

2017 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017  
Belo Horizonte, MG, Brazil, October 22-27, 2017  
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN



## CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES CERÂMICOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DA ÁREA NUCLEAR

Milena Hudson da Silva<sup>1</sup>, Elizabeth E. de Mello Oliveira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Escola de Química - Engenharia Química  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Cidade Universitária - Av. Pedro Calmon, 550  
21941-901 Rio de Janeiro, RJ  
milenaHUDSONS@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto de Engenharia Nuclear - IEN  
Cidade Universitária - R. Hélio de Almeida, 75  
21941-614 Rio de Janeiro, RJ  
eemo@ien.gov.br

### ABSTRACT

O crescente desenvolvimento dos processos de separação por membranas (PSM) tem sido justificado por se tratar de uma técnica de separação de fácil operação e que, em geral, não envolve mudança de fase. Os PSM vêm se tornando uma tecnologia cada vez mais importante, com aplicação em diversas áreas para separar, concentrar ou purificar soluções. As membranas cerâmicas apresentam propriedades superiores as poliméricas, principalmente quanto a resistência química a solventes e condições extremas de temperatura e pH. Membranas cerâmicas são compostas por um suporte poroso, responsável pela resistência mecânica e recobertas por uma fina camada filtrante, responsável pela seletividade. Neste trabalho foram preparados suportes a base de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), que apresenta alta estabilidade química, térmica, resistência a solventes orgânicos e aplicação em ampla faixa de pH (0-14). Foram preparadas três suspensões aquosas contendo,  $\text{TiO}_2$  e amido de milho nas concentrações de 0, 15 e 30%, agindo como formador de poros. As suspensões foram secas em Spray-Dryer, para obter uma mistura homogênea e granulada, o suporte foi compactado a pressão de  $1,5 \text{ Kg/cm}^2$  na forma de discos cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro e sinterizados nas temperaturas de 1100 e 1150°C. Os discos foram pesados e suas dimensões medidas para a determinação da densidade geométrica e porosidade. Testes de permeabilidade hidráulica foram realizados nas pressões de 1 a 4 bar. As condições de 1100°C sem adição de amido e 1150°C com 15% de amido apresentaram porosidades de 42% e 44%, respectivamente, valores próximos do sugerido na literatura, entre 35 – 40%.

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas (PSM) estão se tornando cada vez mais competitivos com os processos tradicionais de separação. Os PSM aplicados na separação de componentes de soluções são considerados uma tecnologia limpa e de fácil operação, sendo utilizados cada vez mais em processos industriais ao substituir ou combinados a técnicas tradicionais de separação, como por exemplo, destilação, troca iônica e centrifugação. Os processos de separação por membranas apresentam vantagens em relação aos processos tradicionais, principalmente devido a separação ocorrer sem mudança de fase, evitando gastos energéticos, além de apresentar seletividade mais eficiente. Membranas tem seu grande potencial de aplicação no tratamento de águas salobras, efluentes e na dessalinização da água do mar [1, 2].

As membranas podem ser classificadas de acordo com os materiais que as constitui: orgânicas, compostas por polímeros, e inorgânicas, constituídas por metais ou óxidos metálicos. Membranas poliméricas são as mais utilizadas, no entanto, apresentam limitações ligadas principalmente a estabilidade do polímero em aplicações que envolvem condições agressivas, podendo atuar em faixas restritas de pH (2 – 12) e temperatura (< 90°C) [1]. No caso das membranas cerâmicas, os óxidos de metais, como titânio e alumínio, apresentam maior resistência mecânica, térmica e química. Dessa forma, a membrana cerâmica é capaz de atuar em condições extremas de pH (0 -14) e temperatura (< 250°C).

O processo de separação por membranas é dividido em várias categorias de acordo com o diâmetro de poros, onde podemos destacar, a microfiltração (MF), com poros na faixa de 4-0,02  $\mu\text{m}$ ; ultrafiltração (UF) de 0,2-0,02  $\mu\text{m}$ ; nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) poros <0,002  $\mu\text{m}$ . Estes processos utilizam a pressão como força motriz para o processo de permeação ocorrer [3].

Membranas cerâmicas podem ser porosas assimétricas e compostas, quando formadas por um suporte poroso recoberto por uma outra camada fina, compacta, densa e com tamanho de poros menor, cuja função é conferir maior seletividade à membrana.

Os óxidos mais aplicados em membranas cerâmicas são os óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ), ou uma combinação entre eles. O titânio, apresenta duas formas cristalinas, anatásio e rutilo, sendo o rutilo a fase mais estável e sua total estabilização é atingida na temperatura de 980°C por 4 horas [4]. A característica mais importante das membranas é apresentar poros interconectados, independentemente de sua forma e regularidades, que garante a passagem do solvente e retenha o soluto desejado. A porosidade pode ser obtida adicionando-se materiais formadores de poros ou através do processo de sinterização, responsável por controlar a formação de poros [5].

Os poros são responsáveis por reter partículas sólidas e, assim influenciam diretamente no fluxo do permeado, que consiste no volume de água permeada em um intervalo de tempo a uma dada pressão, sendo possível determinar a permeabilidade dos suportes cerâmicos. A permeabilidade pode ser entendida como a medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece a passagem de um dado solvente [1,3].

## 2. METODOLOGIA

Os suportes na forma de discos foram feitos a partir de suspensões preparadas com TiO<sub>2</sub> comercial (Tiona R-KB-2/BR da B. Herzog); água destilada; como aglomerante foi utilizado uma solução 10% de álcool polivinílico (PVA); amido de milho (Yoki), com tamanho médio de partículas de 13 µm, nas proporções de: 0, 15 e 30% como auxiliar na formação de poros [6] e dispersante Disperlam da Lambra. As suspensões foram homogeneizadas em agitador mecânico e em seguida secas em spray dryer (secagem por pulverização com ar quente), obtendo-se uma mistura homogênea e granulada. O material seco foi compactado na forma de discos com diâmetro de 22mm na pressão de 1,5 kgfcm<sup>-2</sup>, e espessura de aproximadamente de 2mm. Os discos foram sinterizados em forno de resistência nas temperaturas de 1100°C e 1150°C/1h. Os discos sinterizados foram caracterizados quanto a porosidade (método geométrico). A permeabilidade hidráulica dos suportes foi calculada a partir do fluxo permeado de água (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) nas pressões de 1 a 4 bar. [1].

## 3. RESULTADOS

A influência da temperatura de sinterização e da concentração de amido foi avaliada através da densidade geométrica ( $D_{(g)}$ ) de cada disco, conforme equação abaixo:

$$D_{(g)} = M / V \times dt \times 100 \% \quad (1)$$

onde:

M= massa da pastilha seca (g)

$V_{(g)}$ = volume geométrico (cm<sup>3</sup>)

dt = densidade teórica do óxido de titânio (4,24 g/cm<sup>3</sup>)

A porosidade (P) foi obtida por diferença da porcentagem da densidade geométrica:

$$P (\%) = 100 - D_{(g)} (\%) \quad (2)$$

**TABELA 1: Valores de densidade e porosidade dos suportes de TiO<sub>2</sub> sinterizados a 1100 e 1150°C.**

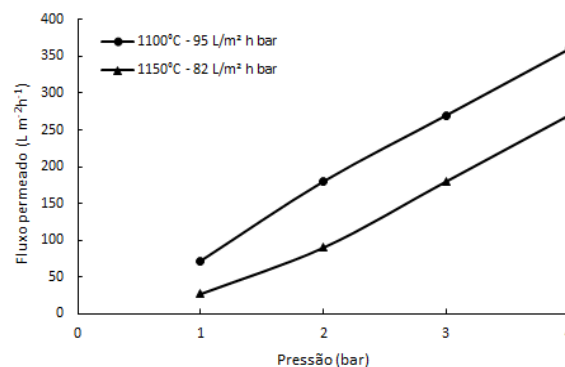
Concentração de amido (%)	Temp. Sint. (°C)	Densidade (%)	Porosidade (%)
0	1100	57,81 ± 0,02	42,19 ± 0,02
15	1100	49,93 ± 0,03	50,07 ± 0,03
30	1100	32,25 ± 0,05	67,75 ± 0,05
0	1150	63,20 ± 0,03	36,80 ± 0,03
15	1150	56,37 ± 0,03	43,63 ± 0,03
30	1150	48,58 ± 0,04	51,42 ± 0,04

Na Tabela 1 se observa que o amido influenciou na porosidade para ambas as temperaturas de sinterização e é mais acentuada com o aumento da concentração de amido. Entretanto, com o aumento da temperatura, observa-se uma queda da porosidade para todas as concentrações de amido.

Apesar das amostras sem amido apresentarem porosidades mais próximas da faixa sugerida para uso como suportes de membranas (35 a 40%), o fluxo permeado dessas amostras apresentou valores inferiores a  $90 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  operando a 4 bar, maior pressão aplicada, confirmando que a ausência do amido não é responsável pela redução da porosidade e sim o acréscimo da temperatura de sinterização.

No caso de solventes puros e considerando que o mesmo não reaja com o suporte, o fluxo permeado terá uma dependência linear com a aplicação de pressão e o coeficiente angular da reta será a permeabilidade hidráulica do suporte para o solvente em questão, neste caso, água destilada [1].

A Figura 1 apresenta o gráfico de fluxo permeado versus pressão. A permeabilidade foi determinada somente para a condição 15% de amido a 1100 e 1150°C, apresentando valores de 95 e  $82 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}$ , respectivamente. Esses valores correspondem a de permeabilidade de membranas de microfiltração, além disso podem ser utilizados como suportes para obter membranas com multicamadas, por exemplo a de nanofiltração [1, 7].



**Figura 1: Gráfico do fluxo permeado em função da pressão dos suportes de  $\text{TiO}_2$  com 15% de amido e sinterizados a 1100 e 1150° C.**

#### 4. CONCLUSÕES

A porosidade sugerida para aplicação como suportes é em torno de 40%, neste estudo suportes que apresentaram porosidades dessa ordem foram: sem amido a 1100°C, e com 15% de amido a 1150°C, com 42%. A permeabilidade com 15% de amido a 1100 e 1150°C foi de 95 e  $82 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}$ , respectivamente.

## AGRADECIMENTOS

Apoio Financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)  
Instituto de Engenharia Nuclear (IEN)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. C. P. Borges; A. C. Habert; R. Nobrega, *Processos de Separação por Membranas*. Editora E-papers, 180p (2006).
2. OLIVEIRA, Elizabeth E. M. *Avaliação de membranas de Nanofiltração para o tratamento de rejeito radioativo líquido*. 101f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
3. M. Mulder; *Basic Principles of Membranes Technology*. 2<sup>nd</sup> ed. Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, 564p (2000).
4. J. G. Santos; R. A. Correa; T. Ogasawara. “Synthesis of Mesoporous Titania in Rutile Phase with Pore-stable Structure”. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **Vol. 26**, 555-561p, (2009).
5. R. M. German; *Power Metallurgy Science*. Metal Power Industries Federation Princeton; New Jersey, 282p, (1984)
6. SUSIN, N. A.; CRUZ, R.C.D. Obtenção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosa através de mistura a seco com pós poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56., 2012, Curitiba, Paraná.
7. DIEHL, L.J, *Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de NF e UF*. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Coordenadoria de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010.