

Valorização de Resíduos da Indústria Sucroalcooleira na Produção de Membranas Zeolíticas para Tratamento de Efluentes

Heloísa Maria de Oliveira¹, Luana do Nascimento Rocha de Paula², Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Química/Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais LABNOV/Centro de Ciências e Tecnologia/Universidade Federal de Campina Grande. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58.429-970, Campina Grande, PB, Brasil. E-mail: meiry.freire@eq.ufcg.edu.br

²Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13665-905, São Carlos, SP, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - A crescente preocupação com a poluição hídrica impulsiona o desenvolvimento de tecnologias eficientes e sustentáveis para o tratamento de efluentes industriais. Dentre essas, destacam-se as membranas cerâmicas, zeólitas e membranas zeolíticas. Este estudo investiga a síntese de membranas zeolíticas empregando suportes cerâmicos de baixo custo (SCBC), produzidos a partir da mistura de caulim e cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) em diferentes proporções. A incorporação de CBCA promoveu maior porosidade e fluxo de água nos suportes, otimizando seu desempenho. A membrana zeolítica foi sintetizada sobre o SCBC de melhor desempenho, sendo confirmada por difração de raios X a presença das fases esperadas. Nos testes de rejeição de azul de metileno, a membrana NaA/SCBC apresentou desempenho médio de 99,1%. Os resultados indicam que a utilização de SCBCs à base de resíduos agroindustriais é uma estratégia promissora para a produção de membranas zeolíticas de alta eficiência, com potencial de aplicação no tratamento de efluentes têxteis de forma econômica e ambientalmente responsável.

Palavras-chave: Membranas zeolíticas, Suporte cerâmico alternativo, Rejeição de azul de metileno, Materiais de baixo custo, Tratamento de efluentes têxteis.

ABSTRACT – The growing concern over water pollution has driven the development of efficient and sustainable technologies for industrial wastewater treatment. Among these, ceramic membranes, zeolites, and zeolitic membranes stand out. This study investigates the synthesis of zeolitic membranes using low-cost ceramic supports (LCCS), produced by mixing kaolin with sugarcane bagasse ash (SCBA) in varying proportions. The incorporation of SCBA enhanced the porosity and water flux of the supports, optimizing their performance. The zeolitic membrane was synthesized on the LCCS with the best performance, and X-ray diffraction confirmed the presence of the expected crystalline phases. In methylene blue rejection tests, the NaA/LCCS membrane achieved an average rejection rate of 99.1%. The results indicate that using agro-industrial waste-based LCCSs is a promising strategy for producing high-efficiency zeolitic membranes, with potential application in the cost-effective and environmentally responsible treatment of textile effluents.

Keywords: membranes, Alternative ceramic support, Methylene blue rejection, Low-cost materials, Textile effluent treatment.

Introdução

A crescente demanda por soluções sustentáveis e de alta eficiência no tratamento de efluentes industriais tem estimulado o uso de materiais alternativos de origem agroindustrial. O Brasil, importante produtor de cana-de-açúcar no cenário global, com estimativa de 598,3 milhões de toneladas colhidas na safra 2022/23 (1), gera um grande volume de resíduos sólidos como o bagaço e sua respectiva cinza (CBCA), oriunda da queima para geração de energia nas usinas sucroalcooleiras. A cada tonelada de cana processada, aproximadamente 25 kg de CBCA são gerados (2). Contudo, ainda segundo Silva et al. (3), não há informações sobre regulamentação específica presente na

NBR 10004 (2004), que classifica os resíduos sólidos, para a reutilização de CBCA em aplicações tecnológicas.

Paralelamente, o setor têxtil representa uma das maiores fontes de poluição hídrica mundial, especialmente pela liberação de efluentes contendo corantes sintéticos persistentes, como o azul de metileno, que apresentam elevada toxicidade, potencial mutagênico e presença de metais pesados como cromo e chumbo. Estes poluentes comprometem severamente os ecossistemas aquáticos, ao reduzirem a penetração de luz e os níveis de oxigênio dissolvido, além de oferecerem riscos à saúde humana (4).

Dentre as tecnologias emergentes para remediação desses efluentes, destacam-se os processos de separação por

membranas, notadamente as membranas cerâmicas e as membranas zeolíticas. Estas últimas são microporosas, inorgânicas e compostas por filmes contínuos de zeólitas cristalinas depositados sobre suportes porosos, geralmente cerâmicos. As membranas zeolíticas oferecem vantagens como elevada seletividade, estabilidade térmica/química e eficiência de separação molecular, sendo aplicáveis tanto em separações gasosas quanto líquidas (5).

A utilização de argilominerais, como o caulim, como matriz cerâmica para os suportes, associada à introdução de resíduos agroindustriais como o CBCA, permite a obtenção de suportes cerâmicos de baixo custo (SCBC), porosos e com potencial de aplicação em processos de filtração por membranas. A CBCA atua como agente porogênico, contribuindo para a formação e distribuição de porosidade aberta, essencial para o desempenho hidráulico e mecânico dos suportes (6).

As zeólitas, por sua vez, são aluminosilicatos cristalinos com estrutura tridimensional de canais e cavidades em escala molecular. A zeólita NaA, com poros de aproximadamente 4 Å, apresenta elevada afinidade por compostos hidrofílicos e propriedades adequadas para separação em meio aquoso (7). Sua incorporação em SCBCs possibilita o desenvolvimento de membranas híbridas com forte apelo ambiental, técnico e econômico.

Nesse contexto, as membranas zeolíticas obtidas a partir de SCBCs representam uma solução promissora para o tratamento de efluentes têxteis, oferecendo alto desempenho na remoção de corantes e reduzido impacto ambiental. Embora o uso de zeólitas em membranas esteja em avanço, ainda há lacunas na literatura quanto ao emprego de suportes cerâmicos alternativos e à valorização de resíduos agroindustriais nesse processo. Assim, este trabalho busca preencher essa lacuna, promovendo a inovação tecnológica por meio da síntese de membranas zeolíticas sustentáveis e economicamente viáveis.

Experimental

Metodologia de síntese do suporte cerâmico de baixo custo (SCBC)

A preparação dos suportes cerâmicos envolveu a mistura de caulim *in natura* com cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) em proporções arbitrárias. A mistura foi moída em moinho de bolas com esferas de alumina por 2 horas, com posterior lavagem das esferas para melhor aproveitamento do material. Após secagem a 100 °C por 24 horas, o material foi peneirado (200 mesh) e 3 gramas da mistura foram prensadas em molde para formar discos, sob pressão de 1 tonelada por 1 minuto. Os suportes foram novamente secos (100 °C por 24 h) e, por fim, sinterizados a 650 °C por 3 horas em forno mufla com rampa de aquecimento de 5 °C/min (8).

Metodologia de síntese da membrana zeolítica

A membrana zeolítica foi sintetizada por método hidrotérmico adaptado da International Zeolite Association (IZA). Inicialmente, dissolveu-se 0,72 g de NaOH em 80 mL de água destilada, dividindo-se a solução em dois volumes iguais. No primeiro, adicionou-se 8,26 g de aluminato de sódio (NaAlO_2), formando o gel de síntese A; no segundo, 15,48 g de metassilicato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), formando o gel B. Ambos foram agitados por 20 minutos, posteriormente combinados e novamente agitados por 15 minutos (9).

A mistura final, juntamente com o suporte cerâmico SCBC, foi submetida à cristalização hidrotérmica em autoclave a 100 °C por 4 horas. Após resfriamento, o material foi lavado com água destilada até pH < 9, filtrado e seco a 80 °C por 12 horas (10).

Determinação da porosidade aparente do suporte cerâmico de baixo custo e da membrana zeolítica

A determinação da porosidade aparente foi determinada pelo método de imersão, baseado no princípio de Arquimedes, utilizando água como fluido, conforme ASTM C 20 (2000) e calculada utilizando a Equação 1.

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (1)$$

Em que M_u é a massa úmida (g); M_s é a massa seca (g); M_i é a massa imersa (g).

Avaliação do suporte cerâmico de baixo custo e da membrana zeolítica no processo de tratamento de efluentes têxteis

Para a avaliação do desempenho da membrana no processo de rejeição de corante, empregou-se o corante sintético Azul de Metileno, sob as seguintes condições operacionais: concentração inicial de 50 mg/L, temperatura de 25 °C e pressão de operação de 2,0 bar. O ensaio foi conduzido ao longo de 120 minutos.

A determinação dos fluxos e o coeficiente de rejeição foram obtidos através das Equações 2 e 3, respectivamente,

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (2)$$

$$\% R = \left(\frac{C_s - C_p}{C_s} \right) \times 100 \quad (3)$$

Em que J é o fluxo do líquido ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$); V é o volume do permeado (L); A é a área da membrana (m^2) e Δt é o tempo de permeação (horas); C_s é a concentração da solução em (mg/L); C_p é a concentração no permeado (mg/L).

Caracterização

Os dados para a difração de raios X (DRX) foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu (XRD 6000) equipado

com uma fonte de radiação CuK α com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados de difração foram coletados em temperatura ambiente na faixa de 3 a 50 graus com velocidade de goniômetro de 2 graus/minuto com um passo de 0,02 graus e tempo de passo de 0,60 s.

Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia: Para esta análise, utilizou-se o espectrômetro EDX-720, da marca Shimadzu, baseado na técnica de fluorescência de raios X com dispersão de energia.

A partir dos resultados obtidos na caracterização tornou-se possível calcular também o raio de poros da membrana a partir da Equação (4) de Guerout-Elford-Ferry:

$$r = \sqrt{\frac{(2,9 - 1,75\varepsilon) \times 8 \times \eta \times h}{\varepsilon \times \Delta P}} \times J \quad (4)$$

Em que ε expressa a porosidade; η a viscosidade da água em condições ambiente (Pa.s); h é a espessura da membrana (m); ΔP a variação de pressão no momento que foi realizado o fluxo de água pura (Pa); J indica o fluxo médio para essa pressão (m³/s.m²).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química do caulim in natura e da CBCA, obtidos por meio de espectrometria de fluorescência de raios X.

Tabela 1. Resultados de análise química para o caulim in natura e CBCA.

Compostos (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
Caulim	50,25	47,62	0,34	0,70	-	0,70	0,09
CBCA	49,16	17,39	1,14	9,80	5,40	4,64	3,82

A análise química do caulim revela uma composição majoritária de óxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio (Al₂O₃), acompanhada de outros óxidos em menores proporções, como Fe₂O₃, K₂O, MgO e P₂O₅.

Quanto à CBCA, observou-se igualmente a predominância de SiO₂ e Al₂O₃ como principais constituintes. Ressalta-se, contudo, que a amostra analisada apresenta traços de contaminação por material terroso, indicando que o resíduo resultante da queima do bagaço é composto não apenas pelas cinzas inorgânicas do próprio bagaço, mas também por partículas de quartzo, provavelmente oriundas de areia presente no solo.

A Figura 1 apresenta os difratogramas de (a) caulim in natura e (b) CBCA peneirada em malha de 200 mesh.

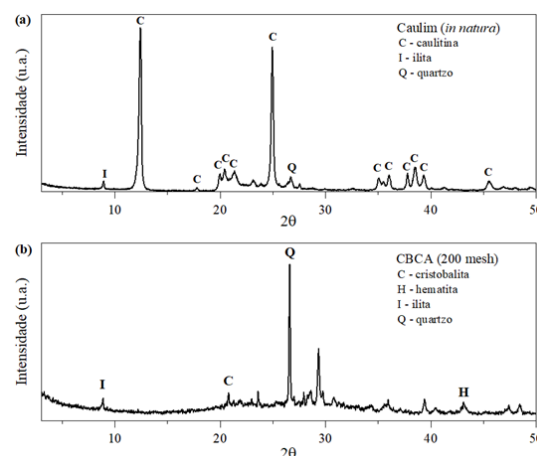


Figura 1. Difratogramas de raios X de (a) caulim e (b) CBCA.

A análise do difratograma de raios X (DRX) apresentado na Figura 1(a) revela que o caulim é predominantemente constituído por caulinita, evidenciada por dois picos intensos e bem definidos em aproximadamente $2\theta = 12,42^\circ$ e $25,49^\circ$, conforme descrito por Khan et al. (2017) (11). Além disso, observam-se picos de menor intensidade correspondentes a outros argilominerais, como o quartzo (SiO₂ – JCPDS 87-2096), em $2\theta = 26,5^\circ$, e a ilita (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ – JCPDS 02-0056), em $2\theta = 8,86^\circ$. A identificação das fases cristalinas foi realizada com base nos padrões da biblioteca JCPDS (*International Centre for Diffraction Data* – ICDD).

Na Figura 1(b), referente à amostra de CBCA, foram identificadas as fases cristalinas de quartzo, cristobalita e hematita, conforme os padrões JCPDS 46-1045. A presença simultânea de quartzo e cristobalita indica que a biomassa foi submetida a elevadas temperaturas durante o processo de queima (12). A elevada concentração de quartzo pode ser atribuída à areia aderida à cana-de-açúcar durante a colheita, o que pode comprometer a reatividade do material (13,14). A cristobalita, por sua vez, representa uma fase cristalina da sílica formada em função das altas temperaturas de combustão (13). Ressalta-se que não foram detectadas fases amorfas de sílica nas cinzas, o que sugere que o processo térmico adotado favoreceu a cristalização da sílica presente (14).

A Figura 2 apresenta os difratogramas correspondentes às diferentes composições do SCBC (caulim/CBCA): 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50.

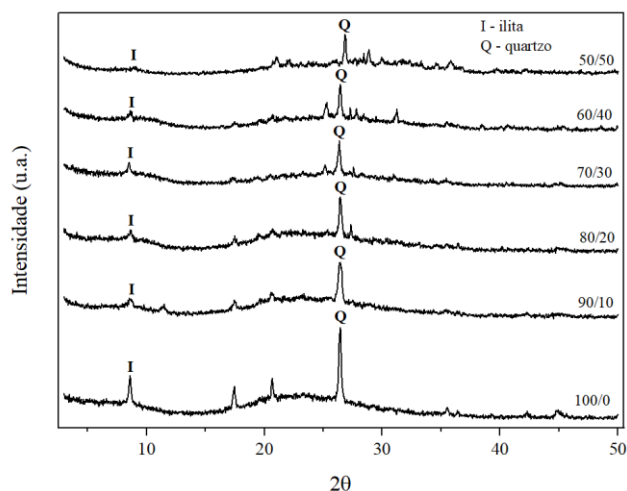


Figura 2. Difratogramas de raios X de materiais contendo diferentes composições do SCBC (caulim/CBCA): 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50.

Conforme ilustrado na Figura 2, após a sinterização, são identificadas em todas as composições do SCBC as fases cristalinas de ilita e quartzo. Observa-se ainda uma curvatura em torno de 20° em 2θ, indicando a presença de material amorfo.

A Figura 3 apresenta os perfis de fluxo de água correspondentes às distintas composições do SCBC (caulim/CBCA): 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50.

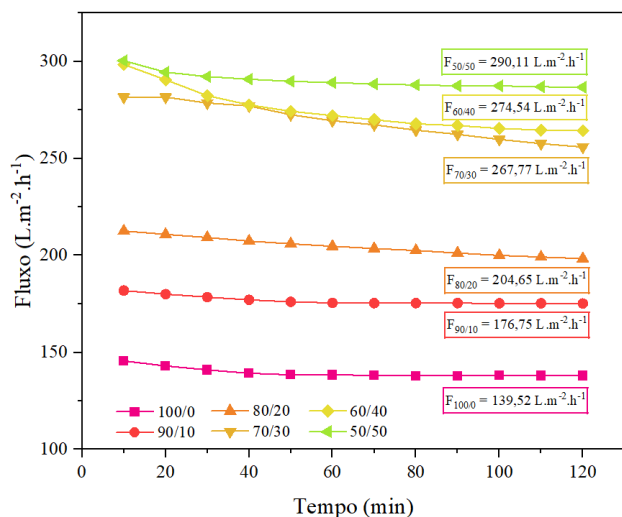


Figura 3. Fluxos de água das composições do SCBC.

Com base nos perfis de fluxo de água apresentados na Figura 3, observa-se que todas as composições do SCBC apresentam um comportamento decrescente da curva de fluxo, com uma redução mais acentuada entre 10 e 20 minutos, intervalo no qual ocorre o processo inicial de hidratação da superfície do suporte. Verificou-se que o

aumento da adição do agente porogênico (CBCA) favoreceu a formação de poros de maior diâmetro, resultando em um incremento no fluxo médio de água.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para o SCBC, formulado com caulim e CBCA, referentes à porosidade, ao fluxo médio de água e ao diâmetro médio dos poros.

Tabela 2. Comparação dos parâmetros do SCBC.

SCBC (caulim/CBCA)	Porosidade (%)	Fluxo médio (L/m².h)	Diâmetro médio dos poros (µm)
100/0	42,32	139,52	0,3139
90/100	42,22	176,75	0,3539
80/20	42,23	204,65	0,3843
70/30	44,56	267,77	0,4273
60/40	44,50	274,54	0,4298
50/50	44,62	290,11	0,4368

A análise dos resultados obtidos para os SCBCs desenvolvidos neste estudo indica que a composição com proporção caulim/CBCA de 50/50 apresentou o maior fluxo médio de água (290,11 L/m².h), além do maior diâmetro médio dos poros (0,4368 µm) e porosidade aparente (44,62 %). Esses resultados estão em consonância com o comportamento esperado, uma vez que a adição de agentes porogênicos influencia diretamente a estrutura porosa das membranas, modificando parâmetros como porosidade e densidade, incluindo a distribuição de poros abertos e fechados. Diante do desempenho superior observado, a composição 50/50 foi selecionada como suporte cerâmico base para a zeólita A.

A Figura 4 apresenta o difratograma correspondente à membrana zeolítica NaA suportada em SCBC.

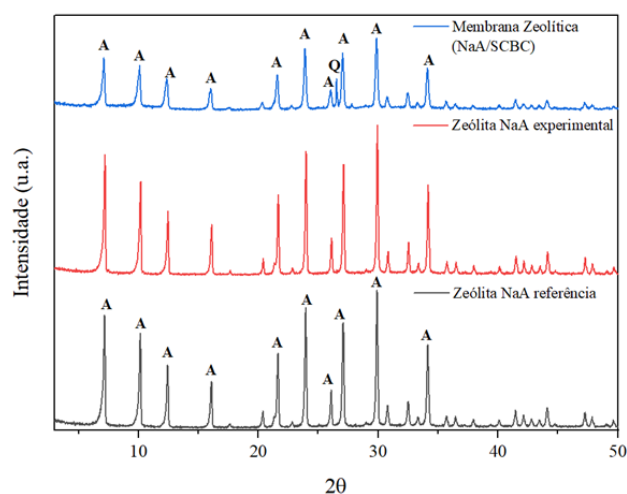


Figura 4. Difratoograma da membrana zeolítica NaA/SCBC.

No difratograma da membrana zeolítica NaA/SCBC (Figura 4), são identificadas duas fases distintas que compõem a estrutura da membrana: a zeólita NaA e o suporte cerâmico SCBC. Observam-se picos característicos da zeólita A, bem como um pico correspondente ao quartzo, associado à presença de caulim no suporte. O padrão de difração de raios X (DRX) confirma que a zeólita A sintetizada sobre o SCBC (caulim/CBCA) apresenta uma estrutura cristalina bem definida, sem evidências de fases secundárias ou impurezas.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos de porosidade aparente, fluxo de água e diâmetro médio dos poros para o SCBC e para a membrana zeolítica NaA/SCBC

Tabela 3. Comparação dos parâmetros do SCBC e da membrana zeolítica.

Membrana	Porosidade (%)	Fluxo médio (L/m ² .h)	Diâmetro médio dos poros (μm)
SCBC	44,62	290,11	0,4368
MZ NaA/SCBC	27,70	29,16	0,1876

A Figura 5 representa o fluxo de água do SCBC (50 % caulim e 50% CBCA) e da membrana zeolítica NaA/SCBC em função do tempo para uma pressão de 2 bar durante 120 minutos e temperatura de 25 °C.

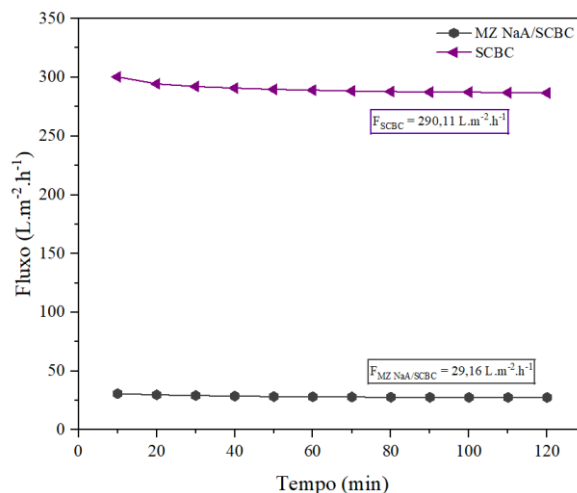


Figura 5. Fluxo de água do SCBC e da membrana zeolítica NaA/SCBC.

Com relação ao fluxo de água membrana zeolítica NaA/SCBC (Figura 5), identifica-se um comportamento decrescente na curva de fluxo com a presença de uma redução mais acentuada entre 10 – 20 minutos, quando ocorre o processo de hidratação inicial da superfície da membrana zeolítica. O valor médio do fluxo observado nessas condições experimentais é de 29,16 L/m².h, aproximadamente 10 vezes inferior ao encontrado para o SCBC (290,11 L/m².h). Essa redução do fluxo está relacionada ao entupimento dos poros do suporte cerâmico com a zeólita A, pontuado também pela redução em 16,92 % da porosidade da membrana zeolítica.

Rejeição do corante azul de metileno

A Figura 6 representa o fluxo de permeado e rejeição do corante azul de metileno do SCBC (a) e da membrana zeolítica NaA/SCBC (b) para uma pressão de 2 bar 120 minutos e temperatura de 25 °C. O processo de filtração do corante Azul de Metileno no SCBC (Figura 6a) foi realizado em 120 minutos e obteve-se uma média de rejeição de 74,01 % e o fluxo de permeado médio foi 205,43 L/m².h. A redução do fluxo está associada ao *fouling*, caracterizado pela incrustação de material na superfície e poros da membrana, uma resistência adicional ao fluxo.

Conforme a Figura 6b, o fluxo médio de permeado da membrana zeolítica NaA/SCBC (22,27 L/m².h) foi cerca de 10 vezes inferior ao do SCBC (205,43 L/m².h) e a média de rejeição da membrana zeolítica foi de 99,10 %.

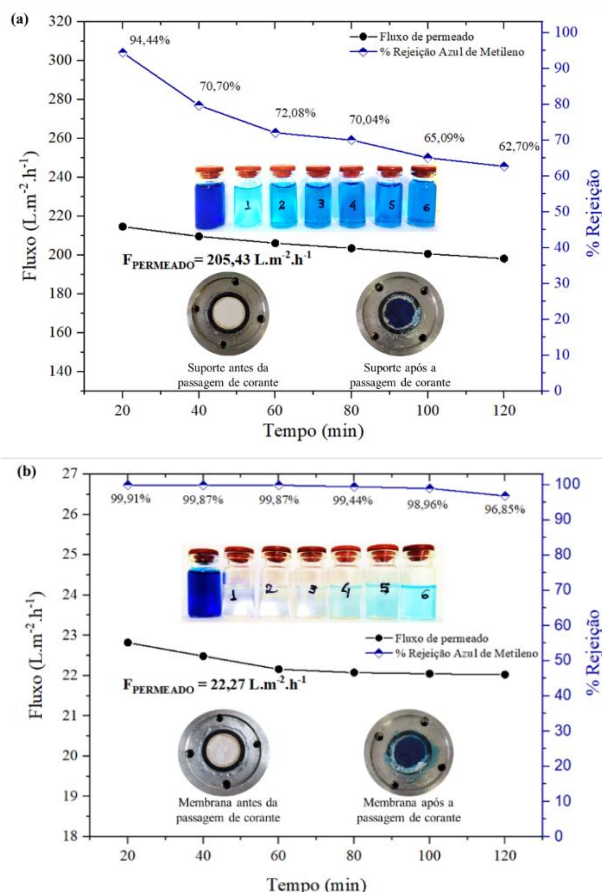


Figura 6. Rejeição do corante azul de metileno no SCBC (a) e membrana zeolítica NaA/SCBC (b). O primeiro frasco apresenta uma solução de corante sintético Azul de Metileno, com concentração inicial de 50 mg/L. Os frascos de 1 a 6 apresentam, respectivamente, a mesma solução após ser permeada na membrana durante intervalo de tempo entre 20 e 120 min.

Observou-se que a rejeição de corante ao final do processo foi 96,20 %, superior ao do SCBC (62,70 %), constatando que a adição da zeólita melhorou o processo pois além da filtração também ocorre a adsorção do corante. Estudos sugerem que o tamanho médio da partícula do corante azul de metileno é de 0,38 µm, enquanto para a membrana zeolítica o diâmetro médio do poro é de 0,188 µm, o que é um fator a mais para justificar o alto valor de rejeição (15).

Conclusões

A adição de CBCA como agente porogênico resultou em melhorias estruturais e físico-mecânicas nos suportes cerâmicos, destacando-se a formulação com 50 % de caulim e 50 % de CBCA. Essa composição foi ideal para a deposição da zeólita NaA, viabilizando a síntese de uma

membrana funcional. A membrana NaA/SCBC apresentou características estruturais compatíveis com a literatura, com redução do fluxo de água e do raio médio dos poros, refletindo maior seletividade devido ao preenchimento parcial por cristais de zeólita. Em termos funcionais, a membrana demonstrou elevada eficiência na rejeição do azul de metileno, evidenciando sinergia entre os mecanismos de filtração e adsorção. Esses resultados confirmam seu potencial como solução tecnológica sustentável para o tratamento de efluentes têxteis.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Programa PIBIC/CNPq-UFCG) e CAPES – Código de Financiamento 001.

Referências

- (1) H. J. T. Silva et al., *Revista de Política Agrícola*, **2023**, 32, 36-50.
- (2) S. A. Lima et al., *Ambiente Construído*, **2011**, 11, 201-212.
- (3) D.A.M. Silva et al., *Análise Da Unifunec Científica Multidisciplinar*, **2022**, 11, 1-10.
- (4) P.G. Rentería; R. Barberán; J. Mur, *Water*, **2020**, 12, 198.
- (5) D. Vasanth et al., *Journal of Membrane Science*, **2013**, 379, 154-163.
- (6) R.P.S. Dutra et al., *Cerâmica*, **2002**, 48, 223-230.
- (7) J. Weitkamp, *Zeolites and catalysis. Solid State Ionics*, **2000**, 131, 175-188.
- (8) E.S. do Carmo et al., *Desalination and Water Treatment*, **2024**, 320, 100726.
- (9) R.W. Thompson, M.J. Huber, *Journal of Crystal Growth*, **1982**, 56, 711-722.
- (10) T. L. A. Barbosa, et al. *Cerâmica*, **2020**, 66, 137-144.
- (11) M. I. Khan et al. *Applied Clay Science*, **2017**, 146, 152-161.
- (12) E. Arif; M.W. Clark; N. Lake, *Construction and Building Materials*, **2016**, 128, 287-297.
- (13) V.D. Katare; M.V. Maduwar, *Construction and Building Materials*, **2017**, 152, 1-15.
- (14) Q. Xu, et al., *Materials*, **2019**, 12, 39.
- (15) S. Saja, et al., *Journal of the European Ceramic Society*, **2020**, 40, 2453-2462.