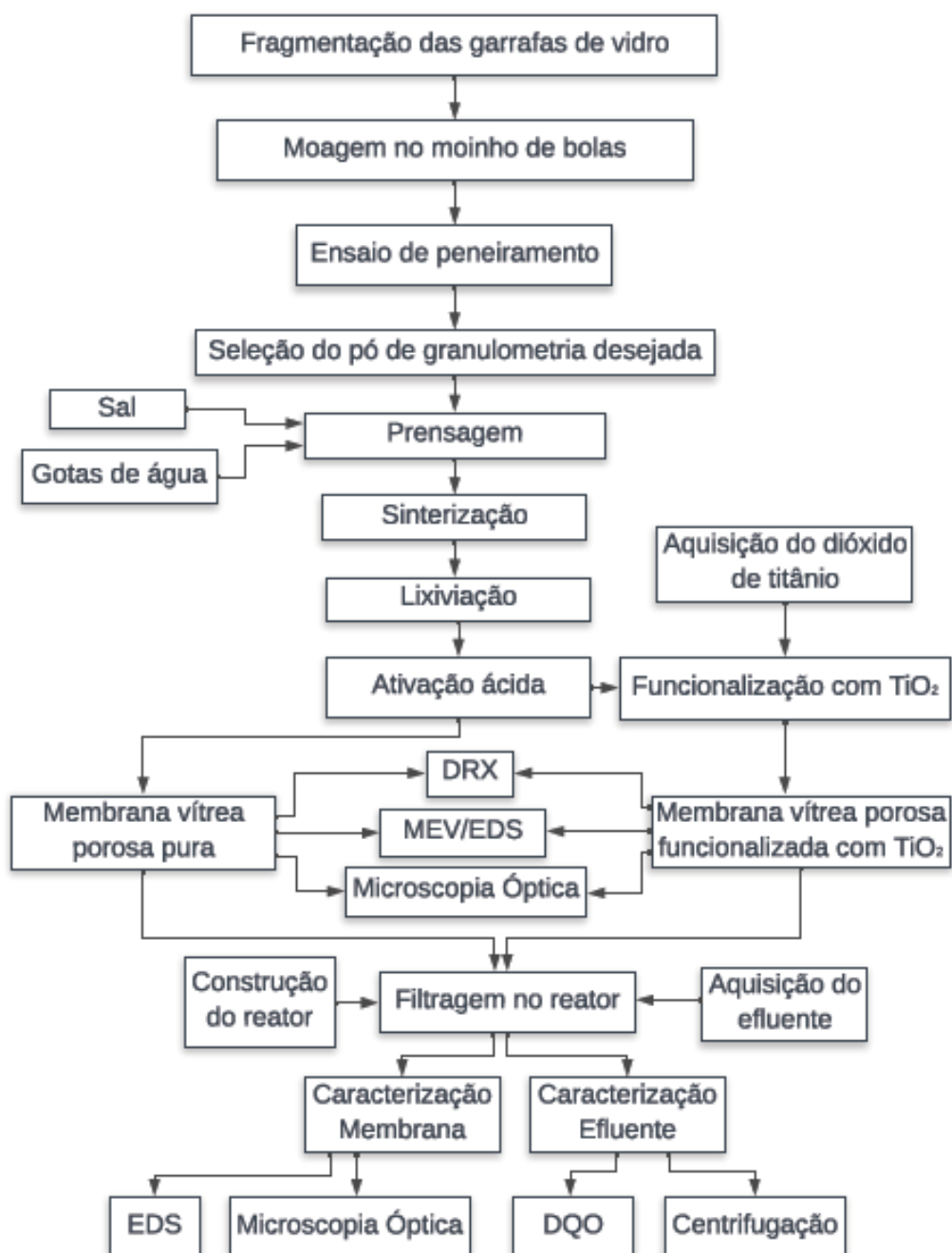
desse óleo, resultando em um efluente que atenda a legislação CONAMA, com concentração de óleo inferior a 20 mgL^{-1} e permitindo então, o seu descarte em meios aquáticos (WAEKENS, 2010; ALBUQUERQUE, 2015; CONAMA, 2005).

5 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO DE PESQUISA

5.1 Fluxograma de atividades

A Figura 6 apresenta um fluxograma do plano de trabalho que foi realizado.

Figura 6 - Fluxograma da execução das atividades.



Fonte: autoria própria.

5.2 Aquisições dos materiais e do efluente

Foi adquirido um pó comercial de dióxido de titânio de fase Rutilo, a ideia inicial era comprar o TiO_2 de fase Anatase, porém não foi adquirido por falta de disponibilidade no mercado. As membranas vítreas porosas foram fabricadas segundo a metodologia descrita em Vieira, D. C. (2002). A elaboração do reator, no qual as membranas foram acopladas foi construído pelo autor deste trabalho de conclusão de curso e será descrito posteriormente.

O efluente foi utilizado para avaliar a efetividade do reator com as membranas utilizado um efluente rerrefino de óleo lubrificante (parceria com uma empresa do estado de São Paulo que não permitiu a divulgação do seu nome).

5.3 Construção do reator

A construção do reator está fundamentada de acordo com duas referências principais: Torres (2007) e Silva (2007). A partir de um estudo desses referenciais teóricos, o autor deste trabalho de conclusão de curso planejou um reator para acoplar devidamente as membranas com suas respectivas dimensões. Esse protótipo de pequena escala poderá ser aplicado para escalas de maior dimensão, sendo o objetivo central do projeto de pesquisa coordenado pela professora orientadora. Outro ponto importante é a escolha de materiais de baixo custo, visto que os recursos foram limitados.

Os materiais adquiridos foram: chapas de madeira, placas de vidro, mangueira transparente (1/4 polegada de diâmetro nominal), bomba de circulação, bomba de aeração, pedra de borbulhação, luminária de LED, parafusos, válvula, torneira, bocal conector de mangueira macho (1/4 polegada), cola para vidros, veda rosca, filtro de linha, plugue macho, hastes de cola quente.

Após a finalização do trabalho de conclusão de curso, o reator será doado para o grupo de pesquisa coordenado pela professora orientadora deste trabalho, possibilitando a continuação da linha de pesquisa da professora Dra. Delia Vieira do Carmo.

As principais partes do reator e suas respectivas funções estão descritas na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 – Principais materiais e equipamento que serão utilizados.

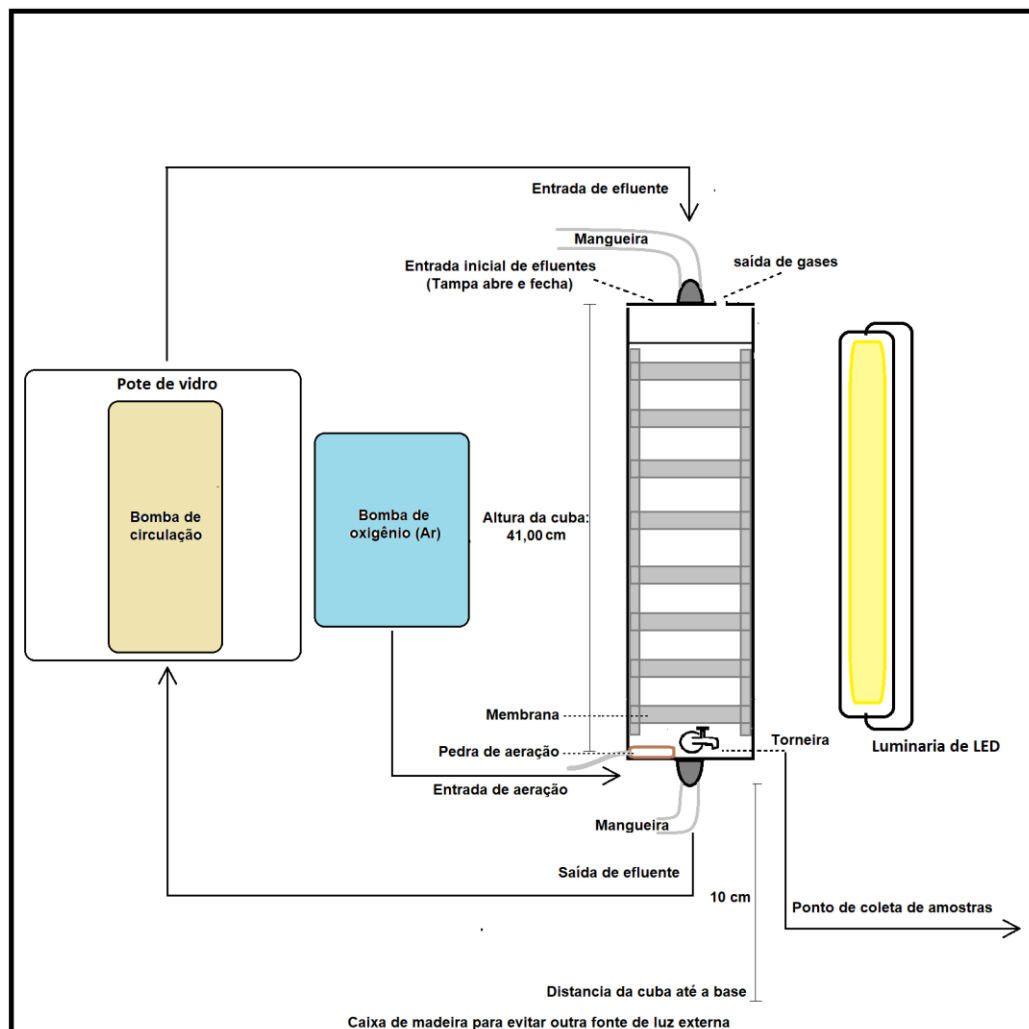
Partes do reator	Função	Imagem
Bomba de circulação	Circular a água dentro do reator	
Bomba de ar	Realizar o processo de aeração	
Pedra de aeração	Reduzir o tamanho das bolhas	
Mangueira transparente	Permitir o fluxo interligando o sistema	
Bocal macho	Unir a cuba com a mangueira	
Torneira	Permitir a coleta de amostras de efluente.	
Pote de vidro	Acoplar a bomba de circulação	
Luminária	Emitir luz para fotocatálise	
Filtro de linha	Facilitar a conexão para ligar os aparatos	
Bastão de cola quente	Montar um porta membranas	
Placas de vidro	Fabricar a cuba do reator	
Placas de madeira	Construir caixa para evitar luz externa	

Fonte: Autoria própria.

A montagem do reator tem como início a perfuração dos vidros usando uma furadeira para acoplar a válvula e os bocais conectores de mangueira. Após serem encaixados e colados, o próximo passo foi a fixação das placas de vidro. As mangueiras foram devidamente encaixadas nas bombas de circulação e de aeração nos bocais do reator. A lâmpada foi posicionada de forma paralela a cuba do reator. Para a elaboração do porta membranas (capacidade total: 8 membranas), as hastes foram cortadas e coladas de forma que consigam fixar bem as membranas, para seu devido posicionamento na cuba. As placas de madeira foram parafusadas para formar uma caixa que possa vedar o interior da luz externa.

O esquema do reator está ilustrado de acordo com a Figura 7 abaixo:

Figura 7 – Esquema ilustrativo do reator.



Fonte: Autoria própria.

Primeiramente foi necessário encaixar o porta membranas, fabricado a

partir de bastão de cola quente, feito isso, o funcionamento do reator é dado após ligar o filtro de linha, que por sua vez, fornecerá energia elétrica às bombas e a lâmpada.

5.4 Fabricação das membranas vítreas porosas

O processamento das membranas vítreas porosas foi realizado seguindo as diretrizes descritas por VIEIRA (2002), utilizando o princípio de preenchimento (*filler principle*), essa metodologia está descrita abaixo.

A primeira etapa foi fragmentar as garrafas de vidro com um martelo numa caixa, com o objetivo de produzir cacos menores que 2 cm para realizar posteriormente o processo de moagem.

A cominuição escolhida foi a moagem via moinho de bolas. Os parâmetros utilizados foram: 150 rpm, 44 bolas de porcelana (massa média 15,659 g). Foi padronizado inserir sempre 450g de material para realizar a moagem. O tempo de moagem foi variado para verificar qual seria o melhor parâmetro para se obter maior quantidade de material retido na peneira de mesh 80.

O pó de vidro resultante do processo de cominuição citado foi peneirado nas seguintes malhas: 35 mesh e 80 mesh cujo objetivo é selecionar os pós a serem utilizados na confecção das membranas. O pó utilizado na confecção das membranas foi o material retido na peneira de 80 mesh.

Os pós de vidro separados na peneira de 80 mesh foram misturados com cloreto de sódio e gotas de água. A proporção utilizada para produzir cada membrana foi de: 8,00 g de pó de vidro, 2,00 g de NaCl e 5 gotas de água destilada.

Para a mistura descrita, a compactação foi realizada na prensa hidráulica de 15 ton, da marca SKAY, do Laboratório de Cerâmicas do DAEMA – UTFPR/Londrina. A pressão de prensagem escolhida foi de 5 toneladas mantida por 2 minutos.

As membranas foram sinterizadas em 700 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ e tempo de permanência de 1 hora, sendo utilizado o forno do Laboratório de Materiais Cerâmicos do DAEMA – UTFPR – Londrina.

Os parâmetros descritos acima foram escolhidos através da tese da Dra. Delia do Carmo Vieira (2002), sendo que nessas condições citadas, as membranas vítreas apresentam o grau de porosidade otimizado para serem utilizadas como filtro.

Durante o processo de sinterização, ocorre o aprisionamento do NaCl na matriz vítrea, sendo que nesta temperatura não tem a sinterização e nem a reação do sal com a matriz vítrea. As porosidades dessas membranas dependem diretamente da retirada do cloreto de sódio da matriz vítrea, portanto se faz necessário o tratamento de lixiviação nas amostras. Esse processo consistiu em deixar os corpos de provas confeccionados por no mínimo 3 dias em água, sendo que a troca dessa água foi realizada pelo menos três vezes ao dia.

5.5 Método da impregnação dos óxidos na membrana.

O método escolhido para a elaboração das membranas de dióxido de titânio foi uma adaptação do método de impregnação descrito por Gaioto (2016).

Para realizar a impregnação das membranas, foi utilizada uma suspensão com as seguintes proporções: 9 g TiO_2 para 200mL H_2O . A mistura foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos, feito isso, as membranas porosas vítreas foram colocadas em contato com essa suspensão por 30 minutos mantendo a agitação. Em seguida deve ser realizado a secagem a 100 °C por 30 minutos e calcinação a 350 °C por 1 hora (GAIOTO,2016). A fim de verificar a quantidade de funcionalização obtida, cada membrana foi pesada antes e depois desse processo. A funcionalização também será evidenciada em outras análises como MO e MEV.

5.6 Descrição geral da metodologia

Com o objetivo de obter dados para realizar uma devida comparação, foram produzidas várias membranas seguindo os procedimentos citados. A

Tabela 4 abaixo, descreve a quantidade de cada membrana que foram produzidas e a devida proporção de óxido de titânio presente em cada uma.

Tabela 4: Quantidade de cada tipo de membranas que foram produzidas.

Tipos de membranas	Quantidade a ser produzida
Membrana sem TiO ₂	5
Membrana com TiO ₂	10
Total	15

Fonte: Autoria própria.

O porta membranas possui capacidade para acoplar 8 membranas, entretanto, foram usadas para cada processo de filtração apenas 4 membranas por cada parâmetro testado, sendo assim, foram produzidas 12 membranas de cada tipo com o objetivo de avaliar cada um dos parâmetros descritos na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5: Parâmetros empregados para cada tipo de membrana produzidas.

Tipos de membranas	Com luz e sem aeração	Sem luz e sem aeração
0%TiO ₂	X	
Membrana com TiO ₂	X	X

Fonte: Autoria própria.

5.7 Funcionamento do reator

O efluente cedido pela empresa foi utilizado para testar a eficiência das membranas juntamente com a capacidade de funcionamento do reator. Em cada teste no reator, foi circulado 200 mL de efluente para realizar a aclimatação do reator, realizando seu funcionamento por 3 minutos. O próximo passo foi esvaziar o reator e depois adicionar 1500 mL de efluente.

Após acoplar devidamente as membranas vítreas (sem TiO₂ ou com TiO₂) no porta membrana, foi circulado no reator e iniciando o processo de filtração ao ligar o filtro de linha do reator. O tempo total do ensaio foi de 80 minutos e a coleta de amostra sendo a cada 20 minutos. Importante ressaltar

que deve ser coletado a amostra referente ao tempo inicial (T_0) antes de ser iniciado o funcionamento. As amostras foram analisadas pela técnica denominada demanda química de oxigênio (DQO)

5.8 Caracterização do efluente

5.8.1 Análise via DQO

A DQO é uma técnica que expressa seu resultado em demanda química de oxigênio, ou seja, é a quantidade em massa de oxigênio que é necessário para oxidar toda matéria orgânica contida em determinada amostra, possibilitando quantificar a quantidade da orgânicos em determinada amostra.

A principal norma que parametriza a análise da DQO é a ASTM D1252. Existe também a norma ABNT para essa técnica, contudo está assinalada atualmente no site da ABNT como “cancelada”, portanto, os testes se sucederam utilizando a norma ASTM D1252.

As amostras de efluentes foram analisadas logo após cada etapa de filtragem por meio da técnica DQO. Como mencionado anteriormente, a cada 20 minutos de funcionamento do reator, aproximadamente 50 mL de amostras de efluentes foram retiradas e analisadas, sendo analisadas um total 5 amostras.

Durante seu processo é necessário a etapa de digestão, na qual 2,0 mL amostra, juntamente com seus reagentes: ácido sulfúrico, sulfato de prata, dicromato de potássio e sulfato de mercúrio permaneceram por 2 horas a 150 °C no bloco digestor marca PoliControl (Figura 8). A etapa seguinte consiste em realizar a leitura da absorbância no espectrofotômetro devidamente calibrado e ajustado para realizar a leitura da absorbância em 600nm.

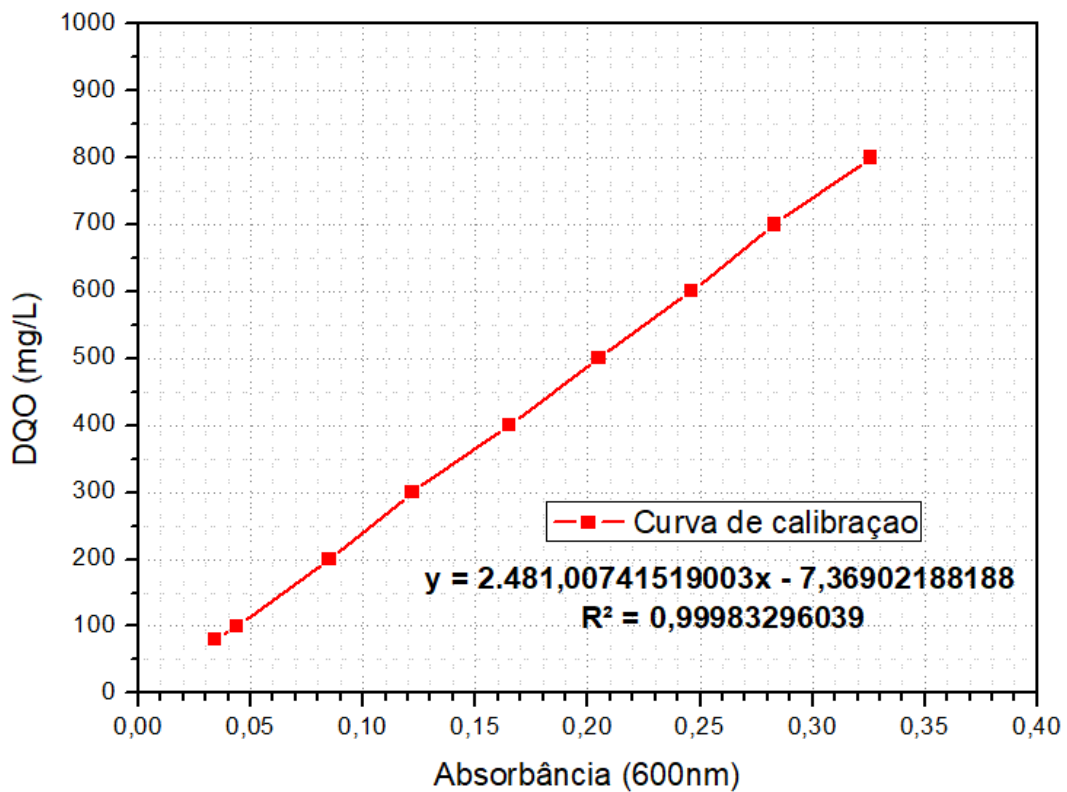
Figura 8: Aparelhos utilizados para realização da DQO.



Fonte: Autoria própria.

Outro requisito fundamental para realização dessa técnica é construir uma curva de calibração, sendo importante que a curva de calibração seja realizada se possível no mesmo dia das análises. Para iniciá-la é necessário realizar diluições diferentes com o “branco” (no caso uma amostra apenas com água destilada sem ser amostra coletada que passou pelo reator e água pura foi utilizada como branco). Estes dados devem respeitar a Lei de Beer, sendo que a lei se aplica somente para baixas concentrações. Quando a amostra apresentar valores de concentração fora do limite, deverá ser realizada uma diluição, lembrando sempre de multiplicar a quantidade de diluição no final o valor para obter a DQO real. O gráfico da curva de calibração obtido está apresentado na Figura 9:

Figura 9: Curva de calibração para DQO.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando a curva de calibração descrita na Figura 9, obteve-se a seguinte equação (Equação 1) da reta, descrita abaixo:

$$y = 2.481,00741519003x - 7,36902188188 \dots \dots \dots (4)$$

A partir da Equação 1 foi possível calcular a DQO com o valor obtido da absorbância (“valor ABS” na Equação 2) de cada amostra após o processo de digestão. Importante dizer que necessitou realizar diluição de 10 vezes para as amostras, pelo fato de estar fora do limite de leitura para aquele comprimento de onda (600 nm). A unidade de medida da DQO é dado em mg de oxigênio por litro (mg/L). O cálculo da DQO deve ser realizado através da seguinte equação, baseada na equação anterior (Equação 2):

$$DQO_{\text{diluição 10x}} = 2.481,00741519003 * (\text{valor ABS}) - 7,36902188188 \quad (5)$$

Para o próximo passo, realizou-se uma diluição de 10x, sendo assim, para corrigir e obter o valor real da DQO de cada amostra basta multiplicar por 10, demonstrado na Equação 3 abaixo:

$$DQO_{\text{real}} = (DQO_{\text{diluição 10x}}) * 10 \dots\dots\dots(6)$$

5.8.2 *Análise via centrifugação*

Para a análise de centrifugação foram escolhidas duas velocidades, 2200 rpm e 3600 rpm durante 4 min para ambas. A técnica permite que seja sedimentado partículas de uma forma rápida, possibilitando realizar uma análise qualitativa ou até quantitativa de partículas não dissolvidas no meio aquoso.

5.9 **Caracterização das membranas fabricadas**

As membranas foram analisadas antes e depois do processo de filtração, com o objetivo de observar as propriedades e a efetividade desse material no tratamento de efluentes.

5.9.1 Caracterização das membranas antes do processo de filtração

Antes de realizar o processo de filtração, as membranas produzidas foram devidamente caracterizadas: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para obter diversas propriedades que serão detalhadas posteriormente.

5.9.2 Caracterização das membranas após o processo de filtração

As membranas após os ensaios de filtração no reator foram caracterizadas por microscopia óptica para verificar se há vestígio de óleo adsorvidos ao longo da estrutura da membrana.

5.10 Infraestrutura necessária

A Tabela 6 apresenta os principais materiais e equipamentos necessários para a realização do plano de trabalho apresentado.

Tabela 6 - Materiais e equipamento que foram utilizados.

Material/Equipamento	Utilização	Disponibilidade na UTFPR
Pó de vidro	Confecção das membranas	Fabricado
NaOH	Confecção das membranas	Sim
HCl	Confecção das membranas	Sim
NaCl	Confecção das membranas	Sim
Efluente	Objeto de pesquisa	Fornecido
Dióxido de titânio	Confecção das membranas	Adquirido
MEV	Análise da morfologia	Não
Microscopia óptica	Análise dos poros e resíduos adsorvidos	Sim
Espectrofotômetro	Realização da DQO	Sim
DRX	Observação das fases	Não
Peneiras	Ensaio de peneiramento	Sim
Prensa	Compactar os pós	Sim
Forno	Sinterizar os pós	Sim
Reator	Realizar o tratamento efluente	Construído
Balança de precisão	Leitura de massa	Sim
Água ultrapura	Diluição e lavagem	Sim

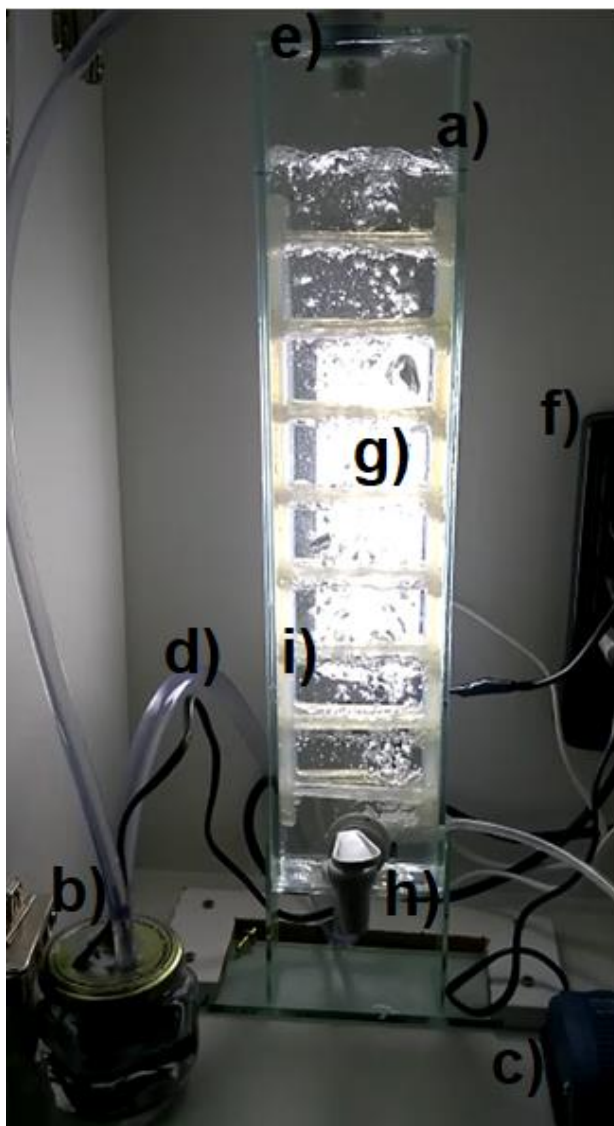
Fonte: Autoria própria.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Construção do reator

O reator está representado na Figura 10 sendo ressaltado que precisou passar por algumas alterações em relação ao projeto inicial devido à dificuldade de cortar o vidro para elaboração da cuba.

Figura 10: Foto do reator.

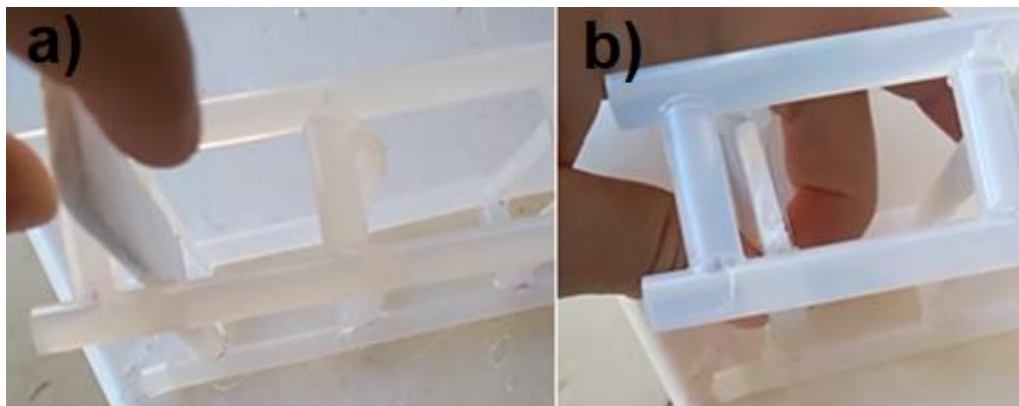


Fonte: Autoria própria

A cuba final ficou de acordo com o item (a), sendo possível ver outros detalhes como a base do reator que possui um local de travamento para evitar

sua queda. Um dos grandes desafios foi encontrar uma forma de posicionar a bomba de circulação, uma saída para resolver esse problema foi deixá-la submersa num compartimento separado, como está ilustrado abaixo no item (b). O item (c) da Figura é referente a bomba de aeração, possui entrada pela lateral da cuba como indicado. Para conectar e permitir a circulação utilizou-se de mangueiras transparentes mostradas no item (d). O item (e) ilustra por onde o fluido retorna da bomba de circulação na cuba, permitindo com que o nível de água se mantenha abastecido. O item (f) representa o filtro de linha no qual os outros equipamentos estão conectados, importante ressaltar que possui um botão liga-desliga, facilitando assim ligar todos os itens de forma simultânea. Para que ocorra a fotocatalise é necessário luz, portanto, acoplou-se uma lâmpada LED (item (g)) no fundo da caixa do reator de forma centralizada para otimizar a iluminação. O item (h) é uma torneira, o seu objetivo é permitir de forma facilitada a coleta de amostras de efluente. Por último, o item (i) é o porta membranas (em maior detalhe na Figura 11), responsável pelo travamento das membranas na cuba, sendo confeccionado a partir de bastões de cola quente.

Figura 11: Esquema de acoplamento do porta membranas.



Fonte: Autoria própria

O porta membranas possui capacidade máxima para 8 membranas, sendo que ao ser acoplada ela permanece firme e travada. De acordo com o item (a) da Figura 11, ilustra-se como as membranas entram no encaixe, e o item (b) demonstra como ela permanece após ser colocada.

A altura do final da cuba até o suporte da caixa é de 55 cm enquanto a altura total da caixa é de 70 cm por 40 cm de largura e 30 cm de espessura.

6.2 Produção das membranas

6.2.1 Obtenção do pó de vidro

A produção das membranas vitreas porosas teve início através da fragmentação de garrafas de vidro. Após várias tentativas fracassadas para obter um rendimento bom para a faixa de tamanho de pó entre 35 e 80 mesh, constatou-se que para otimizar o rendimento, o ideal seria quebrar os cacos até possuírem os menores tamanhos possíveis e realizar moagem no moinho de bolas por 1 hora. Quando era avaliado um tempo de moagem maior notava-se que era produzido um pó de tamanho predominantemente inferior ao mesh 80, reduzindo assim a faixa granulométrica desejada (fração retida na peneira de mesh 80), por sua vez diminuindo o rendimento.

Os dados dos parâmetros e granulometria do pó obtido estão contidos na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros de moagem e granulometria obtidas.

Moagem	Tempo de moagem	Mesh 35	Mesh 80	Fundo	Rendimento
1	24 h	94,55 g	3,19 g	352,26 g	0,71 %
2	1 h	357,56 g	31,89 g	60,70 g	7,09 %
3	2 h	312,81 g	4,90 g	132,29 g	1,09 %
4	1 h	411,89 g	17,25 g	20,86 g	3,83 %
5	1 h	354,70 g	26,51 g	70,26 g	5,89 %
6	1 h	360,61 g	28,69 g	60,70 g	6,38 %
7	1 h	341,56 g	32,68 g	75,76 g	7,30 %
8	1 h	301,10 g	44,72 g	104,18 g	9,94 %
9	1 h	329,82 g	24,40 g	95,78 g	5,42 %
		Total Mesh 80 =	214.23 g		

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a moagem 1 notou-se um rendimento muito baixo, fato explicado pelo tempo excessivo de moagem (24 h), dessa forma a maioria do pó obtido possui uma granulometria muito fina.

Para obter um tempo ideal de moagem, na moagem 2, reduziu-se o tempo de moagem pra 1 h e mostrou-se ser um tempo ótimo em função do bom rendimento.

A moagem 3 utilizou-se o tempo de moagem de 2 h para avaliar se o rendimento aumentaria ou diminuiria. O rendimento diminuiu em torno de 6%,

portanto, concluiu-se que tempo ideal para o tipo de garrafa transparente utilizado na fabricação do pó é de 1 h.

O fator mais importante a ser levado em conta, que mais afeta o rendimento da moagem é a efetividade da fragmentação das garrafas de vidro e o próprio tipo de garrafa. Foi verificado que quanto mais tempo se investia quebrando os cacos de vidros para reduzir o tamanho dos cacos, mais produzia-se material com faixa granulométrica entre 35 e 80 mesh, aumentando assim o rendimento.

A Figura 12 apresenta imagem fotográfica referente ao pó de granulometria desejada, sendo um pó que apresenta boa fluidez. Observa-se também algumas impurezas (partículas mais escuras), provavelmente provenientes da contaminação das peneiras.

Figura 12: Foto do pó de vidro retido na peneira de 80 Mesh.



Fonte: Autoria própria.

6.2.2 Compactação dos corpos de prova

A etapa mais complicada do trabalho foi realizar a compactação dos corpos de prova das membranas. O grande problema enfrentado era que no momento que se retirava a membrana do molde, ela fragmentava devida a falta de coesão de corpo verde da membrana.

A Figura 13 apresenta a membrana antes da sinterização.

Figura 13: Foto das membranas após etapa de prensagem.



Fonte: Autoria própria.

6.2.3 Sinterização das membranas

Durante o processo de sinterização aconteceu um fato inesperado que acabou causando um certo prejuízo ao trabalho, um dos dois suportes refratário que continham os corpos de provas acabou fraturando durante a etapa de sinterização, resultando num prejuízo de 11 membranas. A Figura 14 abaixo demonstra o fato ocorrido:

Figura 14: Falha do suporte durante o processo de sinterização.



.....Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 14 que aconteceu um fenômeno de fluência. Provavelmente a membrana sinterizou de início, porém na etapa final o suporte refratário fraturou. A ação da temperatura com a tensão localizada em alguns pontos das membranas fez com que os corpos de prova escoassem, como está explicitado na imagem fotográfica apresentada na Figura 14. A Figura 15 abaixo apresenta a imagem fotográfica das membranas após a sinterização.

Figura 15: Membranas após o processo de sinterização.



Fonte: Autoria própria.

6.2.4 Funcionalização das membranas

Foram produzidas 15 membranas. A foto abaixo (Figura 16) representa uma membrana sem a funcionalização com dióxido de titânio.

Figura 16: Membrana vítrea porosa sem funcionalização.



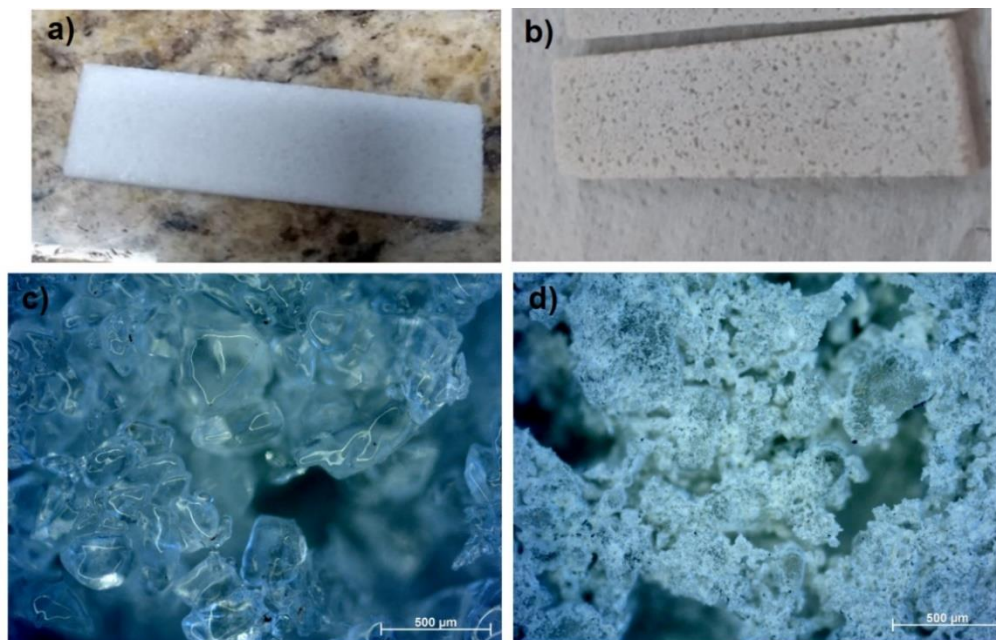
Fonte: Autoria própria.

Selecionou-se 12 membranas para realizar os testes no reator, 8 funcionalizadas com dióxido de titânio e 4 sem. Para realizar a funcionalização, escolheu-se o método de Gaioto (2016) explicado no item da metodologia.

Os ensaios na água indicaram que, aparentemente, o TiO_2 não se dispersou quando imerso água ultrapura. As 8 membranas foram pesadas antes e depois da funcionalização com o óxido, resultando em um ganho médio de massa de 0,559 g comprovando que realmente houve a deposição desse material nas membranas vítreas.

De acordo com a Figura 18 nos itens (c) e (d) (Figura 17), é possível observar através da técnica de microscopia ótica (modo campo escuro, aumento 50x) que realmente o material aderiu-se a superfície da membrana quando comparado a membrana sem TiO_2 (itens (a) e (c) da Figura 17). Análises de MEV e EDS também indicam a eficácia da deposição e serão abordadas posteriormente nesse trabalho.

Figura 17: a) Membrana vítrea porosa. b) membranas vítreas porosas funcionalizadas com TiO_2 . c) Imagem obtida por microscopia óptica da membra vítrea porosa. d) Imagem obtida por microscopia óptica da membra vítrea porosa funcionalizada com TiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

6.3 Funcionamento do reator

Para iniciar o processo de filtração acoplou-se 4 membranas para cada ensaio. A Figura 18 a seguir exemplifica a forma como as membranas foram encaixadas no porta membranas, sendo ocupados os últimos 4 espaços.

Figura 18: Forma de acoplamento das membranas no porta membranas.



Fonte: Autoria própria.

Após encaixar o porta membranas e realizar todo procedimento inicial, coletou-se a amostra “T₀”, feito isso, iniciou-se a filtragem ligando o reator e disparando o cronômetro. Importante salientar que a sua porta foi devidamente fechada para não ter interferência de luz externa. A Figura 19 explicita o reator em funcionamento.

Figura 19: Foto do reator durante o funcionamento.



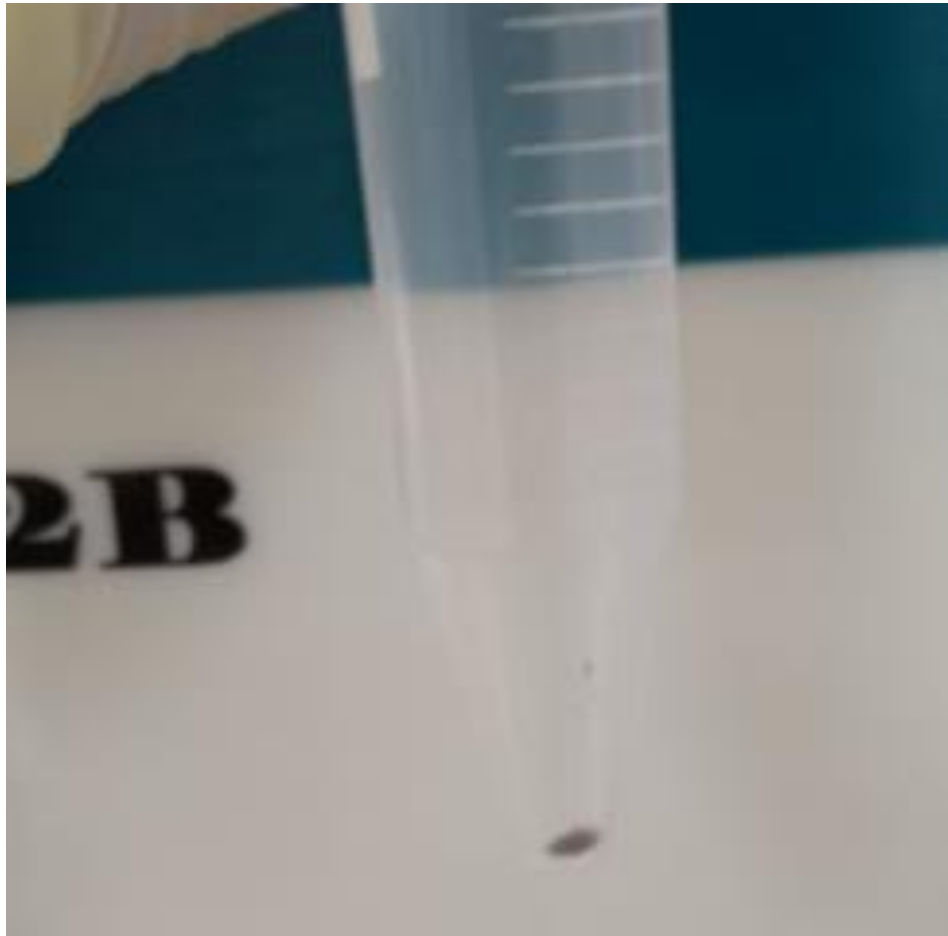
Fonte: Aatoria própria.

6.4 Caracterização do efluente

6.4.1 Análise da centrifugação

O efluente quando inspecionado visualmente, não aparenta possuir resíduos sobrenadantes, e sim, uma emulsão bem dispersa. Essa característica foi confirmada através da centrifugação, o resultado da centrifugação de 10 mL está ilustrado na Figura 20:

Figura 20: Ensaio de centrifugação.



Fonte: Autoria própria.

Como observado na Figura 20 acima, uma mínima quantidade foi sedimentada após o processo, sendo muito difícil conseguir quantificar uma variação de massa. Dessa forma, a análise de centrifugação serviu apenas para ter uma noção qualitativa dos resíduos sedimentáveis do efluente.

6.4.2 Análise da DQO

As Tabelas 8, 9 e 10, são referentes aos dados obtidos da análise da DQO realizada em cada um dos respectivos ensaios no reator. A leitura das absorbâncias foram realizadas e o cálculo da DQO foram realizados a partir da curva de calibração. As Tabelas apresentam os resultados:

Tabela 8: Dados obtidos da DQO referente a membrana funcionalizada com TiO₂ com luz.

Membranas funcionalizadas com TiO₂ (com luz)				
Tempo (min)	Amostras	Absorbância	DQO diluição 10 x	DQO real
0	A0	0,186	454,098	4540,98
20	A1	0,152	369,744	3697,44
40	A2	0,150	364,782	3647,82
60	A3	0,147	357,339	3573,39
80	A4	0,143	347,415	3474,15

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9: Dados obtidos da DQO referente a membrana funcionalizada sem TiO₂ com luz.

Membranas sem TiO₂ (com luz)				
Tempo (min)	Amostras	Absorbância	DQO diluição 10 x	DQO real
0	B0	0,186	454,098	4540,98
20	B1	0,163	397,035	3970,35
40	B2	0,177	431,769	4317,69
60	B3	0,160	389,592	3895,92
80	B4	0,155	377,187	3771,87

Fonte: Autoria própria.

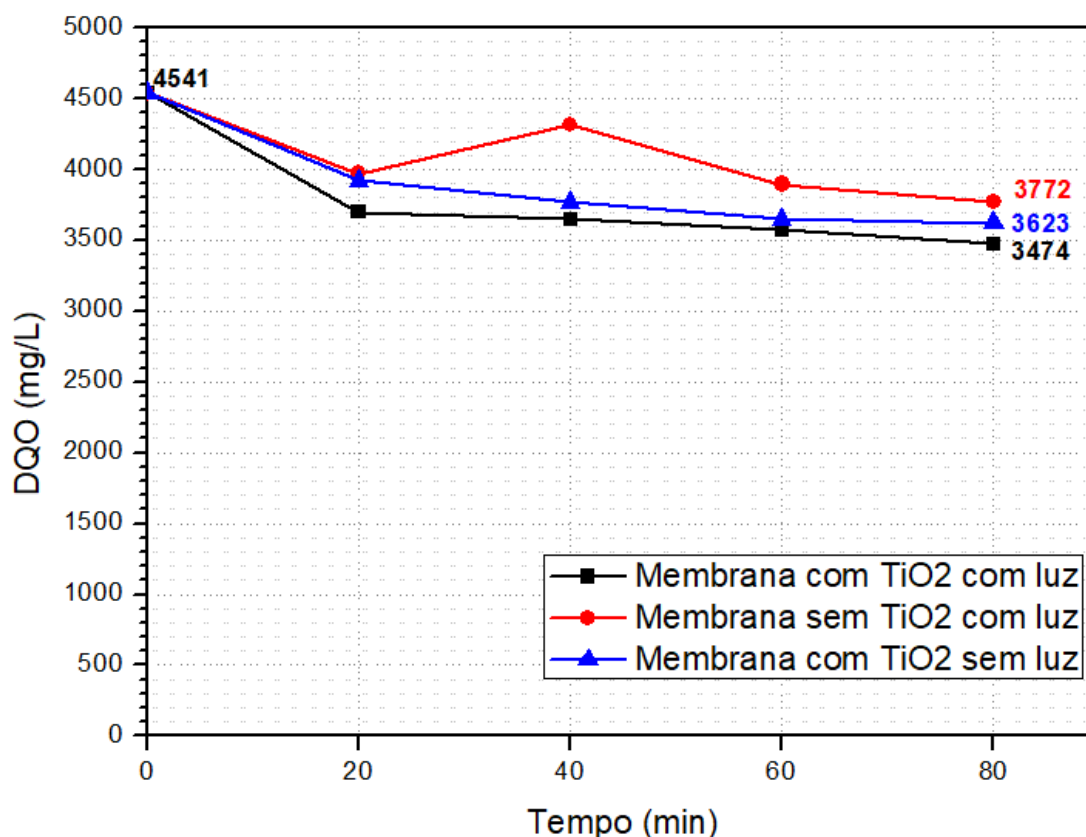
Tabela 10: Dados obtidos da DQO referente a membrana funcionalizada sem TiO₂ sem luz.

Membranas funcionalizadas com TiO₂ (sem luz)				
Tempo (min)	Amostras	Absorbância	DQO diluição 10 x	DQO real
0	C0	0,186	454,098	4540,98
20	C1	0,161	392,073	3920,73
40	C2	0,155	377,187	3771,87
60	C3	0,150	364,782	3647,82
80	C4	0,149	362,301	3623,01

Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados das Tabelas 8, 9 e 10 acima, plotou-se 3 curvas num gráfico levando-se em conta a DQO em função do tempo de filtragem para cada parâmetro de filtragem escolhido. A Figura 21 expressa o gráfico obtido:

Figura 21: Gráfico da DQO em função do tempo para os três ensaios.



Fonte: Autoria própria.

Com base nos dados do gráfico acima obteve-se uma tabela referente a efetividade de filtração de cada um dos testes realizados. Na curva em vermelho, o ponto discrepante referente a 40 minutos deve ser considerado provavelmente como um erro na diluição ou por outro motivo não explicado até o momento, não é possível concluir sem a realização de mais análises. Os dados foram calculados a partir dos valores finais do gráfico. A Tabela 11 segue abaixo:

Tabela 11: Percentual de tratamento final do efluente após a filtração.

Resultados finais dos processos de filtração			
Membrana	Parâmetro	Redução DQO	Percentual de tratamento
Funcionalizada c/ TiO ₂	Com Luz	-1067	23,5%
Funcionalizada c/ TiO ₂	Sem luz	-918	20,2%
Membrana vítrea porosa	Com Luz	-769	16,9%

Fonte: Autoria própria.

Analisando a Tabela 11 e a Figura 21, foi possível verificar que o ensaio realizado que obteve um resultado mais efetivo para tratamento do efluente foi o

da membrana funcionalizada com dióxido de titânio com luz durante o funcionamento, atingindo 23,5% de percentual de tratamento.

As membranas vitreas porosas funcionalizadas possuem um certo valor de massa adquirido após a etapa de impregnação, um ganho aproximado de 0,5 g. O processo de funcionalização superficial de 0,5 g por membrana (valor citado no item 6.2), permitiu um aumento no rendimento do percentual de tratamento de 6,6%, quando comparado ao ensaio das membranas sem TiO_2 .

O objetivo do ensaio sem luz para um dos ensaios que utilizaram as membranas funcionalizadas com o óxido foi para se certificar se o fenômeno da fotocatalise pode estar sendo observado, quando contraposto com ensaio do mesmo tipo e de processo com luz e sem luz. Com base nos dados da Tabela 11, foi possível compará-las e observar que realmente o teste em que a luz estava ligada apresentou melhores resultados, vislumbrando-se um ganho de efetividade no percentual de tratamento de 3.3%.

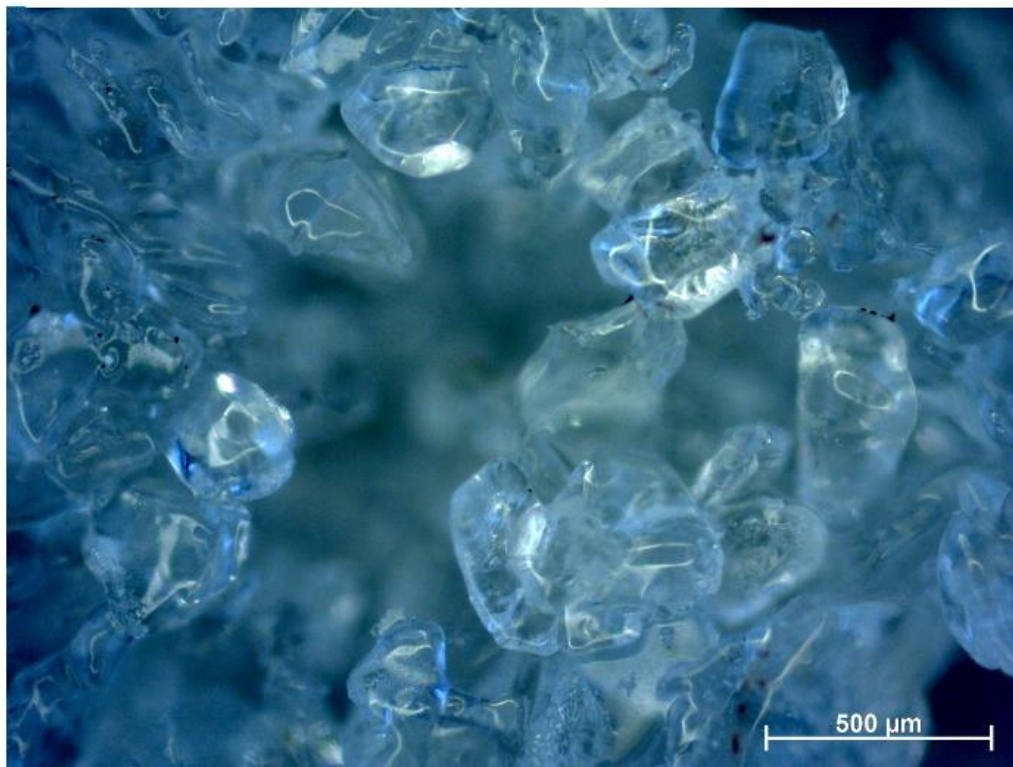
Foi possível avaliar também que o tratamento foi mais efetivo nos primeiros minutos de funcionamento do reator. Não foi possível obter uma afirmação para isso, contudo, uma possibilidade seria de que os sítios ativos das membranas saturam com o passar do tempo após a circulação de compostos sobre sua superfície, explicando o motivo da DQO decair abruptamente no início e se manter constante depois dos primeiros minutos.

6.5 Caracterização das membranas antes da filtração

6.5.1 Microscopia ótica antes da filtração

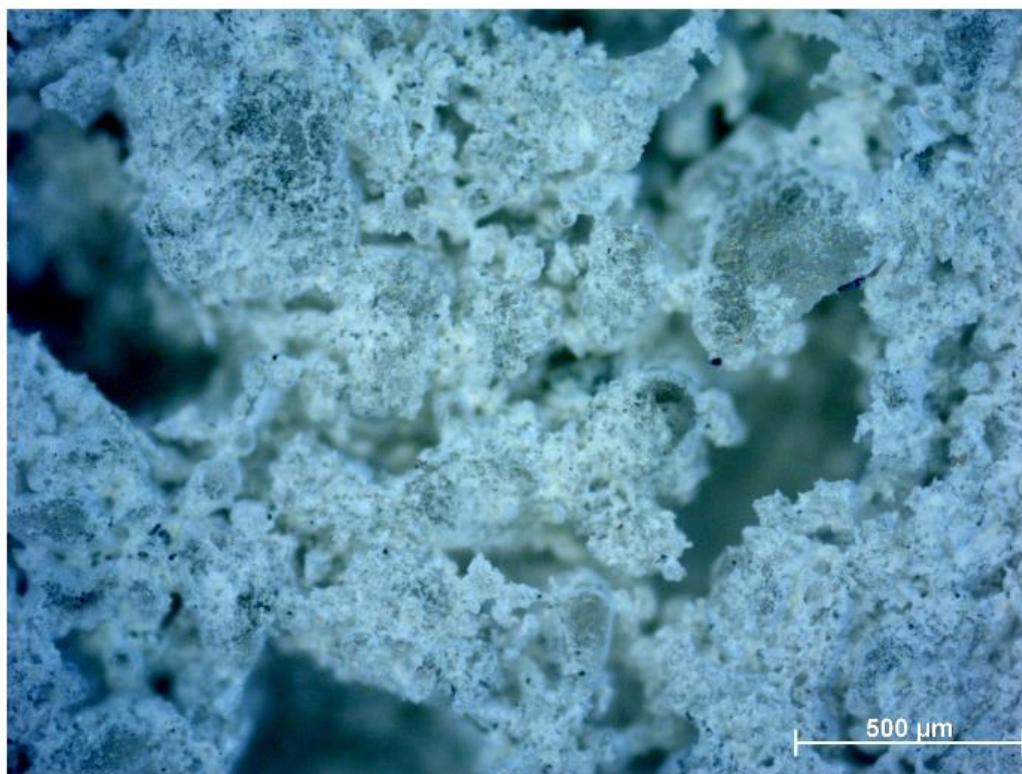
Os poros interconectados foram possíveis de serem observados pela técnica de microscopia ótica, sendo melhor evidenciados na Figuras 22, 23 e 24. A Figura 22 é referente a membrana sem TiO_2 , as Figuras 23 e 24 representam a membrana funcionalizada com TiO_2 . A Figura 24 mostra o interior dos poros interconectados, permitindo observar também que no interior houve a esperada deposição do dióxido de titânio. As imagens foram geradas no microscópio ótico no modo campo escuro com aumento 50x e estão evidenciadas abaixo:

Figura 22: Imagem de microscopia ótica referente a membrana sem TiO_2 .



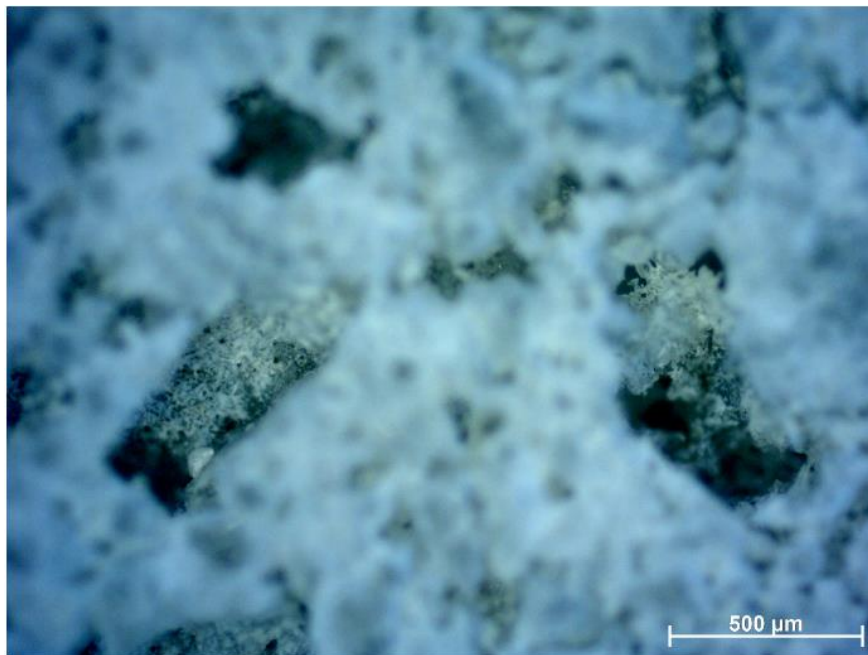
Fonte: Autoria própria.

Figura 23: Imagem de microscopia ótica referente a membrana com TiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

Figura 24: Microscopia ótica referente a membrana com TiO₂ mostrando o interior do poro



Fonte: Autoria própria.

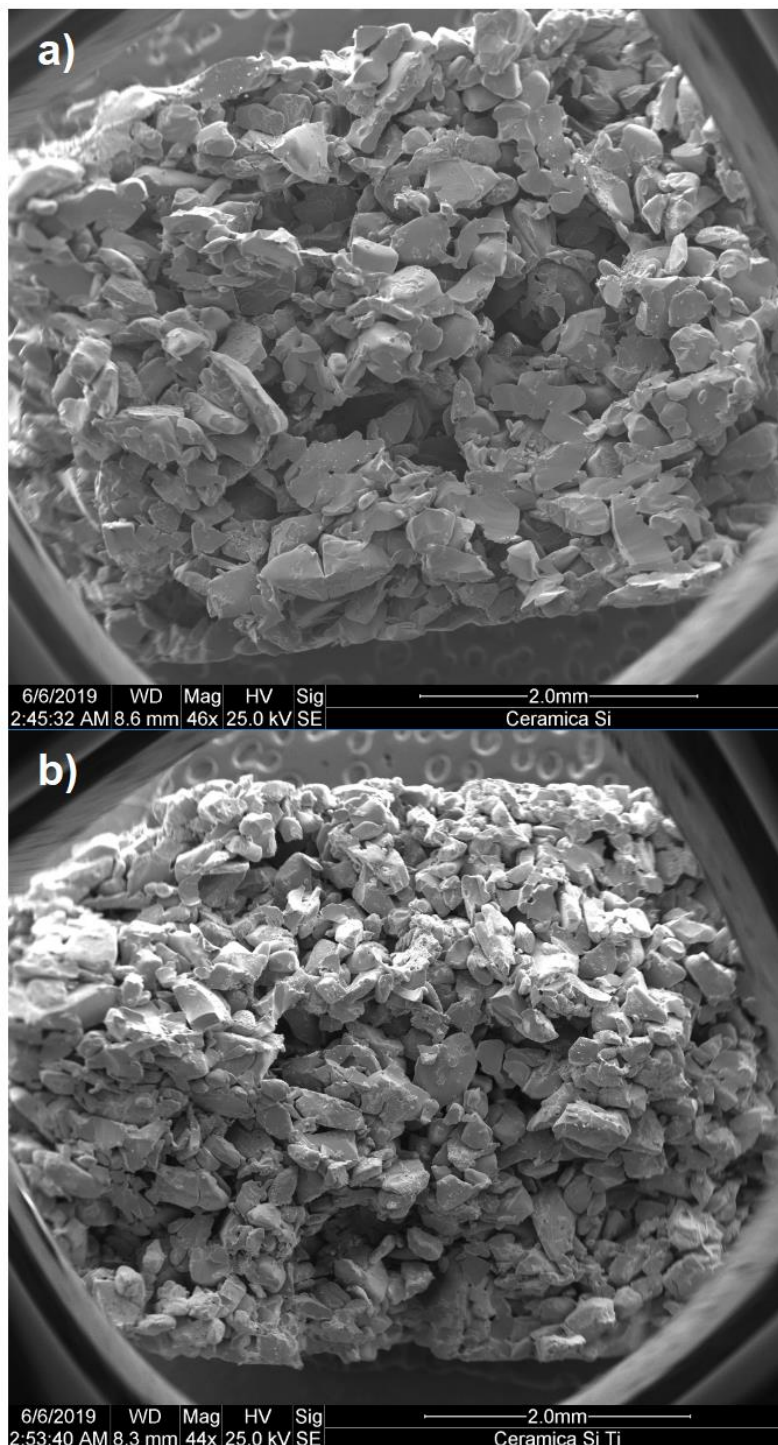
6.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Para realização da primeira imagem as membranas foram quebradas no meio, a fim de serem analisadas tanto a parte externa quanto interna da membrana. Através das Figuras 25 (a) e (b) é possível verificar que a Figura 25b) possui um tom mais claro que a outra, devido ao fato da impregnação.

As imagens da Figura 26 (a) e (b) também foram obtidas através da técnica de MEV, utilizando o modo elétron secundário. A Figura 26 (a) é uma imagem referente a membrana vítrea porosa pura e a Figura 26 (b) é pertencente a membrana vítrea porosa funcionalizada com TiO₂, ambas são imagens tiradas na região da fratura das membranas com o objetivo de verificar se a parte interna também foi funcionalizada. Através da comparação das imagens é possível observar que a Figura 26 (b) apresenta um material mais claro e fino na sua superfície, sendo uma evidencia que somada as outras técnicas apresentadas ao longo desse trabalho, a deposição do TiO₂ na superfície dos poros. A morfologia do pó do vidro moído apresenta um caráter bastante irregular, fato

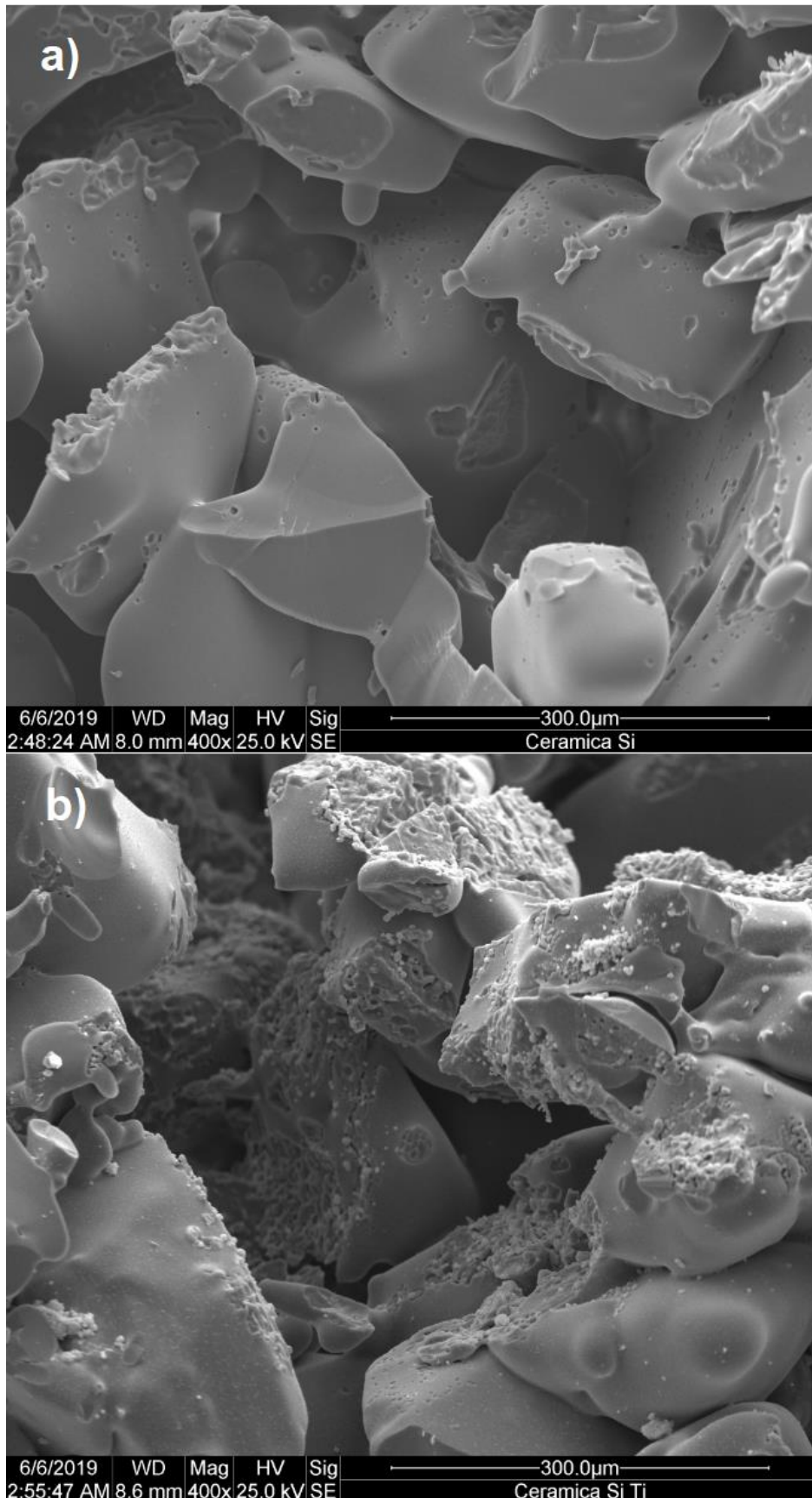
importante para obter um alto grau de porosidade. A técnica também permitiu que fosse observado os poros interconectados, propriedade resultante da lixiviação do NaCl.

Figura 25: MEV da membrana vítrea porosa (46x): a) sem TiO_2 . b) com TiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

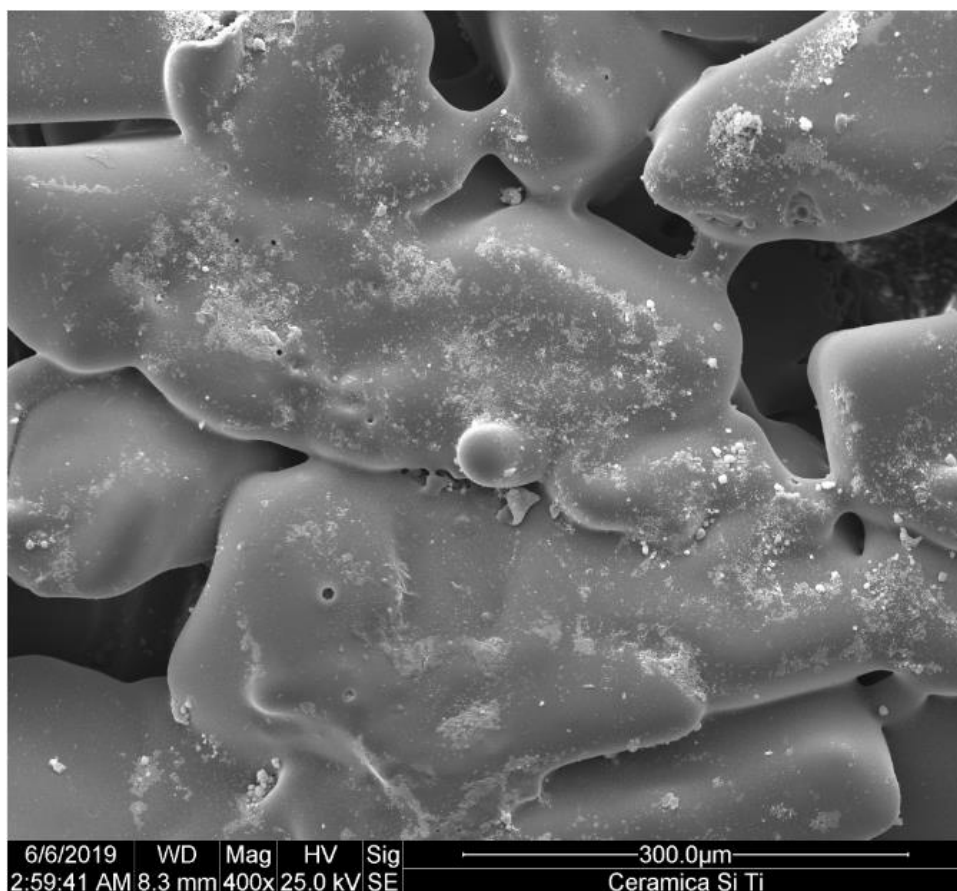
Figura 26: MEV da membrana vítrea porosa (400x): a) sem TiO₂. b) com TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

Com base na Figura 27 abaixo (aumento 400x), pode-se observar de forma clara o fenômeno coalescência (tipo de união que ocorre entre partículas cerâmicas a determinada temperatura de sinterização) das partículas resultado do processo de sinterização de materiais vítreos. Através desse dado, foi possível inferir que os parâmetros de sinterização escolhidos foram adequados para esse material, confirmando os resultados obtidos de Viera (2002). A impregnação com TiO_2 também está evidenciada, pelo fato da presença do pó fino na superfície.

Figura 27: MEV da membrana vítrea porosa funcionalizada com dióxido de titânio.

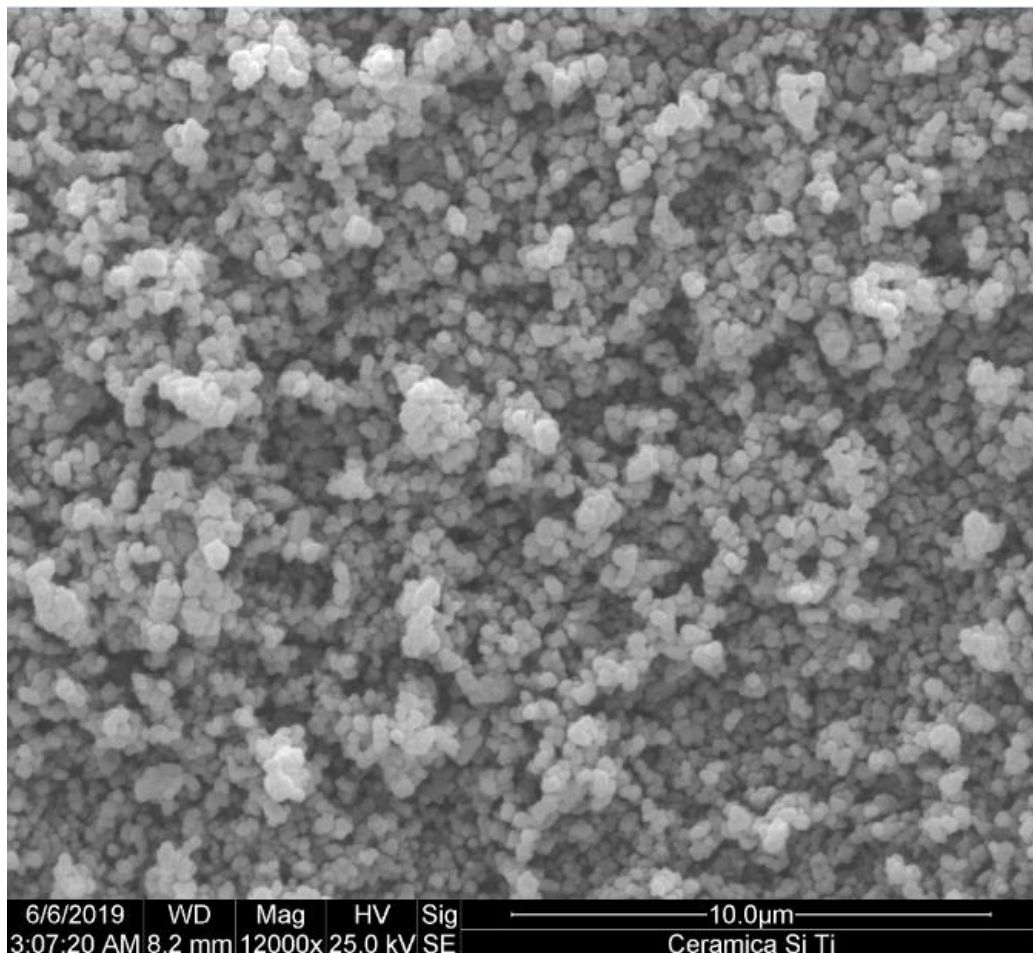


Fonte: Autoria própria.

A fim de avaliar o material aderido na superfície das membranas, utilizou-se de um aumento de 12000x através do MEV, possibilitando analisar a morfologia do TiO_2 e o tamanho das partículas desse material. Na Figura 28, observou-se que a morfologia é predominantemente regular e esférica, e apresentam diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$, tamanho ideal para realizar a impregnação superficial, pelo motivo de ocupar bem os espaços e permitir uma maior taxa de

área de contato com a superfície do material. A Figura 28 segue abaixo:

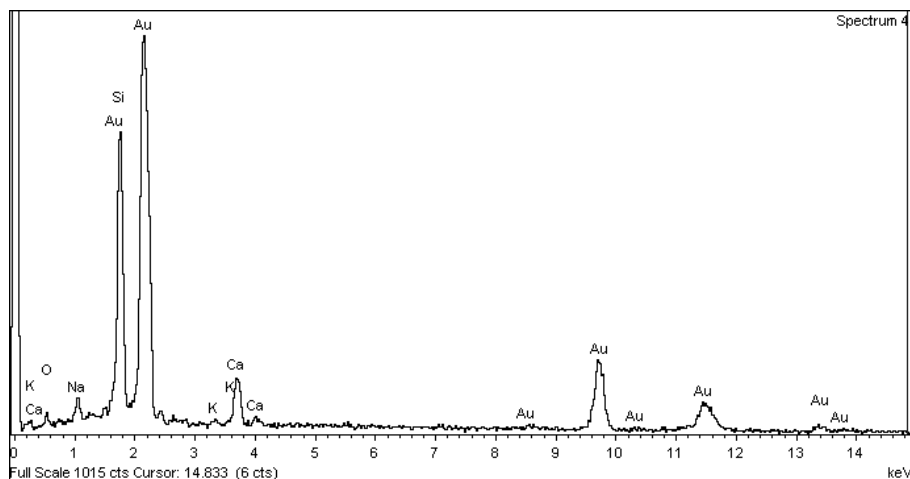
Figura 28: dióxido de titânio aderido à superfície da membrana.



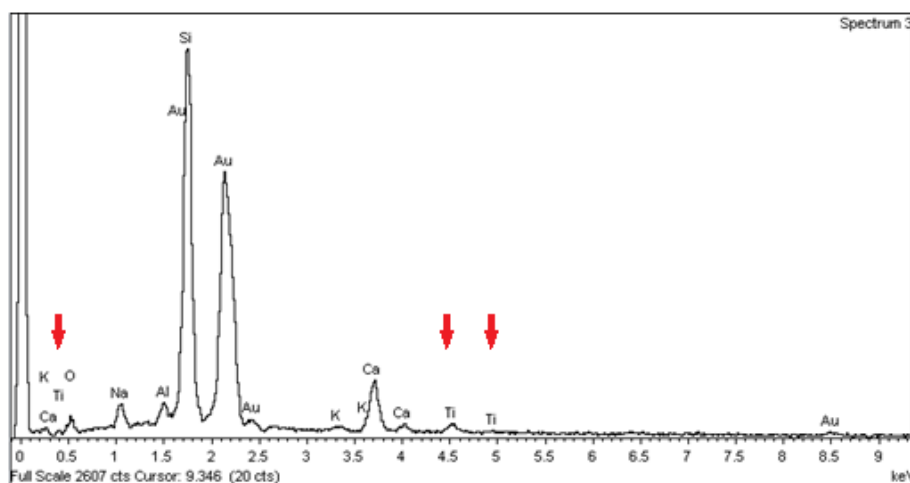
Fonte: Autoria própria.

Os dados a seguir foram obtidos através da espectroscopia de energia dispersiva. A Figura 29 é referente ao espectro da membrana vítrea porosa sem a presença do TiO_2 , enquanto a Figura 30 refere-se a uma membrana impregnada com dióxido de titânio. Importante salientar que ambas membranas que foram analisadas no MEV e EDS, não passaram por nenhum processo de filtragem no reator.

Com base na Figura 29 e 30, verifica-se que apenas para a membrana vítrea porosa impregnada com TiO_2 o seu espectro apresenta picos relacionados a presença de titânio, confirmando que o material fino e de cor mais clara, o material esférico (foi feito um EDS da imagem da Figura 28) indicado nas imagens de MEV e de microscopia óptica, são de fato o TiO_2 .

Figura 29: EDS da membrana sem a funcionalização.

Fonte: Autoria própria.

Figura 30: EDS da membrana funcionalizada com TiO₂.

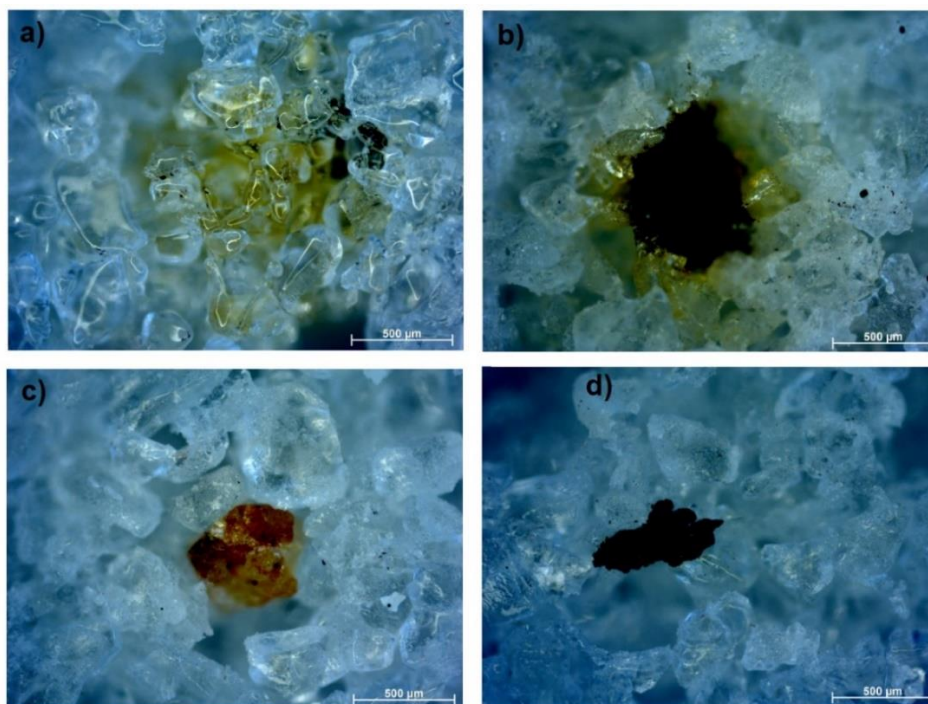
Fonte: Autoria própria.

6.6 Caracterização das membranas depois da filtração

6.6.1 Microscopia óptica depois da filtração

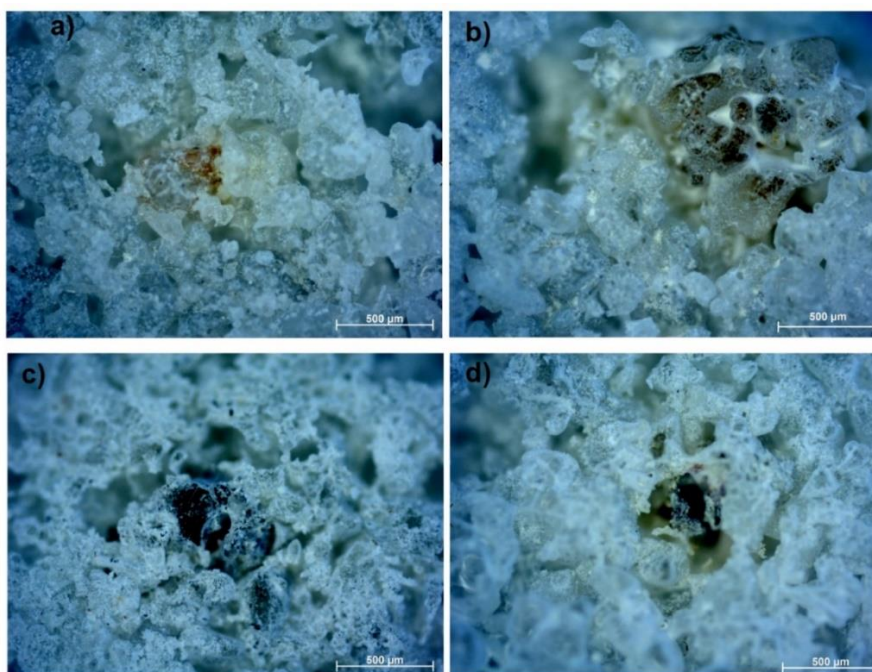
Verificar a presença de materiais adsorvidos na membrana após o teste no reator é o principal objetivo dessa análise. A Figura 31 e 32 ilustram vestígios de substâncias retidas ao longo das membranas. Importante salientar que esses vestígios não foram encontrados nas membranas antes do ensaio de filtração. A Figura 31 é referente a uma membrana sem a presença do TiO₂ e a Figura 32 representa uma das membranas funcionalizadas com TiO₂, seguem ilustradas abaixo:

Figura 31: Vestígios de efluente adsorvido na membrana vítrea porosa.



Fonte: Autoria própria.

Figura 32: Vestígios de efluente adsorvido na membrana vítrea porosa com TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

Através das Figuras 31 e 32, foi possível observar que as propriedades adsortivas das membranas foram evidenciadas. Permite-se afirmar que realmente essa propriedade deve ser atribuída ao material desenvolvido, tanto

para as membranas vítreas porosas sem o dióxido de titânio, quanto para as membranas vítreas porosas funcionalizadas com o TiO_2 .

7 CONCLUSÃO

A proposta principal do trabalho foi avaliar a efetividade das membranas vítreas porosas e membranas vítreas porosas impregnadas com dióxido de titânio para tratamento de efluente. Com base nos resultados discutidos, conclui-se que ambas as membranas vítreas porosas possuem capacidade de executar essa função, fato comprovado pela técnica da demanda química de oxigênio, que indicou uma redução de 16,9% da DQO para membranas vítreas porosas sem TiO_2 , e 23,5% de redução da DQO para membranas vítreas porosas funcionalizadas com dióxido de titânio.

O reator construído atendeu todas as exigências, sendo um protótipo eficiente pois permitiu realizar os testes de forma simples, prático e de baixo tempo de “*setup*”. O reator atingiu todas as expectativas, possibilitando posteriormente a construção de um reator em uma escala maior para tratamento de efluente em uma demanda real.

As hipóteses da capacidade adsortiva e catalítica das membranas vítreas porosas foram possivelmente constatadas nesse trabalho. Com base nas análises de microscopia óptica permitiram inferir essas propriedades adsortivas. Através da técnica da DQO por meio da comparação de resultados de redução da demanda química de oxigênio variando as membranas e luz, foi possível concluir que o fenômeno da fotocatalise pode realmente estar associado, pois no teste com a membrana impregnada com TiO_2 , resultou num tratamento de efluente mais eficiente, diferença de 6% para a membrana vítrea porosa.

As membranas impregnadas com TiO_2 e com presença de luz evidência atividade catalítica devido aos ensaios realizados com a presença de luz, este resultado mostra que ocorre a funcionalização da estrutura porosa com TiO_2 – tem um material poroso com propriedades de retenção (filtro), propriedades adsortivas e catalíticas.

Foram utilizadas 4 membranas de massa aproximada de 8 g, totalizando 32 g, tratou em 23,5% (melhor resultado) de 1,5 litros de efluente (peso

aproximado 1500 gramas). Dessa forma fazendo uma analogia de massa efluente/massa membrana, pode-se dizer que uma determinada quantidade de massa de membrana possibilitou o tratamento de 23,5% de um efluente com massa superior em aproximadamente 47 vezes maior que a sua, ou seja, usando pouco material foi possível obter um bom resultado levando em consideração que a quantidade de efluente tratado foi muito maior.

Considerando os resultados, esse trabalho de conclusão de curso abriu novos horizontes para a linha de pesquisa. Assim, o trabalho deve ser continuado para testar novas variáveis, obter maior confiabilidade dos resultados e otimização do processo que poderá resultar em um produto comercial.

REFERÊNCIAS

ALBULQUERQUE, Nilson José Araújo. **Catalisadores superácidos a base de TiO₂ para hidrólise da celulose**. 2015. 36 f. Dissertação (Pós-graduação em engenharia química)- UFAL, Maceió, 2015.

ATIK, M., Neto P. D., Avaca, L. A., Aegerter, M. A. **Sol-Gel Thin Films for Corrosion Protection**. *Ceramics International*, v. 21 (6), p. 403-406, 1995.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2^a ed. John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BATISTA, P. S. **Síntese e caracterização de novos fotocatalisadores de dióxido de titânio**. **Tese de Doutorado**. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p. 115, 2010.

CAMINATA, L. P. **MEMBRANAS INORGÂNICAS POROSAS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS PELA DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO**. 2017. 15 f. Monografia (Graduação de Engenharia de Materiais)- UTFPR-Londrina, Londrina, 2017.

CETESB, 2001 – **Variáveis de Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#oleo>>. acesso em Jun/2018. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução 357/2005**. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em Jun/2018.

COSTA, Maria José Comandante et al. **CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE SUBSTÂNCIAS SURFACTANTES, ÓLEO E LODO DE ESGOTO**. *Eng. sanit. ambient.*, Paraíba, v. 12, n. N^o 4, p. 433-439, out. 2007.

DE MOURA, DAYANNE CHIANCA. **Moura, Dayanne Chianca de. Aplicação de tecnologias eletroquímicas (oxidação via radicais hidroxila, oxidação mediada via cloro ativo e eletrocoagulação) para o tratamento de efluentes reais ou sintéticos**. 2014. 4 f. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Química)- UFRN, Natal, 2014.

DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

DOS SANTOS, Lidiaine Maria. **Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise**. 2013. 20-23 f. Dissertação (Pós-Graduação em Química)- UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, Uberlândia, 2013.

FUJISHIMA, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A.; (2000), **Titanium dioxide photocatalysis**, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*,

V.1 , p.1-21.

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

KHATAEE, A.R., Zarei, M., Ordikhani-Seyedlar, R., Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 338(1-2), p. 84-91, 2011.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas para separação de óleo/água**. 2006. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Programa de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

MATOS, H. L. S. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb²⁺**. 2016. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Goiás, 2016.

MENDONÇA, Luciana Coêlho. **Microbiologia e cinética de sistema de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido**. 2002. Tese de doutorado (Doutorado em engenharia civil)- Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2002.

MUDLER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2^a Ed. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

NAFEES, M.; WASEEM, A.; KHAN, A. R. Comparative Study of Laterite and Bentonite Based Organoclays: Implications of Hydrophobic Compounds Remediation from Aqueous Solutions. **The ScientificWorld Journal**, Nanjing (China), p. 1-6, 2013.

NOGUEIRA, Raquel. F. P.; JARDIM, Wilson. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, Gisele Santos Silva de; ARAUJO, Cristiano Venícius de Matos; FERNANDES, José Gilson Santos. Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de efluentes industriais: a experiência da Cetrel. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro , v. 14, n. 2, p. 183-191, Junho 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522009000200006&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 16 Junho 2018.

PASCHOALINO, F. C. S. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol**. Campinas, 2008, 87 f. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

PINTO, Cristian de Souza. UTILIZAÇÃO DO SISTEMA DE ÓXIDOS MgO-CeO₂ OBTIDO PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS COMO

CATALISADOR NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE TEXTIL AZUL QR-19. In: Congresso de ciência e tecnologia, 2015, Dois Vizinhos. **3ª Semana Acadêmica de Ciências Biológicas...** Pato Branco: HUB, 2015. p. 535-537.

RANGEL, M. D. C. Membranas inorgânicas e reatores catalíticos. **Quimica Nova**, v. 20, n. 5, p. 486–492, 1997.

ROSA, Jailton Joaquim da. **TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS POR FLOCULAÇÃO PNEUMÁTICA EM LINHA E SEPARAÇÃO POR FLOTAÇÃO - PROCESSO FF**. 2002. 11 f. Tese de doutorado (Engenharia de minas)- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, 2002.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, Campos dos Goytacazes-RJ, p. 162-167, 2010.

SILVA, Alberto Eduardo de Oliveira. **Transposição didática: A química dos óleos lubrificantes**. 2011. Dissertação (Pós-Graduação em Química)- Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. **Cerâmica**, 2, n. 324, p. 276–282, 2006.

SILVA, F. V. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto**. 2007. Dissertação (Mestre em engenharia)- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, 2007.

SURI, Rominder. P. S.; LIU, Junbiao.; HAND, David. W.; CRITTENDEN, John. C.; PERRAM, David. L.; MULLINS, Michael. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water environmental research**, v.65, n.5, p.665-673, jul./aug. 1993.

TEIXEIRA, C. P. A. B. e W. F. Jardim. Processos oxidativos avançados, conceitos teóricos. **Caderno temático, UNICAMP, LQA**, v.3. 2004.

TERAN, Francisco. **Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro**. REMOA/UFSM, Santa Maria, v. 14, n.3, p.3316-3325, mai/ago. 2014.

TÔRRES, Alexandre Rodrigues. **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS**. 2007. Tese de doutorado (Pós-graduação em engenharia)- UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

VIEIRA, D. DO C. **Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas**. 2002. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Interunidades em Engenharia e Ciências dos Materiais, USP - Universidade de São Paulo, 2002.

WAEKENS, B. E. **TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS MEDIANTE A APLICAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA E CARVÃO ATIVADO GRANULAR**. 2010. 20-26 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

WU, L., X. Z. Li, WANG, Z., WANG, X. Li. L, FANG, J., WU, F. Guo, H. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO₄ from ilmenite. **Powder Technology**, v.199, p.293-297, 2010.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂**. *Química Nova*, São Paulo, v.21, n.3, p.319-325, maio/jun. 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n3/3281.pdf>> Acesso em: 10 mar. 2006.