

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Sandriely Sonaly Lima Oliveira**

**MEMBRANAS DE FIBRA OCA A PARTIR DE ALUMINA/CAULIM PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Campina Grande - PB

2021

**Sandriely Sonaly Lima Oliveira**

**MEMBRANAS DE FIBRA OCA A PARTIR DE ALUMINA/CAULIM PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB

2021

O48m

Oliveira, Sandriely Sonaly Lima.

Membranas de fibra oca a partir de alumina/caulim para tratamento de efluentes / Sandriely Sonaly Lima Oliveira. – Campina Grande, 2021. 156 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo”.

Referências.

1. Membranas Cerâmicas. 2. Fibra Oca. 3. Alumina. 4. Caulim.  
I. Lira, Hélio de Lucena. II. Araújo, Edcleide Maria. III. Título.

CDU 666.3(043)

## **VITAE DO CANDIDATO**

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2015)
- Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela FIP (2017)
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2017)
- Engenheira de Segurança do Trabalho na UNILAB (2020)

SANDRIELY SONALY LIMA OLIVEIRA

MEMBRANAS DE FIBRA OCA A PARTIR DE ALUMINA/CAULIM PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTES.

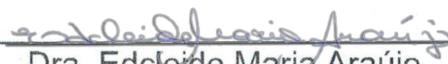
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Aprovado em: 13/08/2021



---

Dr. Hélio de Lucena Lira  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dra. Edcleide Maria Araújo  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dra. Lisiane de Navarro de Lima Santana  
Examinadora Interna



---

Dra. Renate Maria Ramos Wellen  
Examinadora Interna  
DEMAT/UFPB



---

Dra. Keila Machado de Medeiros  
Examinador Externo  
CETENS/UFRB



---

Dra. Vanessa da Nóbrega Medeiros  
Examinadora Externa  
PNPD/PPGCEMAT/UFCG

*Eu dedico este trabalho aos meus pais, co-autores em tudo na minha vida, às minhas irmãs, cúmplices das minhas vitórias e ao meu namorado, meu grande incentivador.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me guiar, me iluminar e me conceder forças para superar as dificuldades e realizar este trabalho.

Ao meu Pai Genivaldo, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e ajudando em tudo que precisei. A sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinha nessa caminhada.

À minha mãe Sônia Maria, pelo suporte que sempre proporcionou em minha caminhada, por ser maravilhosa e guerreira. Seu cuidado e dedicação foi que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir.

Às minhas irmãs Sâmala e Suelem pela amizade, cumplicidade, carinho, e por serem meus exemplos.

Ao meu namorado, Bruno Agra, pelo companheirismo, paciência, amor e dedicação. Obrigada por nunca ter desistido de alcançar os nossos sonhos, e por ser minha fortaleza.

Aos meus orientadores Professor Dr. Hélio de Lucena Lira e Professora Dr<sup>a</sup>. Edcleide Maria Araújo pela orientação, paciência e apoio durante a elaboração e conclusão desse trabalho, e também, durante a minha jornada na UFCG, minha eterna gratidão.

A todos os Professores que compõem o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG pelas inúmeras contribuições e ensinamentos.

Aos amigos e parceiros do Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Membranas (LDCM) da UFCG, pelo incentivo, aprendizado e apoio durante a pesquisa: Rayssa, Bárbara, Camila, Edson, Rafael, Aline, Arthur e Andrea. E em especial a Rodolfo e Vanessa pela parceria e por todos os momentos vividos desde o meu começo na iniciação científica.

Aos amigos de Engenharia de Materiais pelo companheirismo e colaboração em todos os momentos da graduação, mestrado, e durante o doutorado em especial a Anna Carolina, Bruna Aline, Dayanna Kelly e Luanna Vilela.

Agradeço aos colegas de trabalho da UNILAB, em especial a SGP/DAS, pelo incentivo na fase final deste trabalho.

A todos os Funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

À CAPES e ao CNPQ, órgãos de fomento que financiaram a pesquisa e concederam a bolsa de estudo.

Enfim, gostaria de expressar toda a minha gratidão e apreço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta tese. A todos quero manifestar os meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Membranas cerâmicas de fibra oca com uma estrutura assimétrica podem ser utilizadas como suporte para membranas com menores tamanhos de poros, devido à resistência ao choque térmico, excelente estabilidade química e mecânica. Deste modo, este trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar membranas na forma de fibra oca a partir da alumina, caulim e da mistura alumina/caulim, visando à aplicação na separação de óleo em emulsão de óleo/água e de índigo blue disperso em água. Foram preparadas dispersões com os pós cerâmicos, polietersulfona (PES), 1-metil-2-pirrolidona (NMP) e polivinilpirrolidona (PVP), e através da técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão, e diferentes temperaturas de sinterização (1300-1500 °C) foram obtidas membranas com geometria de fibra oca. Para a caracterização da alumina e do caulim foram feitas análises: química, difração de raios-X (DRX) e distribuição granulométrica. A caracterização das membranas foi realizada por análises de: DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência mecânica e porosidade aparente. As principais fases cristalinas presentes no caulim foram: a caulinita, o quartzo e a mica. Os resultados do DRX das membranas apresentaram surgimento e alterações das fases: alumina, quartzo, e mulita. As imagens de MEV da seção transversal da membrana evidenciaram que estas são porosas assimétricas, com estruturas semelhantes à esponja. As membranas com maior quantidade de alumina e/ou caulim apresentaram maior resistência à flexão e menor porosidade para todas as temperaturas analisadas, e quanto maior a temperatura de sinterização menor o fluxo. Com relação aos processos de separação do óleo na forma de emulsão e do índigo blue, as membranas obtidas apresentaram rendimento acima de 90%, com destaque para a composição 56%A-30%C; o rendimento foi superior aos valores relatados na literatura, indicando uma melhor rejeição ao óleo e ao índigo *blue* com o sistema e o tipo de membrana preparado neste estudo. Com o uso do planejamento experimental observou-se que as variáveis de entrada para todas as membranas apresentaram comportamentos semelhantes frente ao fluxo e ao rendimento, ou seja, o aumento na pressão de transmembrana aumentou o fluxo e reduziu a eficiência na separação do óleo emulsionado e do índigo *blue*. Portanto, ficou constatado que a adição de caulim à alumina proporcionou o aumento na resistência mecânica das membranas sem comprometer as propriedades de fluxo e obtendo excelentes rendimentos, independente do efluente tratado, comprovando a importância da fabricação de membranas de compósitos de fibra oca, que visa à sinergia das melhores propriedades de cada matéria-prima com potencial para aplicação em processos de microfiltração.

**Palavras-chave:** Membrana cerâmica. Fibra oca. Alumina. Caulim. Efluentes.

## ABSTRACT

Hollow fiber ceramic membranes with an asymmetric structure can be used as a support for membranes with smaller pore sizes, due to thermal shock resistance, excellent chemical and mechanical stability. Thus, this work aims to develop and characterize membranes in the form of hollow fiber from alumina, kaolin and the alumina / kaolin mixture, for the application in the separation of oil / water emulsion and dispersed indigo blue in water. Dispersions were prepared with ceramic powders, polyethersulfone (PES), 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and polyvinylpyrrolidone (PVP), and through the cold extrusion technique with precipitation by immersion, and different sintering temperatures (1300- 1500 °C) membranes with hollow fiber geometry were made. The characterization of alumina and kaolin were performed by: chemical analysis, X-ray diffraction (XRD) and particle size distribution. The characterization of the membranes was performed by: XRD, scanning electron microscopy (SEM), mechanical strength and apparent porosity. The main crystalline phases present in kaolin were: kaolinite, quartz and mica. The XRD results of membranes present the arising and changes of phases, such as: alumina, quartz, and mullite. SEM images of the transverse section of the membrane showed that they are porous and asymmetrical, with sponge-like structures. The membranes with the highest amount of alumina and/or kaolin present the highest flexural strengths and the lowest porosity for all temperatures analyzed, and the higher the sintering temperature, the lower the flow rate. Regarding the separation processes of oil in the form of emulsion and indigo blue, the prepared membranes present yield above 90%, with emphasis to the composition 56%A-30%C; the yield was higher than the values reported in the literature, indicating a better rejection of oil and indigo blue with the system and type of membrane prepared in this study. With the use of experimental planning it is observed that the input variables for all membranes presented similar behavior for the flow rate and yield, that is, the increase in transmembrane pressure, increases the flow and reduced the efficiency in the separation of the emulsified oil and blue indigo. Therefore, it was found that the addition of kaolin to alumina provided an increase in mechanical strength of the membranes without compromising the flow rate properties, obtaining excellent yields, regardless of the treated effluent, proving the importance of manufacturing hollow fiber composite membranes, which aims to synergize the best properties of each raw material with potential for application in microfiltration processes.

**Keywords:** Ceramic membrane. Hollow fiber. Alumina. Kaolin. Effluent.

## PUBLICAÇÕES

OLIVEIRA, S.S.L.; AVILA, R.A.; FERREIRA, R.S.B.; MEDEIROS, V.N.; ARAÚJO, E.M.; LIRA, H.L. Preparation and characterization of alumina hollow fiber membrane for oilfield produced water treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 217, p. 101-110, 2021.

OLIVEIRA, S.S.L.; APOLONIO, T.G.; FERREIRA, R.S.B.; MEDEIROS, V.N.; ARAÚJO, E.M.; LIRA, H.L. Silicon carbide hollow fiber membranes developed for the textile industry wastewater treatment. **Cerâmica**, v. 67, p. 188-195, 2021.

OLIVEIRA, S.S.L.; APOLÔNIO, T.G.; FERREIRA, R.S.B.; LIRA, H.L.; ARAÚJO, E.M. **Tratamento de efluente da indústria têxtil a partir de membranas fibras ocas de carbeto de silício**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT). Foz do Iguaçu - PR 2018.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático dos tipos de mecanismos de precipitação.....	35
Figura 2 - Diagrama esquemático de uma linha de produção de membranas de fibra oca por inversão de fases.....	38
Figura 3 - Modelos de alimentação de fluidos através de uma membrana de fibra oca.....	40
Figura 4 - Estrutura hexagonal do cristal da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : as esferas maiores representam átomos de 'Al' e esferas de dimensões menores os átomos de 'O'.....	42
Figura 5 - Representação esquemática do processo Bayer.....	43
Figura 6 - (a) Estrutura em camadas da argila caulinita, (b) A mesma estrutura mostrada em (a), mas enfatizando as ligações dos íons $\text{Al}^{3+}$ (c) Mesmo que (b), mas hidratada e (d) célula unitária.....	45
Figura 7 - Processo de tingimento do índigo <i>blue</i> .....	50
Figura 8 - Estrutura molecular do índigo blue.....	51
Figura 9 - Reação de redução de índigo <i>blue</i> para leucoíndigo pela adição de ditionito.....	52
Figura 10 - Petróleo bruto.....	54
Figura 11 - Fluxograma experimental da pesquisa.....	59
Figura 12 - Preparo da dispersão cerâmica de alumina.....	60
Figura 13 - Esquema da extrusora para a preparação das membranas de fibra oca simples.....	62
Figura 14 - Preparo da dispersão cerâmica de alumina e caulim.....	63
Figura 15 - Esquema da extrusora para a preparação das membranas de fibra oca compostas.....	64
Figura 16 - Curva de queima para a sinterização das membranas.....	65
Figura 17 - Módulo da membrana com a corrente de alimentação em escoamento tangencial.....	67

Figura 18 - Esquema do sistema de filtração para coleta do permeado.....	68
Figura 19 - Separação da água-óleo: inferior de clorofórmio + óleo e superior com a água da amostra coletada.....	70
Figura 20 - Espectros de difração de raios X das matérias primas cerâmicas: (A) alumina e (B) caulim.....	75
Figura 21 - Distribuição granulométrica das matérias-primas cerâmicas (A): alumina e (B): caulim.....	76
Figura 22 - Distribuição granulométrica das massas cerâmicas para produção das membranas alumina/caulim de 56% de alumina com (A): 10% de caulim, (B): 20% de caulim, (C): 30% de caulim, (D): 40% de caulim e (E): 50% de caulim.....	79
Figura 23 - Espectros de difração de raios X das membranas de alumina na temperatura de 1500°C.....	81
Figura 24 - Espectros de difração de raios X das membranas com 50% de caulim nas diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C.....	82
Figura 25 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 54% de alumina com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	85
Figura 26 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	86
Figura 27 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 58% de alumina com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	87
Figura 28 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 30% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	89
Figura 29 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 40% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	90

Figura 30 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 50% de caulim com temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	91
Figura 31 - Porosidade aparente das membranas de alumina.....	92
Figura 32 - Porosidade aparente das membranas de caulim.....	93
Figura 33 - Resistência mecânica das membranas de alumina em três diferentes temperaturas de sinterização.....	94
Figura 34 - Resistência mecânica das membranas de caulim em diferentes temperaturas de sinterização.....	96
Figura 35 - Espectros de difração de raios X das membranas compostas com 56% de alumina-10% de caulim nas diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C.....	97
Figura 36 - Espectros de difração de raios X das membranas compostas com 56% de alumina-30% de caulim nas diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C.....	98
Figura 37 - Espectros de difração de raios X das membranas compostas com 56% de alumina-50% de caulim nas diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C.....	99
Figura 38 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-10% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	100
Figura 39 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-20% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	101
Figura 40 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-30% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C).....	101

Figura 41 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-40% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	102
Figura 42 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-50% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).....	103
Figura 43 - Porosidade aparente das membranas compostas de alumina/caulim	105
Figura 44 - Resistência mecânica das membranas compostas em três diferentes temperaturas de sinterização.....	106
Figura 45 - Ilustração do processamento durante a sinterização dos grãos de alumina/caulim para a produção de membranas de fibra oca compostas.....	107
Figura 46 - Mecanismo de fluxo de água pura através de membrana cerâmica porosa.....	108
Figura 47 - Fluxo permeado com água destilada pelas membranas de alumina na pressão de transmembrana de 1,0 bar.....	109
Figura 48 - Fluxo permeado com água destilada pelas membranas de caulim na pressão de transmembrana de 1,0 bar.....	111
Figura 50 - Microscopia óptica com a distribuição dos diâmetros médios das emulsões oleosas.....	115
Figura 51 - Relação entre compactação da membrana, permeabilidade e rejeição de efluente.....	118
Figura 52 - Gráfico de Pareto para o modelo linear obtido pelo planejamento fatorial para o fluxo permeado e o rendimento, respectivamente, da emulsão para as membranas de alumina.....	121
Figura 53 - Superfície de resposta para o fluxo permeado (A) TemperaturaXconcentração, (B) PressãoXconcentração e (C) PressãoXtemperatura. E para o rendimento (D) TemperaturaXconcentração, (E) PressãoXconcentração e	

(F) PressãoXtemperatura das membranas preparadas com alumina, após o teste com a emulsão oleosa.....	122
Figura 54 – Antes (A) e após (B) o tratamento do efluente oleoso com as membranas de alumina.....	123
Figura 55 - Microscopia óptica com a distribuição dos diâmetros médios das partículas de índigo <i>blue</i> .....	124
Figura 56 - Gráfico de Pareto para o modelo linear obtido pelo planejamento fatorial para o fluxo permeado e o rendimento, respectivamente, do índigo <i>blue</i> para as membranas de alumina.....	128
Figura 57 - Superfície de resposta para o fluxo permeado (A) TemperaturaXconcentração, (B) PressãoXconcentração e (C) PressãoXtemperatura. E para o rendimento (D) TemperaturaXconcentração, (E) PressãoXconcentração e (F) PressãoXtemperatura das membranas preparadas com alumina, após o teste com índigo <i>blue</i> .....	129
Figura 58 - Gráfico de Pareto para o modelo linear obtido pelo planejamento fatorial para o fluxo permeado e o rendimento, respectivamente, do índigo <i>blue</i> para as membranas de caulim.....	134
Figura 59 - Superfície de resposta para o fluxo permeado (A) TemperaturaXconcentração, (B) PressãoXconcentração e (C) PressãoXtemperatura. E para o rendimento (D) TemperaturaXconcentração, (E) PressãoXconcentração e (F) PressãoXtemperatura das membranas preparadas com caulim, após o teste com índigo <i>blue</i> .....	134
Figura 60 - Gráfico de Pareto para o modelo linear obtido pelo planejamento fatorial para o fluxo permeado e o rendimento, respectivamente, do índigo <i>blue</i> para as membranas de alumina/caulim.....	139
Figura 61 - Superfície de resposta para o fluxo permeado (A) TemperaturaXconcentração, (B) PressãoXconcentração e (C) PressãoXtemperatura. E para o rendimento (D) TemperaturaXconcentração, (E) PressãoXconcentração e (F) PressãoXtemperatura das membranas preparadas com alumina/caulim, após o teste com índigo <i>blue</i> .....	140

Figura 62 – Antes (A) e após (B) o tratamento do efluente índigo *blue* nas membranas cerâmicas..... 140

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porosidades e distribuição de tamanho de poros de acordo com o método de fabricação de membranas.....	34
Tabela 2 - Características importantes para escolha de módulos para membranas.	39
Tabela 3 - Densidades de empacotamento para cada tipo de módulo.....	41
Tabela 4 - Formulação para o preparo das dispersões de fibra oca de alumina.....	60
Tabela 5 - Formulação para o preparo das dispersões de fibra oca de caulim.....	61
Tabela 6 - Condições de processamento para a preparação das membranas simples.....	61
Tabela 7 - Formulação para o preparo das dispersões de fibras ocas alumina/caulim .....	63
Tabela 8 - Condições de processamento para a preparação das membranas compostas.....	63
Tabela 9 - Especificações do óleo do Campo de Piranema.....	70
Tabela 10 - Composição química da alumina e do caulim.....	73
Tabela 11 - Valores obtidos da distribuição granulométrica das matérias primas e da massa cerâmica para a obtenção das membranas.....	80
Tabela 12 - Variação do diâmetro das membranas de alumina sintetizadas.....	87
Tabela 13 - Variação do diâmetro das membranas de caulim sintetizadas.....	92
Tabela 14 - Variação do diâmetro das membranas de alumina/caulim sintetizada.	104
Tabela 15 - Fluxo aquoso estável ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) das membranas de alumina com água destilada nas pressões de transmembrana de 0,5; 1,0 e 1,5 bar e permeabilidade. ....	110
Tabela 16 - Fluxo aquoso estável ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) das membranas de caulim com água destilada nas pressões de de transmembrana 0,5; 1,0 e 1,5 bar e permeabilidade. ....	112

Tabela 17 - Fluxo aquoso estável ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) das membranas de alumina/caulim com água destilada nas pressões de transmembrana 0,5; 1,0 e 1,5 bar e permeabilidade. .....	113
Tabela 18 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada para o planejamento fatorial das membranas de alumina com petróleo bruto.....	116
Tabela 19 - Matriz de planejamento fatorial com os níveis codificados.....	116
Tabela 20 - Matriz de planejamento fatorial para as respostas: fluxo permeado da emulsão e rendimento para as membranas de alumina.....	117
Tabela 21 - Análises de variância (ANOVA) para o fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%.....	118
Tabela 22 - Modelos matemáticos codificados para o fluxo permeado e o rendimento.....	119
Tabela 23 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada para o planejamento fatorial das membranas de alumina com índigo <i>blue</i> .....	124
Tabela 24 - Matriz de planejamento fatorial para as respostas: fluxo permeado do índigo <i>blue</i> e rendimento para as membranas de alumina.....	125
Tabela 25 - Análises de variância (ANOVA) para o fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%.....	126
Tabela 26 - Modelos matemáticos codificados o para o fluxo permeado e o rendimento.....	126
Tabela 27 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada para o planejamento fatorial das membranas de caulim com índigo <i>blue</i> .....	130
Tabela 28 - Matriz de planejamento fatorial para as respostas: fluxo permeado do índigo <i>blue</i> e rendimento para as membranas de caulim.....	131
Tabela 29 - Análises de variância (ANOVA) para o fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%.....	132
Tabela 30 - Modelos matemáticos codificados para o fluxo permeado e o rendimento.....	132

Tabela 31 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada para o planejamento fatorial das membranas de alumina/caulim com índigo <i>blue</i> .....	135
Tabela 32 - Matriz de planejamento fatorial para as respostas: fluxo permeado do índigo <i>blue</i> e rendimento para as membranas de alumina/caulim.....	136
Tabela 33 - Análises de variância (ANOVA) para o fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%.....	137
Tabela 34 - Modelos matemáticos codificados o para o fluxo permeado e o rendimento.....	137

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Alumina

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

C - Caulim

DE - Diâmetro Externo da extrusora

DI - Diâmetro Interno da extrusora

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difração de raios-X

GAP - Distância entre a saída da solução até ao banho de não solvente

LCM - Laboratório de caracterização dos materiais

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MF - Microfiltração

NMP - 1-Metil-2-Pirrolidona

OI - Osmose inversa

PES – Polietersulfona

PSM - Processos de separação por membranas

PVP - Polivinilpirrolidona

ST - Seção transversal

STE - Seção transversal externa

STI - Seção transversal interna

TOG - Teor de óleos e graxas

UF - Ultrafiltração

UFMG - Universidade Federal de Campina Grande

UV - Espectrofotometria de UV

$W_d$  - Massa da membrana seca

$W_w$  - Massa da membrana molhada

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta P$  - diferença de pressão

A - Área da membrana

$C_0$  - Coeficiente do permeado

$C_P$  - Coeficiente na alimentação

$D_i$  - Diâmetro interno da fibra oca

$D_o$  - Diâmetro externo da fibra oca

F - Força

J - Fluxo

L - Comprimento

M - Massa

P - Coeficiente de permeabilidade;

$P_A$  - Porosidade aparente

$P_I$  - Peso da amostra quando imersa em água

$P_S$  - Peso da amostra seca

$P_U$  - Peso da amostra úmida

R% - Coeficiente de rejeição ou rendimento

$\rho$  - Densidade do líquido utilizado

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1	Membranas.....	30
2.1.1	Membranas cerâmicas.....	32
2.2	Preparação das membranas.....	33
2.2.1	Inversão de fases com precipitação por imersão.....	34
2.2.1.1	Influência das variáveis do sistema.....	35
2.3	Membranas na forma de fibra oca.....	36
2.3.1	Extrusão simples.....	37
2.4	Módulos de membranas de fibra oca.....	39
2.5	Alumina.....	41
2.5.1	Síntese da alumina.....	43
2.6	Caulim.....	44
2.6.1	Beneficiamento do caulim.....	47
2.7	Tratamento de efluentes.....	48
2.7.1	Efluente da Indústria Têxtil.....	50
2.7.1.1	Índigo <i>Blue</i> .....	51
2.7.2	Efluente oleoso.....	53
2.7.2.1	Petróleo.....	54
2.8	Revisão Específica.....	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1	Materiais.....	58
3.2	Metodologia.....	58
3.2.1	Produção das membranas de fibra oca simples.....	60

3.2.1.1	Preparo da dispersão.....	60
3.2.1.2	Processamento.....	61
3.2.2	Produção das membranas de fibra oca compostas.....	62
3.2.2.1	Preparo da dispersão.....	62
3.2.2.2	Processamento.....	63
3.2.3	Sinterização das membranas.....	64
3.2.4	Caracterização.....	65
3.2.4.1	Análise química por fluorescência de raios X.....	65
3.2.4.2	Difração de raios X.....	65
3.2.4.3	Distribuição granulométrica.....	66
3.2.4.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	66
3.2.4.5	Porosidade aparente.....	66
3.2.4.6	Resistência mecânica.....	66
3.2.5	Aplicação das membranas cerâmicas em tratamento de efluentes.....	67
3.2.5.1	Análise de fluxo permeado com água destilada.....	67
3.2.5.2	Permeabilidade.....	68
3.2.5.3	Planejamento experimental.....	69
3.2.5.4	Análise de fluxo permeado com emulsão oleosa.....	69
3.2.5.5	Análise de fluxo permeado com índigo <i>blue</i> .....	71
3.2.5.6	Microscopia Ótica (MO).....	71
3.2.5.7	Seletividade.....	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1	Caracterizações das matérias-primas.....	73
4.1.1	Análise química por fluorescência de raios X.....	73
4.1.2	Difração de raios X.....	74
4.1.3	Distribuição granulométrica.....	76
4.2	Caracterizações das membranas de alumina e caulim.....	81

4.2.1	Difração de raios X.....	81
4.2.1.1	Difração de raios X membranas de fibra oca de alumina.....	81
4.2.1.2	Difração de raios X membranas de fibra oca de caulim.....	82
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	84
4.2.2.1	MEV das fibras oca de alumina.....	84
4.2.2.2	MEV das fibras oca de caulim.....	88
4.2.3	Porosidade aparente.....	92
4.2.3.1	Porosidade aparente das membranas de alumina.....	92
4.2.3.2	Porosidade aparente das membranas de caulim.....	93
4.2.4	Resistência mecânica.....	94
4.2.4.1	Resistência mecânica das membranas de fibra oca de alumina.....	94
4.2.4.2	Resistência mecânica das membranas de fibra oca de caulim.....	95
4.3	Caracterizações das membranas compostas de alumina/caulim.....	97
4.3.1	Difração de raios X.....	97
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	100
4.3.3	Porosidade aparente.....	104
4.3.4	Resistência mecânica.....	105
4.4	Tratamento de efluentes.....	108
4.4.1	Análise de fluxo permeado com água destilada.....	108
4.4.2	Permeabilidade.....	113
4.4.3	Análise de fluxo permeado com petróleo bruto.....	114
4.4.3.1	Microscopia Óptica da emulsão oleosa.....	115
4.4.3.2	Planejamento experimental com emulsão de água-óleo para as membranas de alumina.....	115
4.4.4	Análise de fluxo permeado com índigo <i>blue</i> .....	123
4.4.4.1	Microscopia Óptica do efluente índigo <i>blue</i> .....	123
4.4.4.2	Planejamento Experimental do efluente índigo <i>blue</i> para as	

membranas de alumina.....	124
4.4.4.3 Planejamento Experimental do efluente índigo <i>blue</i> para as membranas de caulim.....	130
4.4.4.4 Planejamento Experimental do efluente índigo <i>blue</i> para as membranas de alumina/caulim.....	135
5 CONCLUSÕES.....	142
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das questões mais significativas deste século é a poluição da água, que é atribuída ao aumento da população global e da industrialização. A poluição da água afeta a saúde humana e o meio ambiente; portanto, grandes esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de estratégias de tratamento de água. Uma das promissoras tecnologias de tratamento de água atualmente desenvolvidas é a tecnologia de membrana (Cheryan e Rajagopalan, 1998; Hubadillah *et al.*, 2019; Alftessi *et al.*, 2021).

Membranas são barreiras seletivas, permeáveis ou semipermeáveis, que restringem parcial ou totalmente espécies de um determinado tamanho, possuindo propriedades físico-químicas adequadas, como por exemplo: tamanho de poro, pressão transmembrana, velocidade de fluxo e agentes químicos associados a fenômenos físico-químicos superficiais, direcionadas à retenção do componente da mistura a ser retido (Basile *et al.*, 2015; Aziz *et al.*, 2019).

Nos últimos anos os usos de membranas têm mostrado as suas potencialidades para a racionalização dos sistemas de separação, visto que, não necessitam do uso de produtos químicos, operam à temperatura ambiente, são relativamente simples, fácil de utilizar e de limpar, em alguns casos, podem ser aplicadas na separação de misturas de líquidos e gases (Zawrah *et al.*, 2014; Strathmann *et al.*, 2011; Aziz *et al.*, 2019; Hubadillah *et al.*, 2020).

Os fatores que determinam a viabilidade de um processo de separação por membrana é o grau de separação obtido no processo e o tempo de vida da membrana, que são dependentes das propriedades dos materiais que as compõe. Em muitos casos, o tempo de vida pode tornar os processos inviáveis do ponto de vista econômico, no entanto, as membranas cerâmicas têm contribuído para reduzir este problema, principalmente devido a uma série de fatores que estão associados a suas propriedades (Habert *et al.*, 2006; Silva e Lira, 2006; Chaves *et al.*, 2013).

As propriedades mecânicas das membranas e a força motriz do transporte dependem da porosidade aparente, distribuição e tamanho de poros, que são determinados, principalmente, pelos materiais de partida, processos de sinterização e métodos de fabricação (Guo *et al.*, 2016).

Há diversos métodos de se produzir as membranas, contudo a inversão de fases é o método mais utilizado para obtenção de membranas poliméricas, e nas últimas décadas têm sido extensivamente estudado para a produção de membranas cerâmicas. Neste método as membranas são produzidas por precipitação de uma solução espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, e posterior precipitação em um banho de não-solvente (Pereira *et al.*, 2000; Anadão, 2010; Li *et al.*, 2015).

A combinação do método de inversão de fase e de sinterização é promissora para produzir membranas cerâmicas com várias vantagens sobre os métodos tradicionais. Em primeiro lugar, é possível produzir membranas assimétricas em uma única etapa exigindo apenas uma sessão de tratamento térmico, e em segundo lugar, o método é versátil e pode ser usado para formar diferentes configurações de membranas: discos planos, fibras ocas, multi-canal, tubular (Lee *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2015).

As fibras ocas cerâmicas produzidas com este método podem ter uma estrutura altamente assimétrica e porosa, contribuindo para uma rápida transferência de massa. Com um diâmetro pequeno, variando de centenas de micrometros a alguns milímetros, as membranas de fibra oca podem ter uma área de superfície elevada por unidade de volume. No entanto, a resistência mecânica das fibras ocas cerâmicas ainda é um impasse para a industrialização, que é causada principalmente pelo pequeno diâmetro e suas microestruturas porosas (Lee *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2003).

Atualmente as membranas cerâmicas mais utilizadas são as de alumina, devido às excelentes propriedades mecânicas, uniformidade de distribuição de tamanho de partícula e estabilidade química.

Pesquisas na área de membranas têm sido desenvolvidas, buscando atender uma demanda de mercado de produtos com propriedades diferenciadas em relação aos tradicionais para aplicações cada vez mais específicas (Silva *et al.*, 2014; Aziz *et al.*, 2019; Pauzan *et al.*, 2021). Portanto, isto demonstra a importância do estudo das membranas de fibra oca a partir da alumina e caulim para a melhoria das propriedades e eficiência dos processos de separação.

Diante disso, este trabalho objetiva desenvolver e caracterizar membranas de fibra oca a partir da alumina e do caulim, por meio da técnica de extrusão com precipitação por imersão e sinterização, visando o tratamento de efluentes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Membranas

Membranas são estruturas delgadas que permitem a separação de fases de uma substância através do transporte de determinadas espécies químicas (Lima *et al.*, 2011), podendo ser definidas simplesmente como uma barreira seletiva entre duas fases (Zawrah *et al.*, 2014). São meios filtrantes que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis pelas propriedades que tornam as membranas úteis em diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares (Medeiros *et al.*, 2013).

Segundo Lira *et al.* (2005) na separação por membranas, uma mistura pode ser parcialmente fracionada por meio da retenção de componentes maiores nos poros da membrana, a fração que fica retida é chamada concentrado e a fração que atravessa a membrana é chamada permeado. Os componentes retidos podem ser material particulado, bactérias, algas, vírus; moléculas orgânicas; componentes de combustíveis; solventes e íons.

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser considerados processos de separação relativamente recentes, pois, mesmo por volta de 1970, estes ainda não eram considerados processos de relevância técnica. São definidos como operações que utilizam membranas no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes (Habert *et al.*, 2006; Baldasso *et al.*, 2011).

O objetivo principal de qualquer PSM é a separação, a concentração e/ou a purificação de qualquer componente presente em solução e este pode ser alcançado devido à capacidade da membrana de transportar um determinado componente da fase de alimentação mais prontamente que qualquer outro componente presente. Isso ocorre devido às diferenças existentes entre as propriedades físicas e/ou químicas da membrana e dos componentes que permeiam (Mulder, 1996).

As membranas naturais são conhecidas desde a antiguidade, mas o desenvolvimento e as principais aplicações de processos de separação com membranas sintéticas, em escala de laboratório, tiveram início em 1920. Foi a partir da década de 30 que alguns PSM passaram a ser conhecidos e utilizados em pequena escala. Estes, entretanto, acabaram não se desenvolvendo, na época, em

uma escala industrial devido aos baixos fluxos de permeado obtidos, resultantes da elevada espessura das membranas utilizadas. Então, no final da década de 60, os PSM, tais como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), e osmose inversa (OI), consolidaram-se como uma alternativa importante em nível industrial (Habert *et al.*, 2006).

Nas últimas décadas, os PSM são empregados em vários processos industriais, e apresentam como principais vantagens o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas do processamento, maior eficiência na separação, alta qualidade do produto final, baixo impacto ambiental e pequeno capital de investimento (Arthanareeswaran *et al.*, 2004; Baker, 2004; Mohammadi *et al.*, 2008).

De maneira geral, as membranas são classificadas em: densas e porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às suas propriedades de transporte (Habert *et al.*, 2006).

Já quanto a sua natureza elas podem ser do tipo natural ou sintética. Membrana natural, ou biológica, é uma membrana que é parte do organismo vivo; e membrana sintética é aquela feita pelo homem. Estas ainda podem ser subdivididas em orgânicas (poliméricas) e inorgânicas (cerâmicas, vidros e metálicas) (Habert *et al.*, 2006; Strathmann *et al.*, 2011).

Quanto à configuração física, as membranas podem ser classificadas em planas, tubulares, espirais e de fibras ocas. A escolha do tipo de membrana vai de acordo com a aplicação desejada (Habert *et al.*, 2006). Matta *et al.* (2004) elencou como cada tipo de configuração pode ser comparado em função das seguintes características:

- Custo operacional: Tubular > Plana > Espiral > Fibra Oca
- Área necessária para instalação: Tubular > Plana > Espiral > Fibra Oca
- Área por unidade de volume: Fibra Oca > Espiral > Plana > Tubular
- Fluxo: Plana > Fibra Oca > Tubular > Espiral
- Deposição de espécies: Tubular > Plana > Espiral > Fibra Oca

Os principais aspectos que devem ser considerados para a escolha da configuração geométrica ideal são as variáveis do processo e as características da mistura a ser separada (Habert *et al.*, 2006).

As membranas são largamente utilizadas em diferentes aplicações, principalmente, como um processo alternativo aos processos de separação convencionais, tais como a destilação, a centrifugação e a evaporação. Esse crescimento se dá devido às vantagens e características apresentadas pelos PSM (Mulder, 1996; Alftessi *et al.*, 2021).

Entre algumas áreas de aplicações estão: a de alimentos e bebidas, ambiental; a farmacêutica e na medicina. No que se refere a alimentos e bebidas, podem ser exemplificados: a clarificação de suco e cerveja, concentração de suco, esterilização do leite e soro de leite, separação e fracionamento de leite, desidratação de produtos e purificação de água potável. Quanto ao meio ambiente: redução de DQO e DBO, separação óleo/água, recuperação de pesticidas, retenção de microorganismos, retenção de metais pesados e substâncias radioativas e reciclagem de águas residuais, e na dessalinização. Na área farmacêutica, em vacinas, antibióticos e cultura de células (Silva *et al.*, 2015). A abrangência das membranas na área médica vai da membrana de diálise até a aplicação das membranas como órgãos artificiais, como também são utilizadas na engenharia de reconstrução de tecidos (Baker, 2004).

### **2.1.1 Membranas cerâmicas**

Aziz *et al.* (2019) afirmam que as membranas cerâmicas porosas de várias composições estão sendo cada vez mais utilizadas em muitas aplicações industriais e que nos últimos anos, vem ganhando espaço na substituição das membranas convencionais poliméricas.

As membranas cerâmicas comercializadas atualmente são feitas principalmente com alumina, zircônia, dióxido de titânio, mulita e sílica. Estas podem ser facilmente limpas por processos químicos agressivos, utilizando-se calor e vapor, o que permite a limpeza em serviço sob condições de fluxo inverso pulsado. Além disso, em diversos casos, obstruem-se mais lentamente do que as membranas poliméricas (Biron *et al.*, 2017).

Podem ser facilmente aplicadas na separação de líquido e gás a altas temperaturas, até 600 °C, o que as fazem suportar condições mais severas de operação, e maior resistência a maiores pressões (Salehi *et al.*, 2014). Podem ser utilizadas em ambientes com larga faixa de pH, bem como na presença de solventes orgânicos. Por serem imunes ao ataque biológico, minimizam a possibilidade de que microrganismos fiquem incrustados e se multipliquem na superfície da membrana durante o processo de separação (Fortulan *et al.*, 2006).

Apesar da fragilidade característica dos materiais cerâmicos, se forem manuseadas corretamente prevenindo o impacto direto sobre elas, as membranas cerâmicas apresentam maior vida útil que as membranas poliméricas, dentre outros fatores pela facilidade de manutenção (Biron *et al.*, 2017). Além disso, a permeabilidade e a seletividade de membranas cerâmicas podem ser escolhidas em uma larga faixa pelo controle do processamento cerâmico.

Entre todas as vantagens, estas apresentam desvantagens em relação à diferença de expansão térmica da membrana cerâmica e do módulo de encapsulamento que pode causar problemas com a vedação. Além disso, são muito mais caras em comparação com as membranas produzidas a partir de materiais orgânicos. Portanto, deve ser dada atenção para a escolha adequada entre a membrana cerâmica e o invólucro a ser utilizado para cada aplicação (Mueler e Witte, 2007).

## **2.2 Preparação das membranas**

Existe um grande número de técnicas utilizadas na fabricação de membranas sintéticas. Entre os métodos disponíveis, os mais conhecidos para fabricação de membranas microporosas são: sinterização, estiramento (*stretching*), gravação (*track-etching*) e inversão de fases. Todos os métodos citados podem ser utilizados na produção de membranas de microfiltração e apresentam diferentes resultados de morfologia (Tabela 1) (Mulder, 1996).

Tabela 1 - Porosidades e distribuição de tamanho de poros de acordo com o método de fabricação de membranas (Mulder, 1996).

Processo	Porosidade	Distribuição do tamanho de poros
Sinterização	Baixa/Média (10-20%)	Estreita/larga
Estiramento ou <i>Stretching</i>	Média/Alta (até 90%)	Estreita/larga
Gravação ou <i>Track-Etching</i>	Baixa (<10%)	Estreita
Inversão de fases	Alta (>50%)	Estreita/larga

A maioria desses processos produzem membranas com morfologias específicas, porém o método de inversão de fases permite uma ampla faixa de morfologias, além de envolver uma única etapa, simplificando a produção e reduzindo custos (Junior, 2011).

### 2.2.1 Inversão de fases com precipitação por imersão

O método de imersão-precipitação consiste em imergir uma determinada solução polimérica em um banho de não-solvente com o intuito de desestabilizar a mesma. Reduzindo a energia livre de Gibbs, duas fases serão geradas decorrentes de uma separação líquido-líquido, sendo uma fase rica em polímero (dando origem a membrana) e outra fase pobre em polímero (dando origem aos poros) (Strathmann e Kock, 1997).

Para a produção de membranas de fibra oca esta técnica é a que possibilita maior flexibilidade em termos de morfologia da membrana, dependendo da escolha do solvente e do não solvente. Nesta técnica, uma solução de um polímero em um solvente apropriado é extrusada em direção a um banho contendo um não solvente para o polímero, onde ocorre a precipitação por inversão de fases (Habert *et al.*, 2006).

Dois tipos de mecanismo são empregados para descrever o processo de inversão de fases, são eles: nucleação (N) e crescimento (C), e separação espinodal (Figura 1). O mecanismo de nucleação e crescimento ocorre quando a linha de composição ultrapassa a curva binodal na região metaestável. Neste caso, ocorre a formação de núcleos da fase pobre em polímero. Logo após a formação dos primeiros núcleos, devido a diferenças de potencial químico entre as fases, haverá transferência de massa entre os núcleos e a solução circundante, fazendo com que

estes núcleos cresçam, até que o aumento da concentração de polímero na fase concentrada atinja a região de gelificação, precipitando a fase polimérica. Este mecanismo forma membranas porosas (Junior, 2011).

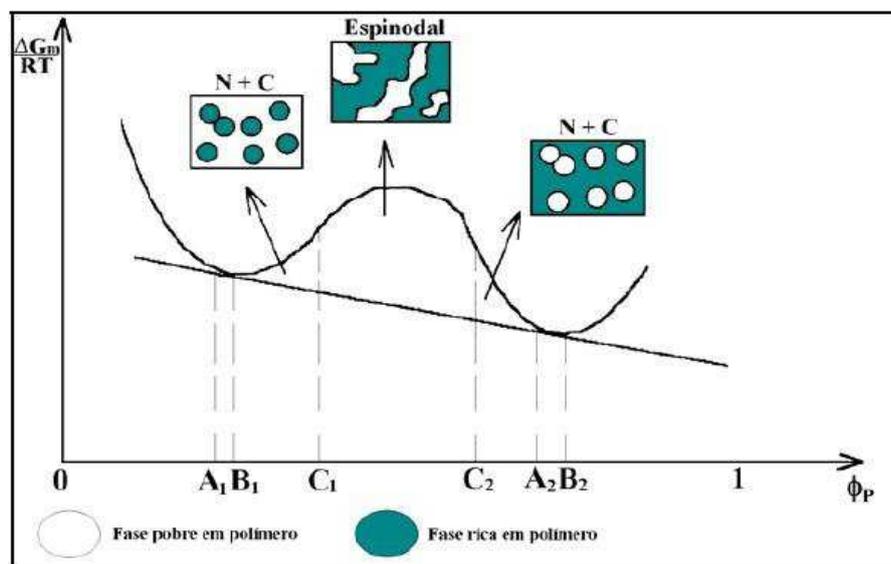


Figura 1 - Diagrama esquemático dos tipos de mecanismos de precipitação (Junior, 2011).

Na separação espínodal a linha de composição ultrapassa rapidamente a curva binodal, interceptando também a curva espínodal. Sendo assim, não há tempo suficiente para formação e crescimento de núcleos, e a separação de fases ocorre de forma instantânea levando a formação de poros interconectados na membrana (Junior, 2011).

### 2.2.1.1 Influência das variáveis do sistema

A morfologia final da membrana é dependente das interações entre as variáveis (solvente, não-solvente, polímero e aditivo) e é difícil de generalizar. Considerando a imersão de uma solução em um banho de não solvente, as condições iniciais (temperatura e composição) e as interações polímero/solvente/não-solvente irão determinar o fluxo de saída de solvente e o fluxo de entrada de não solvente e determinar a morfologia da membrana (Strathmann e Kock, 1997).

Com a finalidade de diminuir o fluxo de saída de solvente da solução polimérica, pode-se adicionar solvente ao banho de não-solvente, reduzindo a força motriz para transferência de massa. A redução do fluxo de solvente retarda a precipitação, mas mantém baixa a concentração do polímero e, portanto, favorece a formação de membranas porosas (Junior, 2011).

O aumento da concentração de polímero na solução aproxima a solução da região onde ocorrem efeitos viscosos (gelificação e vitrificação), possibilitando a obtenção de membranas com pele densa e com poros nas camadas interiores (membrana anisotrópica). Este efeito se intensifica quanto maior for a concentração inicial de polímero, produzindo membranas com pele cada vez mais espessa (Mulder, 1996). Por outro lado, quanto menor for a concentração de polímero, maior será a tendência de formar membranas porosas.

Pode-se também alterar a solução polimérica através da adição de aditivos, como, por exemplo, a poli(vinil pirrolidona), PVP. Este possui elevada massa molar e características anfífilas, sendo miscível tanto com a fase polimérica quanto com os componentes do banho de precipitação. Estas características afetam o mecanismo de separação de fase e a velocidade de precipitação, tendo como consequências principais a redução na formação de macrovazios e a geração de poros interconectados (Junior, 2011).

### **2.3 Membranas na forma de fibra oca**

Cunha (2013), ressaltou que as membranas de fibra oca, além de passarem pelo processo de extrusão, possuem dois banhos de coagulação com um não-solvente, diferente das membranas planares que são simplesmente imersas em água. Essa diferença de banhos está associada diretamente com a geometria particular dessas membranas, uma vez que as fibras ocas possuem um espaço vazio característico em seu interior, sendo assim, um banho de coagulação interna torna-se imprescindível, simultaneamente ao banho de coagulação externa. O autor afirma que o banho de precipitação interna pode ser a partir de um líquido ou ar, desde que seja conferida a forma adequada às membranas que estão sendo extrudadas.

Essa característica aumenta a complexidade do processo, pois os parâmetros que controlam a precipitação e os fluxos de solvente e não-solvente, em ambas as frentes de precipitação, podem causar interferência mútua.

As membranas de fibra oca possuem excelentes atributos devido as suas vantagens geométricas em relação às outras configurações, por exemplo, são autossuportadas, o que reduz os custos de fabricação. A sua principal vantagem é a elevada área por unidade de volume, o que aumenta consideravelmente o fluxo permeado, possibilitando equipamentos mais compactos, por outro lado, a facilidade de ocorrer entupimento na capilaridade da fibra torna-se uma desvantagem (Habert *et al.*, 2006).

### **2.3.1 Extrusão simples**

A extrusora utilizada para produzir membranas de fibra oca possui dois orifícios circulares concêntricos por onde escoam a solução polimérica e um líquido que visa evitar o colapso da solução. Este é denominado líquido interno e, em muitas situações, também atua como um banho de precipitação.

A Figura 2 retrata uma típica linha de produção de fibras ocas. Uma vez que a solução é misturada homoganeamente e depois deixada desgaseificar, o processo de fiação de fibra oca segue as seguintes etapas: (1) extrusão da solução; (2) coagulação interna, quando o não-solvente entra em contato com a solução na saída da extrusora; (3) separação de fases induzida pela evaporação do solvente/umidade na superfície exterior das fibras nascentes durante o percurso da saída da extrusora ao banho de precipitação; (4) estiramento das fibras por gravidade induzidas pelo *air gap* e tensões de alongamento e de recolhimento; (5) completa inversão de fases e a solidificação das fibras fiadas no banho de coagulação; (6) coleta das fibras por roldanas, que controlam a velocidade de recolhimento do processo de fiação; e (7) troca de solvente ou tratamentos adicionais para remover solventes/aditivos residuais e controlar o tamanho do poro da membrana (Hilal *et al.*, 2015).

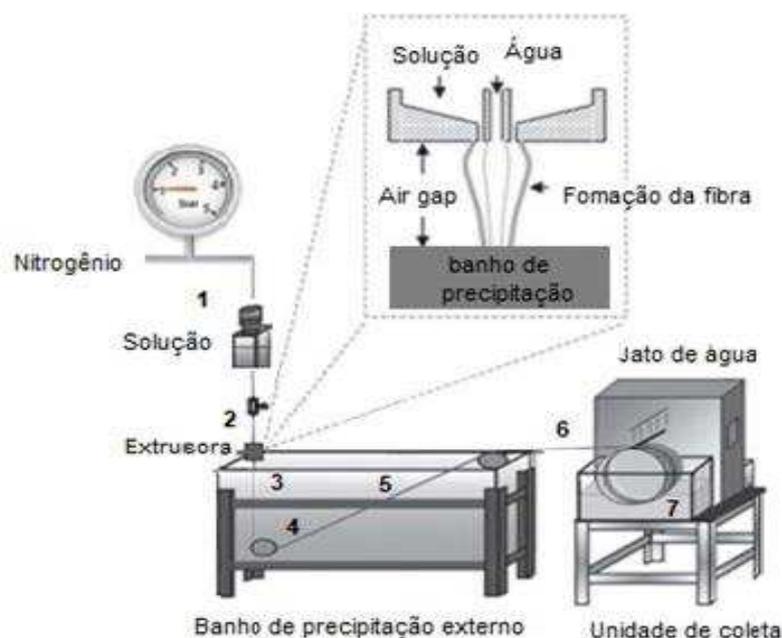


Figura 2 - Diagrama esquemático de uma linha de produção de membranas de fibra oca por inversão de fases (Adaptado de Hilal *et al.*, 2015).

A síntese de fibras ocas envolve variáveis que a síntese de membranas planas não envolve. As principais são elas: dimensões da extrusora, dimensões da fibra, tensões durante o escoamento dentro da extrusora, vazão da solução, vazão do líquido interno, tensão de recolhimento (a última roldana é responsável por esta última variável) (Cha e Yang, 2006), razão entre as vazões de líquido interno e solução e distância extrusora-banho (*air gap*).

Além das duas frentes de precipitação (banho interno e de precipitação), há também a variação do fluxo de solvente(s) e não-solvente(s), devido ao formato cilíndrico característico das fibras ocas. A frente de precipitação originada na parte interna da fibra oca irá desacelerar, ao passo que a frente de precipitação originada na parte externa sofrerá uma aceleração durante o processamento (Hilal *et al.*, 2015).

No caso de fibras ocas, para obter uma superfície interna com elevada porosidade e uma superfície externa sem poros ou com pouca porosidade, o banho interno é composto de uma mistura de solvente com não-solvente. A obtenção de membranas anisotrópicas por extrusão simples com pele densa fina e isenta de defeitos, não é fácil (Habert *et al.*, 2006).

## 2.4 Módulos de membranas de fibra oca

A escolha da geometria adequada de um módulo para processos de separação por membranas é a chave da eficiência desta técnica. Não apenas o custo deve ser levado em consideração na hora da escolha do módulo, pois, a depender da aplicação, a funcionalidade do módulo pode ser um fator tão importante quanto o custo (Maldonado, 1991).

Para aplicações industriais, módulos com estruturas assimétricas e configurações capilares, ou de fibra oca, são bastante interessantes, pois fornecem uma alta taxa de permeado (Nascimento, 2010). A Tabela 2 exhibe as principais características dos módulos.

Tabela 2 - Características importantes para escolha de módulos para membranas (Adaptado de Nascimento, 2010).

<b>Categorias</b>	<b>Características</b>
Produção	Alta Densidade de Empacotamento; Facilidade de obtenção da configuração e estrutura; Natureza do material da membrana.
Custo	Baixo custo de operação; Baixo custo de investimento.
Durabilidade	Baixa tendência à queda de permeação ( <i>fouling</i> ); Facilidade de Limpeza; Possibilidade de troca da membrana.
Eficiência	Extensão do uso; Natureza de separação desejada; Resistência estrutural.

Os módulos de membranas de fibra oca são constituídos por um feixe de finas membranas cilíndricas dispostas no interior de um casco tubular, fixadas por uma placa na extremidade do casco. A operação dos módulos ocorre de duas maneiras, sendo elas: (I) a alimentação é introduzida no interior das fibras e o permeado é recolhido no lado do casco; (II) a alimentação é introduzida no lado do casco e o permeado é recolhido pela extremidade da fibra. Nas duas formas de operação apresentadas, o projeto do módulo de permeação deve permitir que o escoamento da solução de alimentação e do permeado seja o mais livre possível (Maldonado, 1991; Habert *et al.*, 2006).

Lavezo (2006) elencou os requisitos básicos para os módulos de membranas de fibra oca:

- Controle do escoamento;
- Facilidade de limpeza;
- Elevada relação de área de membrana e volume do módulo;
- Baixo custo de fabricação.

A Figura 3 ilustra os dois modos de alimentação de fluidos através de uma membrana de fibra oca, (I) interna e (II) externa. Este tipo de alimentação é caracterizado por um sistema de filtração tangencial e convencional, respectivamente (Drioli e Giorno, 2018).

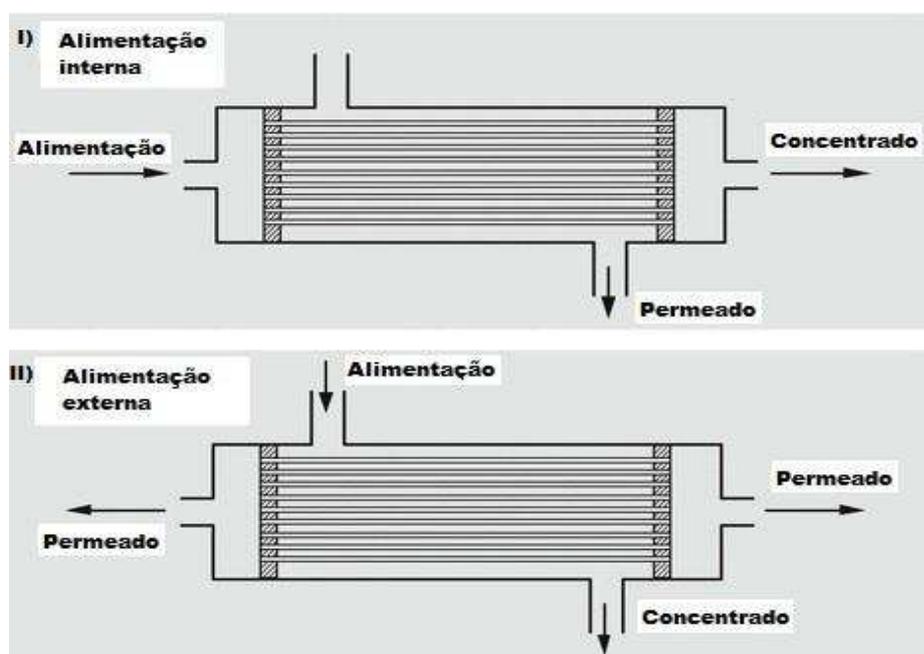


Figura 3 - Modelos de alimentação de fluidos através de uma membrana de fibra oca (Drioli e Giorno, 2018).

A Tabela 3 compara os diferentes tipos de módulos de membranas em função de sua densidade de empacotamento (Lavezo, 2006). É notório que as membranas de módulo de fibra oca possuem uma densidade de empacotamento (relação entre área de membrana por volume do módulo) bem superior em relação aos outros módulos, o que justifica sua maior utilização dentre as demais.

Tabela 3 - Densidades de empacotamento para cada tipo de módulo (Lavezo, 2006).

<b>Módulo</b>	<b>m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup></b>
Tubular	30
Placa/Quadro	500
Espiral	900
Capilar	1.000
Fibra Oca	10.000

## 2.5 Alumina

A alumina é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo utilizado principalmente na forma de alumina calcinada ou fundida. Em comparação com os outros óxidos, a alumina tem atraído o interesse intenso por apresentar partícula fina, elevada área de superfície e boa atividade catalítica (Mekasuwandumrong *et al.*, 2008). Possui estabilidade química, excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas (Jiang *et al.*, 2007; Adraider *et al.*, 2014).

A alumina é conhecida por ter várias formas, incluindo a forma cristalográfica mais estável termicamente, a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e as formas meta-estáveis, tais como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Liu *et al.*, 2014). Dentre estas fases,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é a mais comum remetendo-se usualmente a esta fase quando se refere simplesmente à alumina. Esta se destaca pela elevada resistência ao calor e à corrosão, e resistência mecânica, sendo considerada um dos materiais cerâmicos mais importantes (Lushtinetz *et al.*, 2008).

A Figura 4 ilustra a estrutura hexagonal da fase mais estável da alumina, denominada de coríndon.

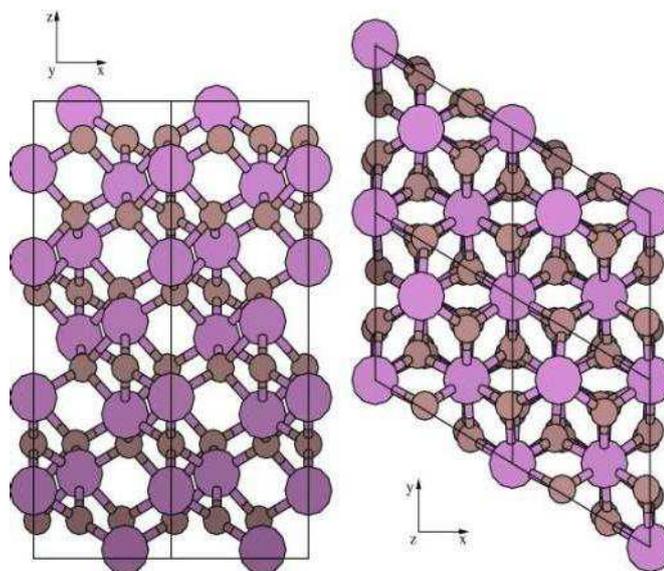


Figura 4 - Estrutura hexagonal do cristal da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : as esferas maiores representam átomos de 'Al' e esferas de dimensões menores os átomos de 'O' (Lushtinetz *et al.*, 2008).

A primeira aplicação prática da alumina data do início do século XX como isolante para velas de ignição e equipamentos de laboratório, seguida da aplicação no campo da eletrônica e engenharia mecânica. A alumina tem sido bastante empregada em aplicações como recobrimento de substratos metálicos para aumentar a resistência à corrosão e desgaste superficial, isolamento elétrico, barreira contra ações naturais (interferências do meio ambiente) e como ferramentas de corte e abrasivos. Em revestimento cerâmico é muito utilizada por possuir vantagens como baixo consumo de energia, curto tempo de processamento e aquecimento rápido (Adraider *et al.*, 2014).

É amplamente utilizada como fibras comerciais para aplicações de alto desempenho, que muitas vezes demandam junção de unidades em forma simples para criar conjuntos mais complexos e utilizáveis como fixação mecânica, brasagem e soldagem de difusão, comumente utilizadas para cerâmicas de alto desempenho (Lin e Tsai, 1997). A principal aplicação como biomaterial da alumina está relacionada à confecção de acetábulos e cabeças femorais para artroplastias de quadril. Atualmente novas aplicações despertam o interesse na utilização da alumina e seus derivados, sendo comum o uso como suporte cerâmico e membrana.

### 2.5.1 Síntese da alumina

A alumina é o principal componente da bauxita, que industrialmente é purificada por meio do processo Bayer para obtenção do óxido de alumínio. Apesar de ser frequentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados, contendo óxido de ferro e outras impurezas (Constantino *et al.*, 2002).

O processo Bayer é considerado o método mais econômico e foi desenvolvido para o refinamento do alumínio no século XIX. O estágio inicial envolve num primeiro momento a moagem da bauxita, seguido pelo aquecimento da matéria-prima em soda cáustica e dissolução do alumínio, onde ocorre a separação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e outros resíduos insolúveis. Segue então a precipitação do alumínio pela mudança do pH através da passagem de  $\text{CO}_2$  pela solução. A calcinação é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada para remover qualquer resíduo e posteriormente seca. Em seguida, a alumina é calcinada a aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$  para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco, conforme a Figura 5 (Thompson, 1995; Silva Filho *et al.*, 2007).

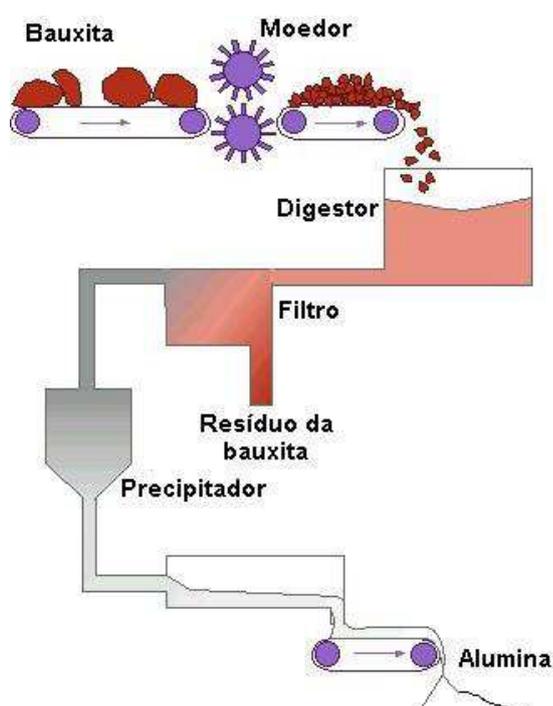


Figura 5 - Representação esquemática do processo Bayer (Silva Filho *et al.*, 2007).

Entretanto este processo industrial para obtenção de alumina apresenta desvantagens como: problemas de corrosão, dividido em várias etapas e ainda há o efeito negativo da matéria orgânica que durante a etapa de precipitação da gipsita, se não controlado, o oxalato no processo gera até certo nível de supersaturação, antes da cristalização, obtendo partículas com geometria de agulhas. Essas partículas de oxalato de sódio, gipsita, resultam na aglomeração de partículas finas, indesejáveis para obtenção de uma calcinação ideal da alumina (Hind *et al.*, 1999).

A alumina é o material mais utilizado para a produção de membranas cerâmicas devido à combinação de suas propriedades mecânicas e térmicas adequadas (Lee *et al.*, 2016; Kingsbury e Li, 2009; Zhu *et al.*, 2019). No entanto, o custo do material e a alta temperatura necessária para sua sinterização representam uma preocupação para o amplo uso de membranas de alumina. Assim, diferentes materiais foram propostos para reduzir o custo da membrana, como atapulgita (Li *et al.*, 2015), caulim (Arzani *et al.*, 2018), argila (Kumar *et al.*, 2015) dolomita (Bessa *et al.*, 2017), pentóxido de nióbio (Ferreira *et al.*, 2019a; Ferreira *et al.*, 2019b), cinzas volantes (Jamalludin *et al.*, 2018), argilas cruas (Xavier *et al.*, 2019).

## 2.6 Caulim

Caulim é uma rocha formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, apresenta-se na natureza como uma rocha de cor branca ou rosada derivada de alterações de outros minerais. É fundamentalmente composto pelo argilomineral caulinita, silicato da família dos filossilicatos. A caulinita possui estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, onde cada camada consiste de uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e uma folha de octaedros de gipsita, com espaçamento basal de aproximadamente 7,0 Å, de fórmula mineralógica  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A Figura 6 ilustra a estrutura mais comum da caulinita. Entretanto, na sua composição, também podem estar presentes mais de um tipo de estrutura de silicato de alumínio hidratado, tais como: haloisita, nacrita e dicrita (Nascimento *et al.*, 2015). Além de outras substâncias na forma de impurezas: areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, entre outros (Grim, 1968; CETEM, 2005).

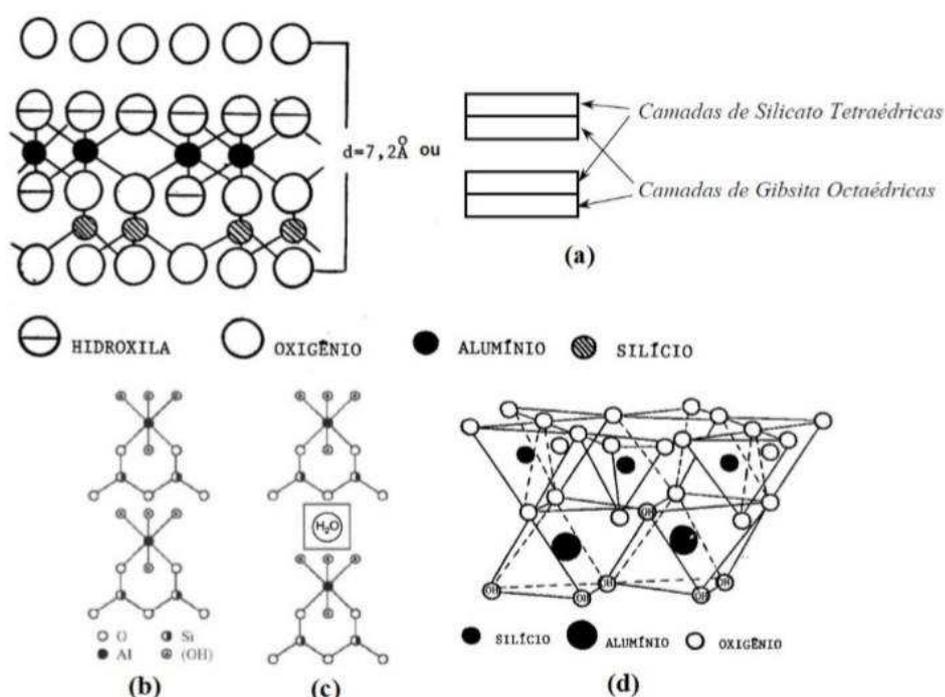


Figura 6 - (a) Estrutura em camadas da argila caulinita, (b) A mesma estrutura mostrada em (a), mas enfatizando as ligações dos íons  $\text{Al}^{3+}$  (c) Mesmo que (b), mas hidratada e (d) célula unitária (Gonçalves, 2003).

De acordo com a ocorrência, os caulins são classificados em caulins residuais (primários) e caulins sedimentares (secundários). Os caulins residuais são formados a partir de ação do intemperismo ou da hidrotermia sobre rochas, apresentando baixa resistência mecânica a cru, baixa plasticidade, morfologia lamelar. Os caulins sedimentares resultam do transporte, deposição e purificação de caulins residuais ou argilas cauliniticas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica. Esta diferença na origem geológica confere aos caulins propriedades distintas (Nascimento *et al.*, 2015).

O caulim residual é geralmente constituído por quartzo, mica moscovita e caulinita bem cristalizada. Os caulins sedimentares são geralmente constituídos de caulinita com baixo grau de cristalinidade e baixo teor de mica e de quartzo, além de 1% a 2% de dióxido de titânio. Suas principais características são granulometria fina, boa plasticidade e boa resistência mecânica a cru. Estes caulins são encontrados, por exemplo, na Geórgia e Estados Unidos. O Brasil possui extensos depósitos de caulins residuais distribuídos em quase todos os estados brasileiros (Nascimento *et al.*, 2015; Menezes *et al.*, 2007; Leite *et al.*, 2007).

O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão sendo constantemente pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH; tem cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (DNPM, 2018; Luz *et al.*, 2008).

A primeira utilização industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana há muitos séculos. Somente a partir da década de 1920 é que se teve início a aplicação do caulim na indústria de papel, sendo precedida pelo uso na indústria da borracha. Posteriormente, o caulim passou a ser utilizado em outros segmentos industriais (Ampian, 2009).

Suas principais aplicações são como agentes de enchimento (*filler*) no preparo de papel; como agente de cobertura (*coating*) para papel couché e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentífricos, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (DNPM, 2018). E ultimamente aplicado em membranas cerâmicas.

A membrana cerâmica para aplicação industrial é limitada devido a seu maior custo e temperatura de sinterização (Kouras *et al.*, 2019). Portanto, as membranas cerâmicas de baixo custo com base em matérias-primas de abundância natural seriam mais aplicáveis as indústrias. Num futuro próximo, a exploração de novos tipos de materiais cerâmicos e técnicas simples de fabricação podem desempenhar um papel significativo para a preparação de membranas de baixo custo. Neste aspecto, o caulim tem sido considerado a matéria-prima mais adequada para a fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo (Oun *et al.*, 2017; Vasanth *et al.*, 2011).

O uso de caulim na fabricação de membranas cerâmicas foi relatado pela primeira vez em 1999 por Huang e colaboradores para separação de nitrogênio. A membrana cerâmica estava em configuração de disco, fabricada pela mistura de

carboximetilcelulose de sódio (CMC), água, caulim e alumina, seguida pelos processos de secagem, moagem, peneiração, prensagem a 109 Kgf/cm<sup>2</sup> e sinterizado a 1400 °C. Em seu trabalho, várias etapas foram envolvidas para produzir uma membrana, prensagem e sinterização consomem muita energia, tornando a produção muito cara. Liu e Chou (2017) utilizaram o processo de extrusão para produzir membrana cerâmica tubular a partir do caulim. A técnica de inversão de fases, popular na fabricação de membrana polimérica também foi adotada, mostrando que é uma excelente abordagem para a produção de membrana cerâmica de baixo custo com estrutura assimétrica.

### 2.6.1 Beneficiamento do caulim

O processo de obtenção do caulim tem seu início com a remoção da camada estéril e a extração do minério bruto. Após a extração o material é transportado até o beneficiamento. Como o caulim ocorre associado a diversas impurezas, são necessários processos de beneficiamento eficientes para adequá-lo ao uso industrial, eliminando as frações mais grosseiras e indesejáveis. O beneficiamento pode ocorrer via processo úmido ou a seco (Singh *et al.*, 1991; Luz *et al.*, 2008, Prasad *et al.*, 1991).

O beneficiamento via úmido começa com a preparação de uma suspensão do caulim com água, que será passada em peneiras, hidrosseparadores ou hidrociclones para remoção das partículas grosseiras (>44 µm) e em seguida classificado quanto ao tamanho. Após a o fracionamento, a pasta é submetida ao processo de remoção do ferro por separação magnética e branqueamento químico, para posteriormente o material resultante ser secado para comercialização. (Singh *et al.*, 1991; Kogel, 2014).

O processo a seco, envolve menos etapas e é menos dispendioso, onde o caulim é classificado por ar para eliminação das partículas mais grosseiras. O caulim processado a seco geralmente tem uma coloração mais pobre e um maior tamanho de partículas, gerando um produto menos refinado (Kogel, 2014).

As reservas mundiais de caulim são abundantes e de ampla distribuição geográfica. Apenas quatro países detêm 95% de um total estimado de aproximadamente 15 bilhões de t: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%)

e Índia (7%). As reservas brasileiras de caulim (medida+indicada+inferida) são de 24,5 bilhões de t, das quais 9,4 bilhões são medidas. São reservas de altíssima alvura e pureza, e qualidade internacional para uso na indústria de papéis especiais. Os Estados do Pará, Amazonas, Amapá, Paraíba e Rio Grande do Norte são as Unidades da Federação com maior destaque. Esses depósitos de caulim são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas com propriedades para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimentos de papel (*coating*) (CETEM, 2005; DNPM, 2018).

## 2.7 Tratamento de efluentes

O mundo vem enfrentando uma grave crise ambiental, incluindo poluição, aquecimento global, disposição de resíduos, superpopulação e esgotamento de recursos naturais. A poluição ambiental causada pela rápida industrialização é um dos problemas mais significativos do século passado. À medida que a população aumenta e as mudanças climáticas causam mais impacto no planeta e a escassez de água está se tornando mais um problema. O aquecimento global também é um grande problema ambiental, que continua a exigir atenção significativa (Mulder, 1996; Hubadilha *et al.*, 2019).

Uma vez que os atuais recursos hídricos não são mais suficientes para atender às necessidades das gerações futuras, uma das soluções para minimizar este problema é a reutilização da água, o que exige a adoção de tecnologias avançadas e eficientes. Esse mercado está testemunhando uma era de crescimento rápido devido à investigação e ao desenvolvimento na academia e da indústria privada (Biron *et al.*, 2017; Abdullah *et al.*, 2016).

Atualmente as indústrias buscam trabalhar a sustentabilidade, visando à descoberta de maneiras eficientes para garantir o crescimento da economia, sem haver prejuízos para o meio ambiente ou perdas para as futuras gerações (Pereira *et al.*, 2003). Neste contexto, o tratamento da água é realmente essencial para melhorar a qualidade ambiental e de vida. Assim, as membranas são apontadas como soluções de caráter sustentável para problemas de contaminação de água, pois elas surgem como alternativas para o tratamento de efluentes que possivelmente iriam ser jogados em mananciais. Estas se tornaram mais evidentes

no setor industrial devido às imensuráveis vantagens, dentre elas, o baixo gasto energético, facilidade de uso, flexibilidade, número reduzido de etapas durante o processo e alta eficiência (Armoa *et al.*, 2011; Castel *et al.*, 2018; Anadão *et al.*, 2013).

Um dos principais problemas das indústrias é o tratamento de efluentes antes de serem lançados no meio ambiente ou em um sistema de esgoto público (Xu *et al.*, 2016; Geerken *et al.*, 2008; Medeiros *et al.*, 2017). As indústrias necessitam de grandes volumes de água e diversos produtos químicos. Assim, o processamento desses componentes gera quantidades significativas de efluentes aquosos com alta carga orgânica, cor acentuada e compostos tóxicos (Kunz *et al.*, 2002; Paschoal *et al.*, 2005). O descarte inadequado desses efluentes afeta o ar, a água, o solo e a qualidade de vida em geral.

O tratamento de efluentes, sejam eles domésticos ou industriais, funciona de acordo com as características físicas, químicas e biológicas, conforme a natureza dos poluentes a serem removidos e/ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento.

Com o passar dos anos, uma maior preocupação com os métodos de tratamento de efluentes industriais vem sendo percebida. A legislação ambiental está cada vez mais rigorosa, obrigando que grandes empresários apontem alternativas sustentáveis para o tratamento de efluentes, caso contrário, multas e punições de acordo com leis ambientais estão sendo aplicadas (Paschoal *et al.*, 2005).

É importante ressaltar que a Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece parâmetros aos efluentes que voltam à natureza e classifica os corpos de água. Essa norma prevê prisão a quem não cumprir as medidas estabelecidas por ela. No Brasil, atitudes que não são pautadas na sustentabilidade podem ser caracterizadas como crimes ambientais de acordo com algumas legislações. O descarte incorreto dos efluentes trazem prejuízos para o solo, à água e ao meio ambiente como um todo, conforme Figura 8. Um ambiente poluído gera prejuízos à saúde e podem influenciar na rotina das pessoas por causa de doenças geradas pelo esgoto (CONAMA, 2011).

### 2.7.1 Efluente da Indústria Têxtil

A produção de tecidos envolve diversos processos dentre os quais destacam-se a fiação, tecelagem e beneficiamento. O processo de fiação consiste na transformação do algodão em fios, o processo seguinte que é o de tecelagem, onde os fios crus, ou tingidos, são tramados de forma a constituírem tecidos. Essas duas etapas ocorrem a seco e não apresentam geração de efluentes líquidos (Paschoal *et al.*, 2005). Na etapa de beneficiamento o tecido adquire características como cor, toque e estabilidade dimensional, é durante esta etapa que se concentra a geração de resíduos líquidos.

Na indústria têxtil há a geração de grandes volumes de efluentes, provenientes dos processos de tingimento que, quando não adequadamente tratados, trazem sérios problemas ambientais (Kunz *et al.*, 2002). Cerca de 5% a 20% do corante é perdido durante o processo de tingimento. Se essa perda for descartada inadequadamente, poderá gerar grandes problemas ambientais (Paschoal *et al.*, 2005).

A problemática que a indústria têxtil enfrenta com relação aos efluentes gerados está associada com a fixação incompleta dos corantes às fibras durante o tingimento (Figura 7). Além disso, os corantes possuem elevada estabilidade biológica com o meio, dificultando a degradação através de métodos de tratamentos convencionais (Dallago *et al.*, 2005).



Figura 7 - Processo de tingimento do índigo *blue* (Dallago *et al.*, 2005).

A indústria de corantes produz aproximadamente 10.000 tipos de corantes em escala industrial, sendo 2000 destes aplicados no tingimento de produtos da indústria têxtil. Levando em consideração a grande demanda desse segmento industrial, somente no Brasil, são consumidas mais de 20 toneladas destes corantes, sendo que 20% desse valor possui descarte inadequado, muitas vezes contaminando rios e lagos, o que traz como consequência sérios prejuízos ambientais, além da poluição visual, poluição da fauna e da flora e a alteração de ciclos biológicos (Dallago *et al.*, 2005).

Os corantes devem apresentar características como alta afinidade com as fibras, uniformidade na coloração, resistência ao desbotamento, resistência à exposição de sabão, suor, luz, agentes oxidantes e, principalmente, baixo custo. Estes são classificados quanto a sua constituição química, aplicação, solidez, excitação eletrônica e quanto ao nível de exposição à luz (Queiroz *et al.*, 2016).

### 2.7.1.1 Índigo *Blue*

Um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil é o índigo *blue*, este é empregado no tingimento para fabricação do jeans, um dos tecidos mais vendidos em todo o mundo. A palavra “índigo” é derivada do grego “indikon” ou do latim “Indicum” e significa “substância da Índia”, em referência direta à região de onde o pigmento era proveniente no período do Império Greco-Romano (Gorini, 1999).

O índigo caracteriza-se por sua coloração azulada, por sua alta estabilidade química e pela sua difícil degradação. A Figura 8 apresenta a estrutura molecular do índigo *blue*, que possui dois anéis aromáticos e ligações duplas entre carbonos no ponto central da molécula (Paschoal *et al.*, 2005).

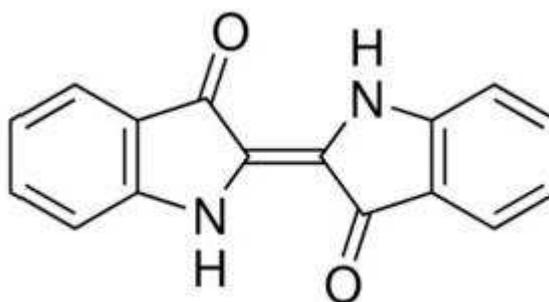


Figura 8 - Estrutura molecular do índigo blue (Paschoal *et al.*, 2005).

Este corante pode ser de origem natural (extraído de plantas) ou de origem sintética (a partir de um composto cetônico C = O e da anilina), que quando reduzido a C – OH, torna-se solúvel em água e adquire afinidade química com as fibras de celulose. Esta redução transforma o índigo *blue* em leucoíndigo, através da adição de ditionito de sódio em solução alcalina, conforme Figura 9 (Paschoal et al., 2005).

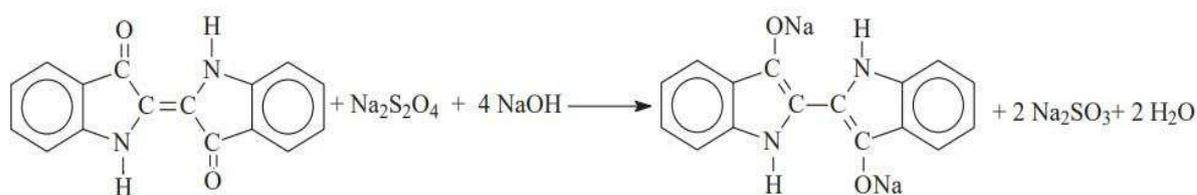


Figura 9 - Reação de redução de índigo *blue* para leucoíndigo pela adição de ditionito (Paschoal et al., 2005).

O índigo tem sido utilizado há milhares de anos em várias civilizações, influenciando seus aspectos socioculturais. Um dos indícios mais antigos da utilização deste corante foi encontrado na China, onde as cores sempre foram carregadas de grande simbologia, representando status social (Gorini, 1999). O azul representava o alto escalão da sociedade chinesa, vestindo seus príncipes e a nobreza, e aos rituais religiosos. Depois da Revolução Industrial, o índigo se popularizou pela fabricação do jeans que atualmente atinge as mais variadas culturas, faixas etárias e classes sociais.

O índigo foi obtido sinteticamente pela primeira vez em 1880 pelo químico alemão Adolf Von Baeyer (1835-1917), a partir de então, as plantações desta leguminosa logo deixaram de ser um bom negócio, pois o custo da obtenção sintética era menor do que para seu cultivo e extração da planta (Guarati e Zanoni, 2000).

A indústria têxtil, em especial o setor de jeans *wear*, é responsável pela maior parte do consumo de índigo mundial e pela consequente disposição deste corante no meio ambiente, provocando consideráveis prejuízos ecológicos.

### 2.7.2 Efluente oleoso

Óleos e graxas entram em contato com água em muitos processos industriais. A energia dissipada pelo processo, a presença de substâncias surfactantes e partículas sólidas faz com que o óleo apresente-se de várias formas nos efluentes. As formas mais comuns são: livre, disperso, emulsificado, dissolvido e sorvido em partículas sólidas (Santos e Wiesner, 1997).

A poluição por óleos representa um percentual elevado nos problemas gerados por contaminantes orgânicos, uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus subprodutos, são fontes de matéria-prima e geração de energia da maioria dos processos industriais da atualidade (Nicodem *et al.*, 1998).

A água produzida associada aos hidrocarbonetos apresenta propriedades potencialmente tóxicas. O tratamento de água oleosa é uma das etapas do tratamento primário de efluentes. É necessário para adequar o teor de óleos e graxas antes do seu descarte ou antes do efluente ser encaminhado para o tratamento secundário. Essa água pode ser oriunda do processo de injeção em poços *off-shore* ou do efluente de processo produtivo industrial (Queiros *et al.*, 2006).

Durante as últimas décadas, problemas relacionados a impacto ambiental, causados por águas contaminadas, requerem como solução a utilização de métodos sensíveis para separar e diagnosticar a presença de hidrocarbonetos de petróleo nestes meios. A espectroscopia de fluorescência ultravioleta é amplamente usada para medir a concentração total de produtos oleosos em água, principalmente devido à sua rapidez e simplicidade quando comparada a outros métodos, tais como cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG-MS) ou cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Gomes *et al.*, 2000).

Com relação ao teor total de óleos e graxas (TOG) presentes em águas oleosas, a Resolução nº 430, do CONAMA, determinou que óleos e graxas de origem mineral, só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentar uma concentração máxima de até 20 mg.L<sup>-1</sup> (CONAMA, 2011).

### 2.7.2.1 Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos gerados pela decomposição lenta de pequenos animais marinhos, que foram soterrados, em um ambiente com pouco oxigênio (Figura 10). A complexidade química dos petróleos é extrema e alguns constituem mais de 10.000 componentes, variando do simples metano, com peso molecular 16, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos. Segundo Leech (1987), a concentração média de óleo dissolvido nas águas geradas em plataformas petrolíferas encontra-se normalmente entre 10 e 61 mg.L<sup>-1</sup>. E estima-se que cerca de 3,2 milhões de toneladas de petróleo sejam lançadas acidentalmente nos oceanos de todo o planeta a cada ano (Nicodem *et al.*, 1998).

A produção de petróleo a partir de poços compreende tipicamente uma mistura de produtos, incluindo gás (separado quando os fluidos da produção são recebidos na superfície), partículas de areia (carreadas ao longo do fluxo da produção) e um fluxo de óleo e água. Um reservatório de petróleo em início de produção, em geral, apresenta uma razão óleo/água muito elevada. À medida que o campo se torna maduro, há a tendência dessa razão tornar-se cada vez menor. Poços em início de operação geram fluidos com cerca de 80%, ou mais, de óleo, enquanto os poços em campos maduros geram este percentual em água, restando somente 20%, ou menos, de óleo do total produzido (Morrow *et al.*, 1998).



Figura 10 - Petróleo bruto (Petrobras, 2020).

No caso da produção *offshore*, essa água produzida é geralmente descartada em um corpo de água natural ao redor da plataforma produtora. Sabe-se que a presença de impurezas oleosas na água reduz sua qualidade e as autoridades locais proíbem o descarte sem que uma separação adequada seja realizada para alcançar uma quantidade de contaminantes inofensiva ao ambiente marinho (Frankiewicz e Gerlach, 2000).

## 2.8 Revisão Específica

As potenciais aplicações de membranas cerâmicas para o tratamento de água incluem o tratamento de água potável e de águas residuais municipais e industriais. A implementação bem-sucedida desse tipo de membrana nesses setores foi atingida em longo prazo, mas o alto custo de produção das membranas cerâmicas continua a ser o principal impedimento para o tratamento de águas em grande escala, embora já seja possível a obtenção destas com custo mais baixo. Com isto, estudos nesta área são crescentes e importantes para o desenvolvimento das membranas cerâmicas (Lee *et al.*, 2015; Chaves *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2015). Neste aspecto, as membranas de fibra oca de alumina vêm ganhando destaque (Silva *et al.*, 2014).

Lee *et al.* (2014) fabricaram membranas de fibra oca de alumina microestruturada com potencial para o uso em tratamentos de águas residuais. As membranas foram fabricadas por meio da técnica de inversão de fases alterando o tipo de coagulante. A resistência mecânica e de permeação do fluxo de água apresentaram modificações significativas, enquanto que a distribuição de tamanho dos poros da camada de separação foi menos afetada.

Abdullah *et al.* (2016) provaram em sua pesquisa que as propriedades de membranas produzidas com alumina tais como a porosidade, o tamanho médio dos poros e a distribuição de tamanho dos poros foram controlados ajustando as condições de preparação da alumina na metodologia de sua obtenção.

García-Fernández *et al.* (2017) estudaram diferentes condições de processamento para produzir membranas de fibras ocas de alumina pela técnica de inversão de fases. Os parâmetros estudados foram a concentração de polímero e sua taxa de fluxo, o *air gap*, a composição do coagulante externo e suas taxas de

fluxo. Em geral, as membranas com menor concentração de polímero na suspensão inorgânica exibiram maior fluxo permeado e um bom fator de rejeição de sal.

Aziz *et al.* (2019) fabricaram membranas cerâmicas de fibra oca de baixo custo a partir de resíduos da escória de alumínio para o pré-tratamento de água salina oleosa. Em torno de 92% de rejeição de petróleo foi alcançada utilizando essa membrana. Espera-se que estas descobertas não resolvam apenas problemas ambientais associados à escória de alumínio, mas também produzam uma membrana de fibra oca de alta eficiência para o pré-tratamento da água.

A alumina, dióxido de zircônio e titânio, são os materiais mais usados na produção de membranas cerâmicas, exigem altas temperaturas de sinterização, o que limita sua utilização generalizada devido aos altos custos de produção (Mulder, 1996). Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologia para a produção de membranas cerâmicas que exija temperaturas mais baixas de sinterização e utilize matérias-primas minerais baratas e amplamente disponíveis é uma tarefa desafiadora de grande interesse prático. Diante disso, as pesquisas sobre a preparação de suportes cerâmicos porosos têm sido direcionadas ao uso de materiais mais economicamente viáveis. Portanto, a substituição ou até a combinação dos materiais de partida mais caros ( $Al_2O_3$ ) por outras matérias-primas de baixo custo (caulim e calcita) para fabricação de suportes é significativamente importante.

Nos últimos anos, foi realizado um esforço significativo no campo da tecnologia de membranas para descobrir novos materiais cerâmicos porosos a baixo preço. Muitos pesquisadores usaram argilas de baixo custo, como argila marroquina, argila tunisina, argila sepiolita, argila argelina, dolomita e caulim (Bouzerara, *et al.*, 2006). O caulim é uma das matérias-primas de membrana mais baratas e facilmente encontradas, além disso, exibe melhores propriedades mecânicas, térmicas e químicas (Vasanth *et al.*, 2011).

Usman *et al.* (2020) usaram o caulim para a preparação de membranas de ultrafiltração de baixo custo. Os efeitos da concentração de carga de caulim (34 e 37% peso) e temperatura de sinterização (1200, 1350, 1400 e 1500 °C) foram estudados e curiosamente, 34% em peso de caulim sintetizado à temperatura de 1350 °C produziu uma membrana cerâmica com alto fluxo aquoso, acima de 460  $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ .

As membranas compostas podem ter suas características modificadas com a finalidade de atender determinadas propriedades, entre elas, a molhabilidade e o *anti-fouling*, porosidade, viabilidade econômica e fluxo elevado. Portanto, pesquisas nesta área são importantes para o desenvolvimento das membranas cerâmicas compostas para o tratamento de efluentes aquosos com fluxos eficientes e economicamente viáveis (Chaves *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2015).

Pauzan *et al.* (2021) prepararam uma membrana de fibra oca composta de dupla camada, visando baixo custo, através da técnica de inversão de fases e sinterização para ser usada no tratamento de águas residuais. As suspensões cerâmicas foram extrudadas simultaneamente, onde a camada externa consiste em zircônia, enquanto a camada interna consiste em uma mistura de caulim e zircônia para melhorar o desempenho da membrana em termos de resistência mecânica e capacidade de tratamento de águas residuais. Os resultados comprovam o uso do caulim como material natural alternativo para a fabricação de membranas cerâmicas. As membranas a 1200 °C tiveram resistência mecânica de 65 MPa e removeram quase 95% para todos os parâmetros de COD, TOC, TN, NH<sub>3</sub>-N e TSS nas águas residuais para fins de microfiltração.

Por meio da revisão bibliográfica específica apresentada é possível verificar pesquisas realizadas retratando a utilização de minerais de baixo custo como resíduos da escória de alumínio, caulim e calcita, e que sejam amplamente disponíveis para obtenção de membranas que utilizam cerâmicas de alto elevado como a alumina, dióxido de zircônio e titânio com o intuito de diminuir o custo sem comprometer a sua eficiência para o tratamento de efluentes. No entanto, a produção de membranas com matérias-primas de baixo custo nem sempre implica em membranas com boas propriedades, principalmente quando se fala em eficiência, ou seja, produzir membranas de baixo custo com alto fluxo sem comprometer o seu rendimento. Este tem sido o desafio de vários pesquisadores. Então, surge a necessidade de produzir membranas compostas, misturando as propriedades de diferentes materiais visando reduzir os gastos durante a produção deste material e que apresentem potencial para separação de contaminantes em processos de microfiltração.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em laboratórios pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, localizada na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na cidade de Campina Grande - PB, Brasil.

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas as matérias-primas:

- Alumina calcinada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) adquirida da Imerys Fused Minerals;
- Caulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) adquirido da Rocha Minérios;
- Polietersulfona (PES) com nome comercial Veradel® 3000P, adquirida da Solvay;
- 1-Metil-2-Pirrolidona (NMP), solvente com 99,92% de pureza da Sigma Aldrich, PM= 99,13, adquirida da Neon Comercial;
- Polivinilpirrolidona (PVP),  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ , PM= 40000, adquirida da Labsynth Produtos para Laboratório Ltda;
- Índigo *blue*, cedido pela empresa Santana Textiles S/A, situada no município de Horizontes-CE;
- Petróleo bruto proveniente do Campo de Piranema, localizado na bacia Sergipe/Alagoas.

#### 3.2 Metodologia

A metodologia da pesquisa foi dividida em cinco etapas: 1ª etapa - preparo das dispersões; 2ª etapa - processamento das membranas de fibra oca simples e compostas; 3ª etapa - sinterização; 4ª etapa - caracterização; 5ª etapa - tratamento de efluentes.

A Figura 11 representa o fluxograma experimental, evidenciando as etapas estabelecidas para o desenvolvimento da pesquisa. Cada etapa foi detalhada nos itens que se seguem.

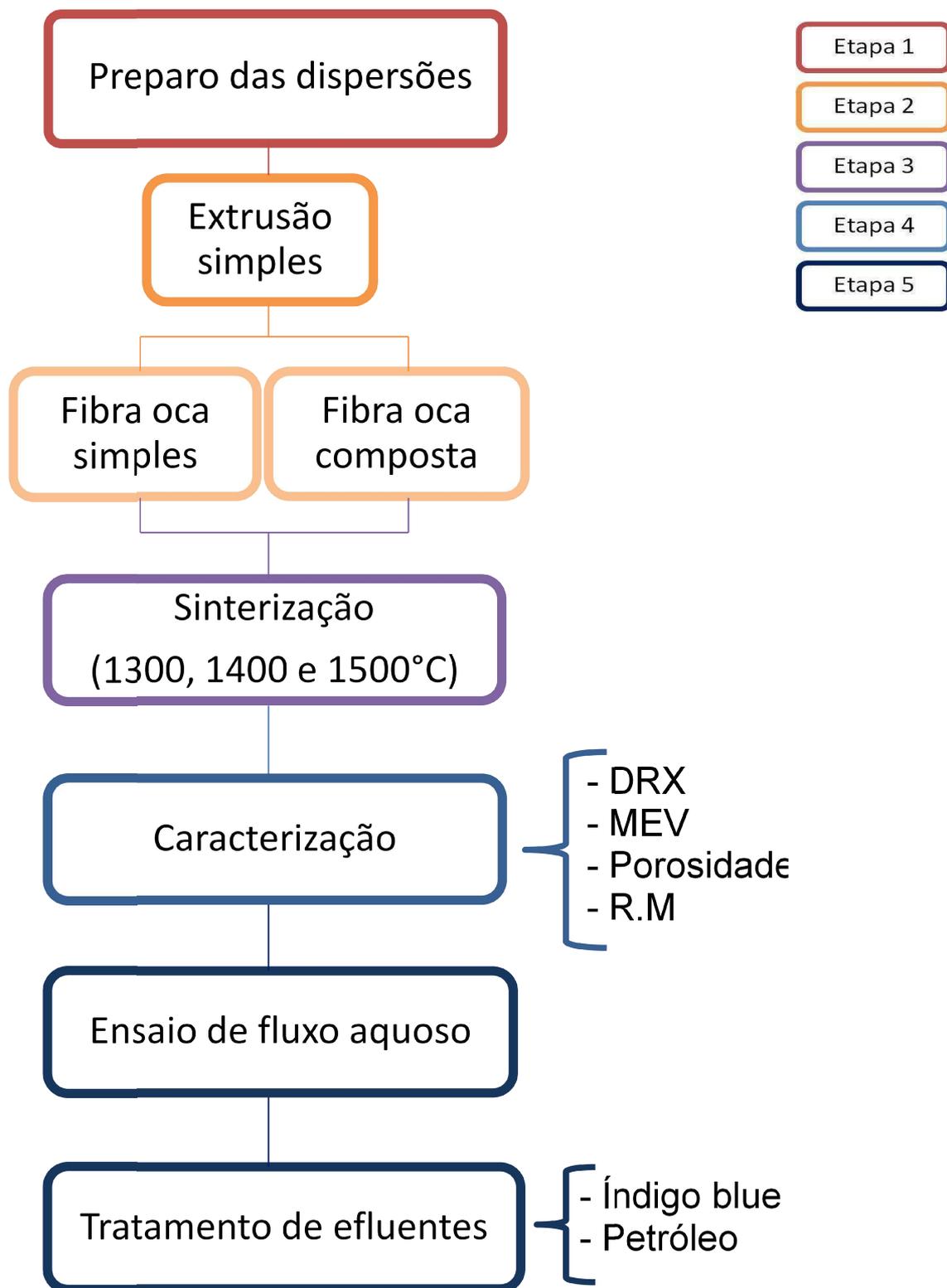


Figura 11 - Fluxograma experimental da pesquisa.

### 3.2.1 Produção das membranas de fibra oca simples

#### 3.2.1.1 Preparo da dispersão

A polietersulfona e o solvente 1-metil-2-pirrolidona foram misturados em um agitador mecânico por 60 minutos com velocidade de 1000 RPM, em seguida foi adicionado à alumina e o polivinilpirrolidona, e a dispersão foi agitada por mais 30 minutos, conforme a Figura 12. A dispersão ficou em repouso por 24 horas para eliminação das bolhas de ar e estabilização da dispersão. Mesmo procedimento foi feito para o preparo da dispersão de caulim.

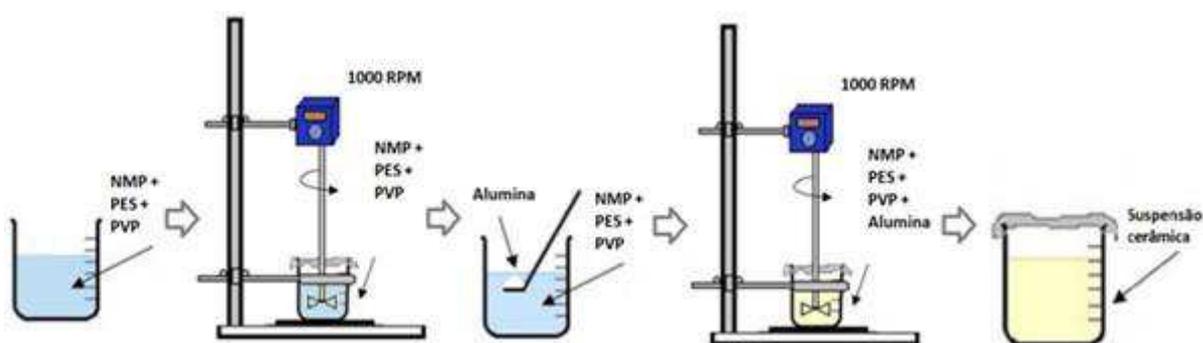


Figura 12 - Preparo da dispersão cerâmica de alumina.

A Tabela 4 e a Tabela 5 apresentam as proporções dos materiais utilizados para a preparação das dispersões das membranas simples de alumina e de caulim, respectivamente.

Tabela 4 - Formulação para o preparo das dispersões de fibra oca de alumina.

Dispersão	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PES	NMP	PVP
54% A	162 g	24 g	111 g	3 g
56% A	168 g	24 g	105 g	3 g
58% A	174g	24 g	99 g	3 g

Tabela 5 - Formulação para o preparo das dispersões de fibra oca de caulim.

<b>Dispersão</b>	<b>Caulim</b>	<b>PES</b>	<b>NMP</b>	<b>PVP</b>
30% C	105 g	27 g	215 g	3 g
40% C	120 g	24 g	153 g	3 g
50% C	150 g	21 g	126 g	3 g

### 3.2.1.2 Processamento

Após 24 horas a dispersão foi colocada na extrusora e por meio da técnica de precipitação por imersão em água destilada foram formadas as membranas, com as condições de processamento da Tabela 6. A vazão do líquido interno foi controlada com auxílio de uma bomba de seringa SP900Vet, da Medical.

Tabela 6 - Condições de processamento para a preparação das membranas simples.

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Líquido interno	H <sub>2</sub> O
Banho para precipitação	H <sub>2</sub> O
Pressão	1 - 5 bar
<i>Air Gap</i>	5 cm
Vazão do líquido interno	300 mL.h <sup>-1</sup>
Diâmetro externo	2,35 mm
Diâmetro interno	1,17 mm

A Figura 13 ilustra a representação esquemática da extrusora e do processamento que foi utilizado para a produção das membranas simples.

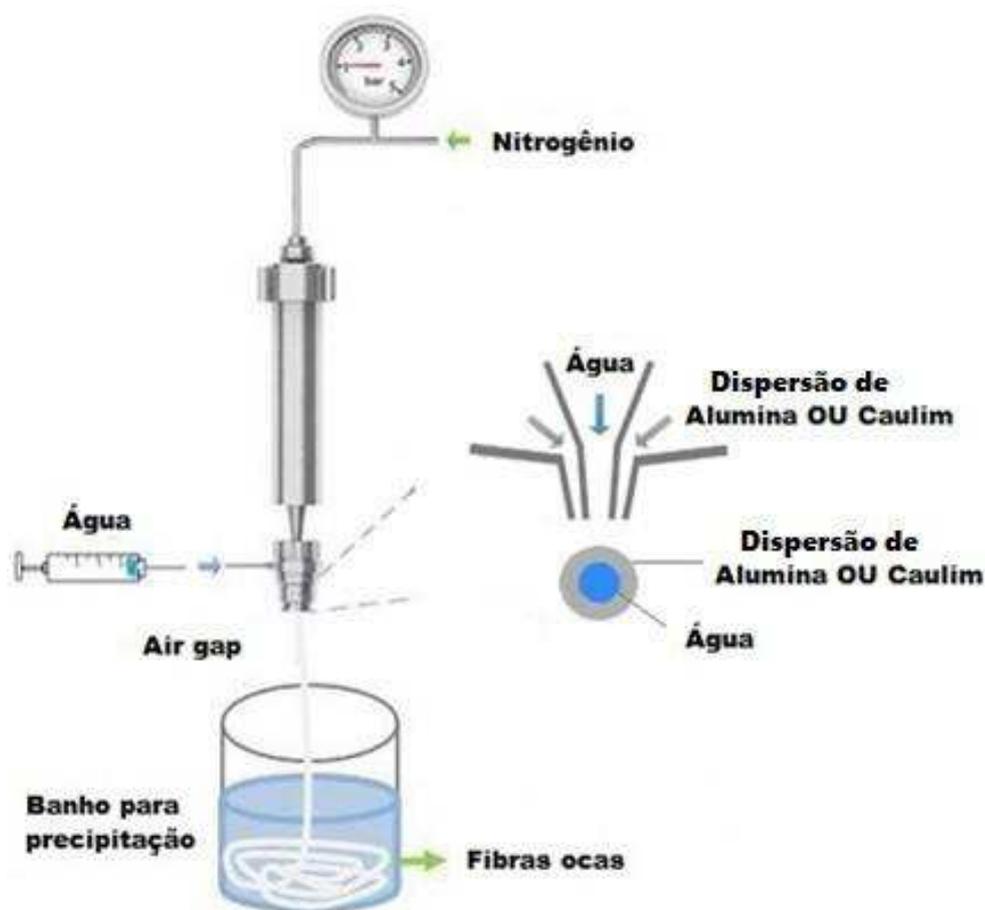


Figura 13 - Esquema da extrusora para a preparação das membranas de fibra oca simples.

### 3.2.2 Produção das membranas de fibra oca compostas

#### 3.2.2.1 Preparo da dispersão

O mesmo procedimento foi utilizado para a preparação das dispersões de fibra oca composta, conforme a Figura 14. A partir das propriedades mecânicas obtidas foram escolhidas as membranas de alumina contendo 56% como base para a adição do caulim, que foi adicionado de 10% até 50% do peso da alumina, de acordo com a literatura e resistência mecânica das membranas produzidas. Iniciando com a porcentagem de 10% e finalizando com 50% de caulim. A alumina é considerada como a “matriz” ou “fase majoritária” da dispersão, já o caulim é considerado como um aditivo de sinterização e “reforço”. A Tabela 7 apresenta a proporção da alumina, do caulim, dos polímeros e do solvente para a preparação das membranas.

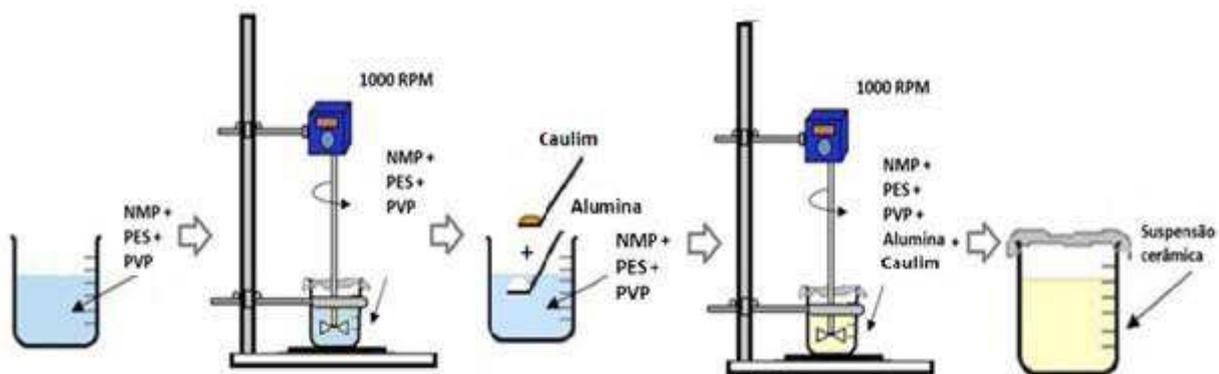


Figura 14 - Preparo da dispersão cerâmica de alumina e caulim.

Tabela 7 - Formulação para o preparo das dispersões de fibras ocas alumina/caulim.

Dispersão	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Caulim	PES	NMP	PVP
56% A - 10% C	168 g	16,8 g	24 g	105 g	3 g
56% A - 20% C	168 g	33,6 g	24 g	105 g	3 g
56% A - 30% C	168 g	50,4 g	24 g	105 g	3 g
56% A - 40% C	168 g	67,2 g	24 g	105 g	3 g
56% A - 50% C	168 g	84,0 g	24 g	105 g	3 g

### 3.2.2.2 Processamento

Com o mesmo equipamento as membranas compostas foram produzidas com as seguintes condições de processamento (Tabela 8).

Tabela 8 - Condições de processamento para a preparação das membranas compostas.

Condição	Valor
Líquido interno	H <sub>2</sub> O
Banho para precipitação	H <sub>2</sub> O
Pressão	2 - 5 bar
Air Gap	5 cm
Vazão do líquido interno	300 mL.h <sup>-1</sup>
Diâmetro externo	2,35 mm
Diâmetro interno	1,17 mm

A Figura 15 exibe a representação esquemática da extrusora e do processamento que foi utilizado para a produção das membranas compostas.

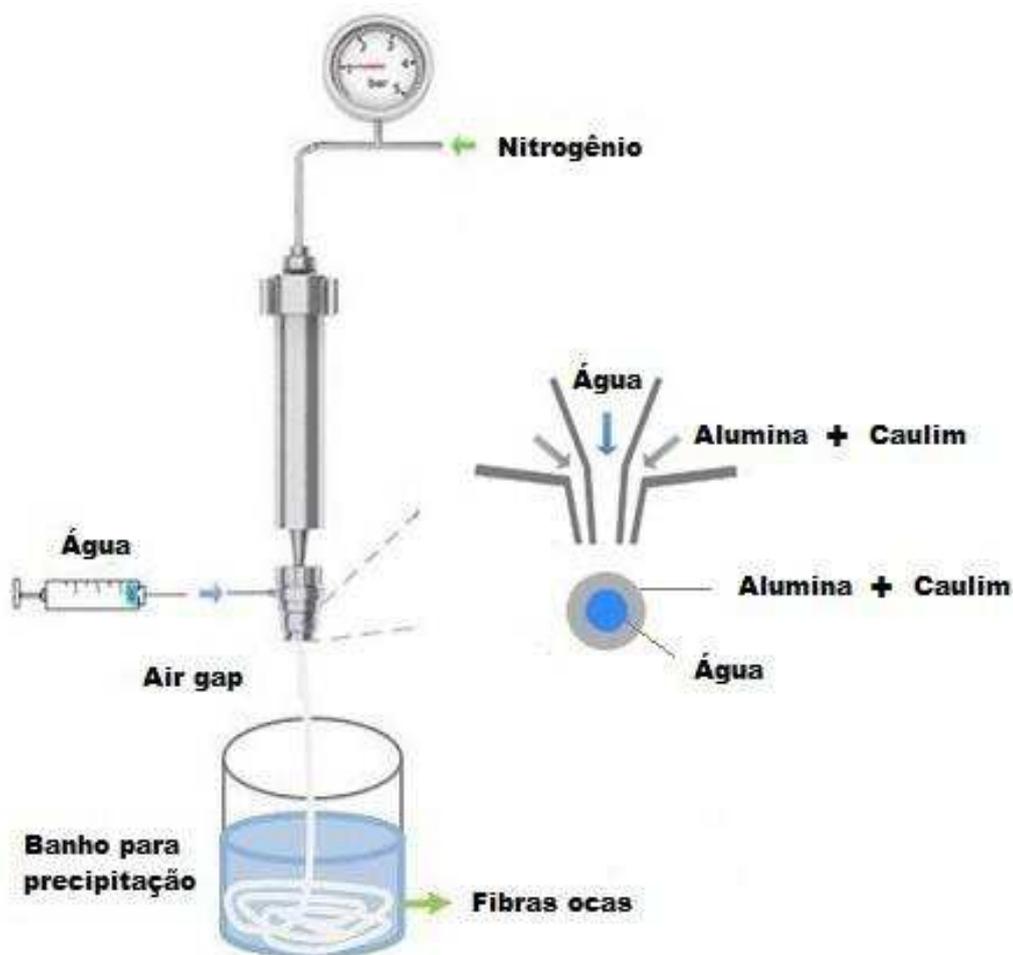


Figura 15 - Esquema da extrusora para a preparação das membranas de fibra oca compostas.

### 3.2.3 Sinterização das membranas

As membranas (simples e compostas) foram sinterizadas em forno convencional com diferentes temperaturas de sinterização, as temperaturas máximas de queima foram de 1300, 1400 e 1500 °C, conforme a Figura 16.

Após a queima as membranas obtidas foram caracterizadas e em seguida foram fabricados os módulos para o tratamento de efluentes.

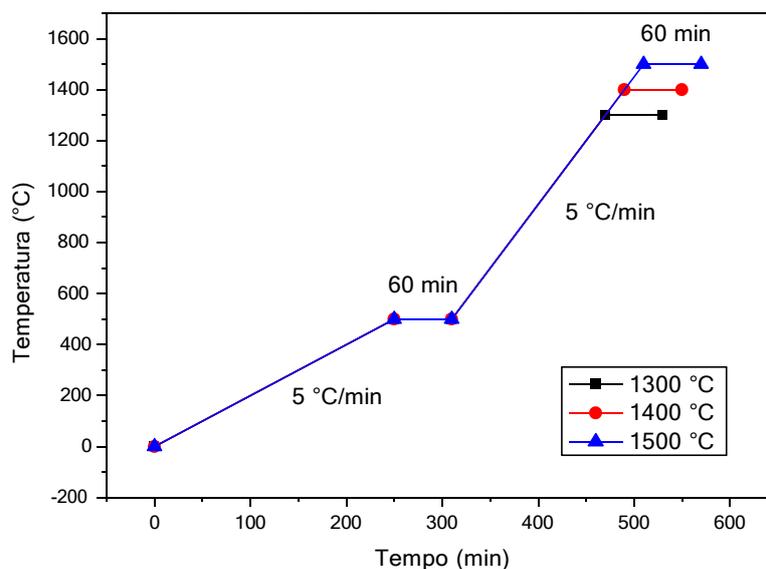


Figura 16 - Curva de queima para a sinterização das membranas.

### 3.2.4 Caracterização

As matérias-primas cerâmicas utilizadas para obtenção das membranas foram caracterizadas por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e granulometria. E as membranas de fibra oca, simples e composta, foram avaliadas pelas técnicas de: DRX, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade aparente e resistência mecânica.

#### 3.2.4.1 Análise química por fluorescência de raios X

A análise química foi realizada nas matérias primas cerâmica utilizadas na formulação para a preparação das membranas por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios X, no equipamento EDX 700 da marca Shimadzu.

#### 3.2.4.2 Difração de raios X

A análise por difração de raios-X foi feita nas matérias primas cerâmica e nas membranas obtidas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação  $\alpha$  do cobre e varredura de 5 a 80°.

### 3.2.4.3 Distribuição granulométrica

Para realização da distribuição granulométrica foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro) da mastersizer marca Malvern instruments, modelo 2000. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Esse ensaio foi realizado nas matérias primas cerâmica.

### 3.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para essa técnica foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550. Para as membranas do tipo fibra oca, foram realizadas fotomicrografias da seção transversal (ST), o detalhe da seção transversal próximo à superfície externa (STE) e interna (STI).

### 3.2.4.5 Porosidade aparente

A porosidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes, e definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. Sua medição foi feita pelo método gravimétrico, seguindo a Equação 1.

$$P_A = \frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $P_A$  é a porosidade aparente (em %);  $P_S$  é o peso da amostra seca;  $P_U$  é o peso da amostra úmida, com água absorvida;  $P_I$  é o peso da amostra quando imersa em água.

### 3.2.4.6 Resistência mecânica

A resistência mecânica das membranas de fibra oca sinterizadas de 1300 a 1500 °C foi examinada por teste de flexão de três pontos usando a máquina EMIC

equipada com uma célula de carga de carga de 1kN. A resistência à flexão ( $\sigma$ ) de cada fibra foi calculada usando Equação 2 (Othman *et al.*, 2010):

$$\sigma_F = \frac{8FLD_o}{\pi(D_o^4 - D_i^4)} \quad (2)$$

Onde F é a força em que ocorreu a fratura (N). L, D<sub>o</sub>, D<sub>i</sub> são comprimento (m), o diâmetro externo e interno da fibra oca (m), respectivamente.

### 3.2.5 Aplicação das membranas cerâmicas em tratamento de efluentes

#### 3.2.5.1 Análise de fluxo permeado com água destilada

Após a queima as membranas foram cortadas em tamanhos de 5 cm, e em seguida, foram montados os módulos (Figura 17) com duas membranas em seu interior e as extremidades impermeabilizadas com adesivo bicomponente à base de resina epóxi. A corrente de alimentação com concentração do soluto CF foi alimentada em escoamento tangencial ao longo da membrana e dividiu-se em duas correntes, o concentrado ou retido CR e o permeado CP.

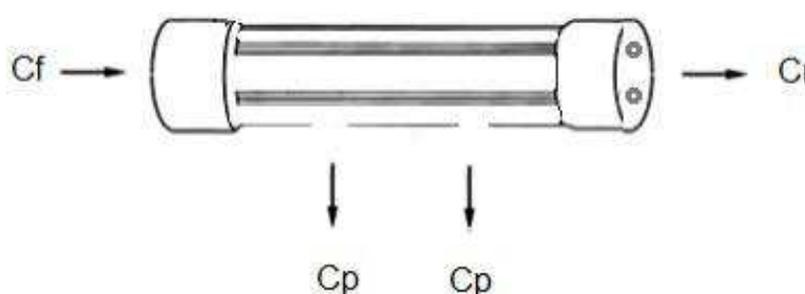


Figura 17 - Módulo da membrana com a corrente de alimentação em escoamento tangencial.

Os ensaios para medida de fluxo com diferentes efluentes foram realizados para todos os tipos de membrana de fibra oca; em escala laboratorial, a temperatura ambiente, 25 °C, utilizando pressão de transmembrana entre 0,5-1,5 bar e fluxo com

escoamento tangencial. O fluxo permeado foi coletado a cada 3 minutos até se tornar estável. O primeiro efluente utilizado foi a água destilada.

No sistema para coletar o fluxo permeado (Figura 18) foi utilizado um reservatório para o efluente, uma bomba centrífuga, um módulo, duas válvulas e dois manômetros, para medir a pressão de transmembrana do fluxo de efluente no sistema.

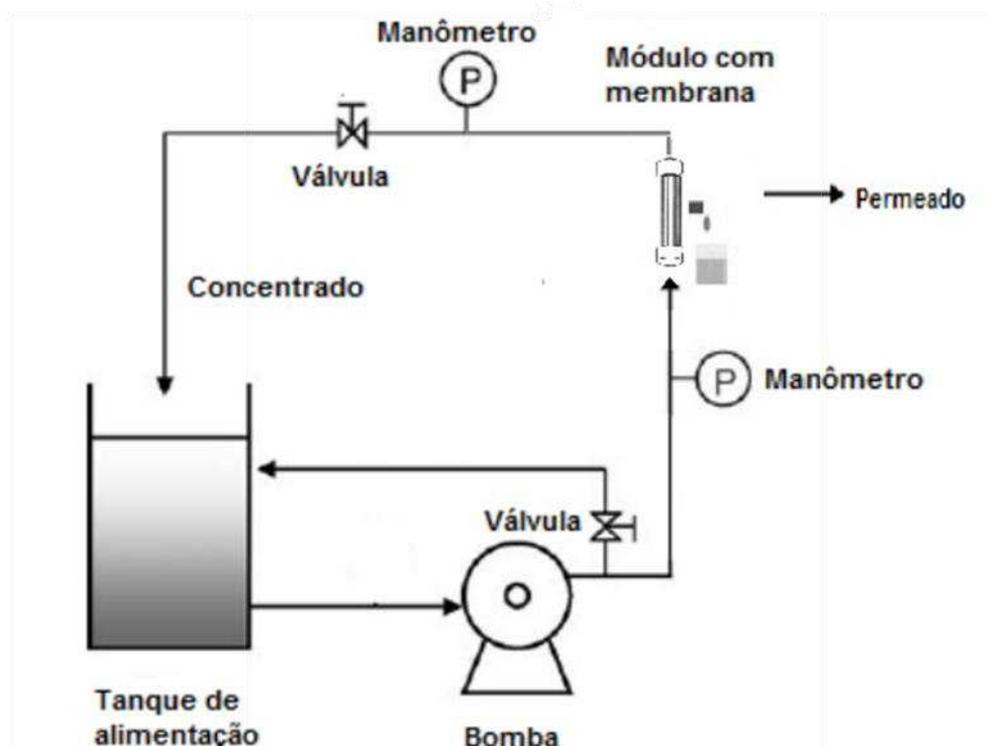


Figura 18 - Esquema do sistema de filtração para coleta do permeado.

O cálculo do fluxo volumétrico ( $J$ ) coletado para os diferentes efluentes foi determinado por meio da Equação 3:

$$J = \frac{\text{Volume permeado (L)}}{\text{Área da membrana (m}^2\text{)} \times \text{Tempo (h)}} \quad (3)$$

### 3.2.5.2 Permeabilidade

A permeabilidade é um parâmetro tipicamente utilizado para indicar a capacidade da membrana para processos de permeação. Esta foi calculada a partir da linearidade de um gráfico plotado dado pelo fluxo permeado pela membrana em função da diferença de pressão de transmembrana. A Equação 4 apresenta como pode ser encontrada a constante de permeabilidade da membrana.

$$= x \Delta P \quad (4)$$

Onde:

J – fluxo;

P - coeficiente de permeabilidade;

$\Delta P$  - diferença de pressão de transmembrana.

### 3.2.5.3 Planejamento experimental

Visando reduzir a quantidade de experimentos de medidas de fluxo com os efluentes em estudo foi realizado o planejamento experimental. Para a emulsão oleosa foi feito um planejamento experimental para as membranas de alumina, já para a solução de índigo *blue* foram feitos três planejamentos experimentais um para cada tipo de membrana de fibra oca.

Para avaliar a influência das variáveis de entrada (concentração, temperatura de sinterização e pressão de transmembrana do fluxo) sobre as variáveis de saída (fluxo e turbidez), foi utilizado o planejamento fatorial do tipo  $2^2$  com três experimentos no ponto central, totalizando 7 corridas experimentais, com auxílio do *software Statistica*, versão 7.0.

### 3.2.5.4 Análise de fluxo permeado com emulsão oleosa

Para o preparo da emulsão foi utilizado o petróleo bruto proveniente do Campo de Piranema, localizado na bacia Sergipe/Alagoas a 37 Km ao sul da UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural) de Atalaia. As especificações estão dispostas na Tabela 9.

Tabela 9 - Especificações do óleo do Campo de Piranema.

<b>Óleo do Campo de Piranema</b>	<b>Especificações</b>
Lamina d'água	1200 m
Grau API	41 - 43
Reservatório	Turbiditos canalizados
Profundidade de coleta	3200 m

As emulsões foram preparadas em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 1 hora. Foram estudadas emulsões com concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  de petróleo bruto. Uma vez concluída a etapa de coleta, foi medida a concentração de óleo no permeado.

A metodologia utilizada para medir a concentração de óleo no permeado coletado foi desenvolvida pelo CENPES-Petrobras (MANUAL PETROBRAS, 2000). Para isso o volume coletado foi transferido para um funil de 250 mL, e aos poucos, foram adicionados 10 mL de clorofórmio no funil. Esse procedimento foi repetido até que todo o óleo fosse removido da água.



Figura 19 - Separação da água-óleo: inferior de clorofórmio + óleo e superior com a água da amostra coletada.

No funil (Figura 19) são verificadas duas fases: inferior de clorofórmio + óleo e superior com a água da amostra coletada. A fase inferior foi transferida para o

balão de 50 mL, passando por funil com papel de filtro contendo em torno de 1 grama de sulfato de sódio (para evitar a passagem de água da interface).

As concentrações de óleo nos permeados foram medidas, utilizando o equipamento Turbidímetro Digital Microprocessado da DELLAB, visando detectar o teor de sólidos presentes nos efluentes contendo óleo emulsionado.

#### **3.2.5.5 Análise de fluxo permeado com índigo *blue***

Inicialmente a solução base de índigo foi preparada com água deionizada e índigo em pó (adquirido de uma indústria têxtil, localizada no Ceará). A concentração de índigo utilizada foi de 0,25 g.L<sup>-1</sup>. A preparação seguiu com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) até a mistura atingir pH igual a 12. Sob agitação foi adicionado hidrosulfito de sódio (N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) na proporção 1:1 obtendo-se a forma leuco-índigo, a mistura foi mantida sob agitação com auxílio de agitador magnético por 1 h até iniciar a reoxidação do índigo, quando então foi mantida em repouso por 24 horas até obter a oxidação total. Em seguida foi preparada a solução com 300 mg.L<sup>-1</sup> de índigo *blue* para o ensaio de fluxo.

A análise das concentrações de índigo *blue* presente nas amostras dos permeados foram medidas, utilizando o equipamento espectrofotômetro (UV-Vis), da marca Bel Photonics, modelo UV-M51. A amostra contendo o índigo foi transferida para célula do espectrofotômetro para leitura em 400 nm e a concentração de índigo presente na amostra foi calculada, tomando-se por base, o valor da absorbância medida no equipamento.

#### **3.2.5.6 Microscopia Ótica (MO)**

A análise de microscopia ótica (MO) foi realizada no microscópio trinocular petrográfico, TNP-09NT da Opton Microscópios. O MO foi utilizado para obter imagens reais com luz polarizada das gotículas de óleo presentes nas emulsões oleosas e do tamanho de partículas presentes na solução com índigo *blue*, ambos efluentes sintéticos foram preparados em laboratório.

### 3.2.5.7 Seletividade

A seletividade foi estimada pelo coeficiente de rejeição (R%) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações de óleo e de índigo no permeado (Cp) e na alimentação (Co), expresso através da Equação 5:

$$(\%) = \frac{C_o - C_p}{C_o} 100(\%) \quad (5)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, os resultados foram divididos em partes. A primeira sobre a caracterização das matérias-primas, a segunda sobre as membranas de fibra oca de alumina e caulim, terceira parte sobre as membranas de fibra oca compostas, e a quarta parte sobre o tratamento de efluentes.

### 4.1 Caracterizações das matérias-primas

#### 4.1.1 Análise química por fluorescência de raios X

De acordo com a Tabela 10 percebe-se que a alumina é composta basicamente por óxido de alumínio, encontrado no percentual de 99,59%, pequenos percentuais de contaminação durante o processo de obtenção. A alumina apresentou um elevado grau de pureza, o que faz deste material um excelente precursor para produção de membranas.

Tabela 10 - Composição química da alumina e do caulim.

Amostras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Outros	PF*
Alumina (A)	0,27	99,59	0,04	-	-	0,09	-
Caulim (C)	45,28	39,04	0,45	0,73	0,74	0,22	13,54

PF: Perda ao fogo determinada com a queima a 1000 °C, após secagem a 110 °C.

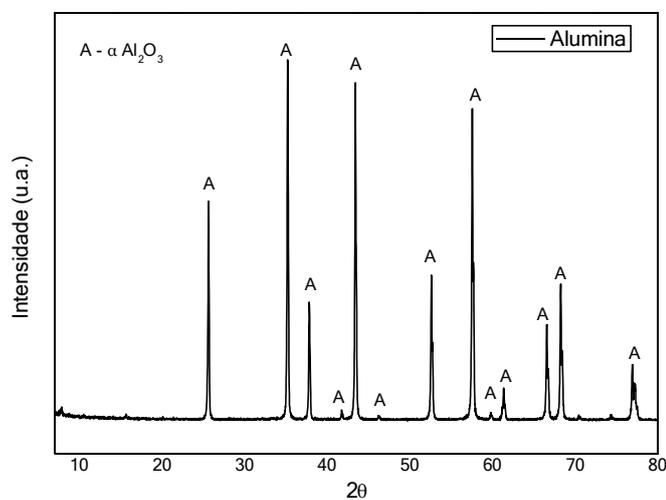
Os principais constituintes presentes no caulim são SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com cerca de 45,28% e 39,04%, respectivamente. Quanto aos óxidos de magnésio e potássio, podem estar associados a minerais como mica e impurezas. O baixo percentual de óxido de ferro, em torno de 0,45%, é fundamental para a produção de cerâmica branca, em níveis superiores a 5%, este óxido pode desenvolver cor avermelhada (Carreiro *et al.*, 2016). A perda de massa foi de 13,54%, geralmente está relacionada à perda de água livre e adsorvida e de hidroxila. Os valores obtidos estão próximos a composição percentual teórica da caulinita reportado na literatura de 46,5% de SiO<sub>2</sub>, e 39,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e perda ao fogo de 13,96% (Santos, 1992).

O caulim tem sido considerado uma das matérias-primas mais adequada para a fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo, além de ser muito pesquisado em processos para obtenção de mulita. A mulita é considerada uma das fases mais adequadas para a produção de cerâmica porosa, devido as suas boas propriedades mecânicas e estabilidade a elevadas temperaturas (Oun *et al.*, 2017; Vasanth *et al.*, 2011).

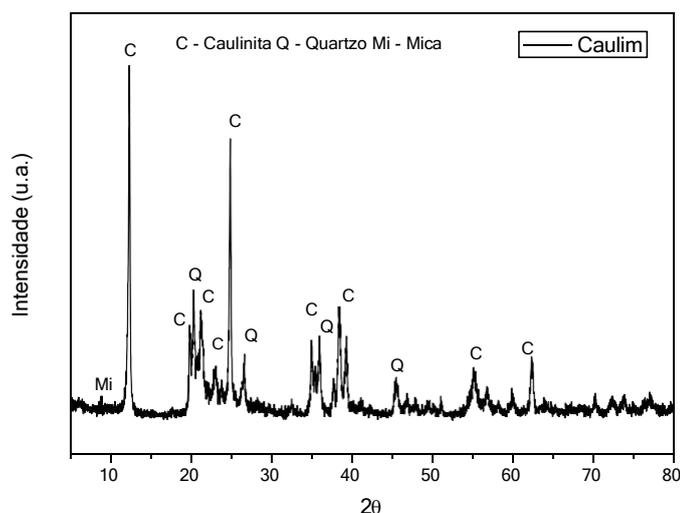
Observa-se que o caulim apresenta uma proporção  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  igual a 0,86, abaixo da composição estequiométrica da mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), indicando que se for aquecido a altas temperaturas, serão formadas outras fases além da mulita (Chen *et al.*, 2008, Magliano *et al.*, 2010).

#### 4.1.2 Difração de raios X

A Figura 20 apresenta os espectros de difração de raios x da alumina e do caulim.



(A)



(B)

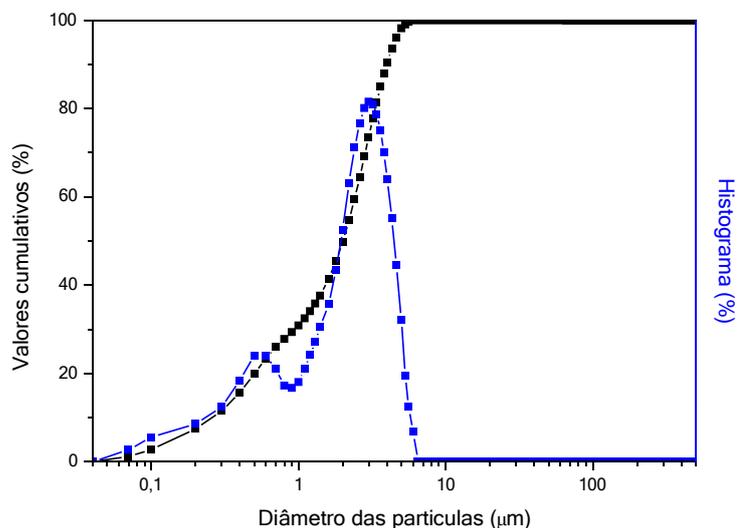
Figura 20 - Espectros de difração de raios X das matérias primas cerâmicas: (A) alumina e (B) caulim.

O resultado da difração de raios-X da alumina (Figura 20A) revela através dos picos principais a presença da fase mais estável da alumina,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como fase majoritária identificada de acordo com a ficha padrão JCPDS 10-0173, com picos mais intensos em 35, 43 e 57,5°, aproximadamente. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos da análise química (Tabela 12). A grande maioria das propriedades da alumina está associada à sua forma polimórfica alfa ( $\alpha$ ), que apresenta elevada estabilidade e resistência a ambientes agressivos tornando este material importante na produção de membranas cerâmicas (Park *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2004).

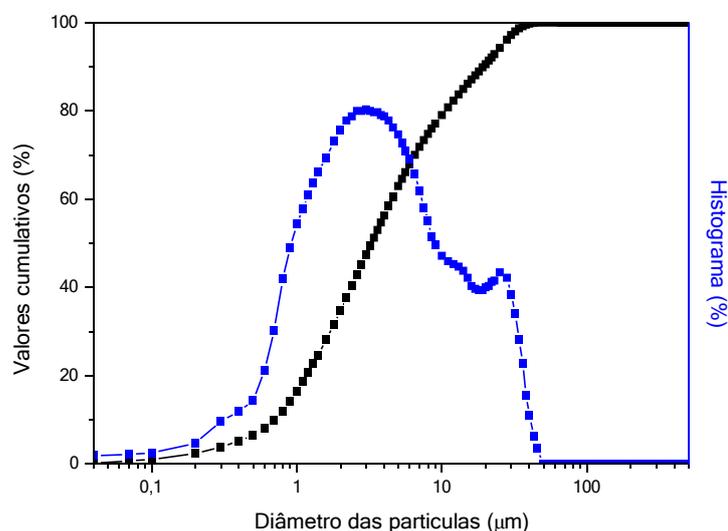
Por meio das curvas de difração de raios-X do caulim (Figura 20B) pode-se observar que as principais fases cristalinas presentes na amostra são: a caulinita (JCPDS 89-6538), o quartzo (JCPDS 46-1045) e a mica (JCPDS 83-1808). O argilomineral predominante é a caulinita, com picos principais situados em 12,90°, 24,57° e 37,91° (Santos, 1992). A presença de fase minoritária de mica foi identificada com pico principal em 8,14°, esta pode atuar como um fundente em elevadas temperaturas. Picos característicos do quartzo foram encontrados em 19,85° e 34,70°. Os dados evidenciam que o material é essencialmente caulínico, corroborando com os dados obtidos da análise química.

### 4.1.3 Distribuição granulométrica

A Figura 21 apresenta a distribuição granulométrica das partículas do pó da alumina e do caulim.



(A)



(B)

Figura 21 - Distribuição granulométrica das matérias-primas cerâmicas (A): alumina e (B): caulim.

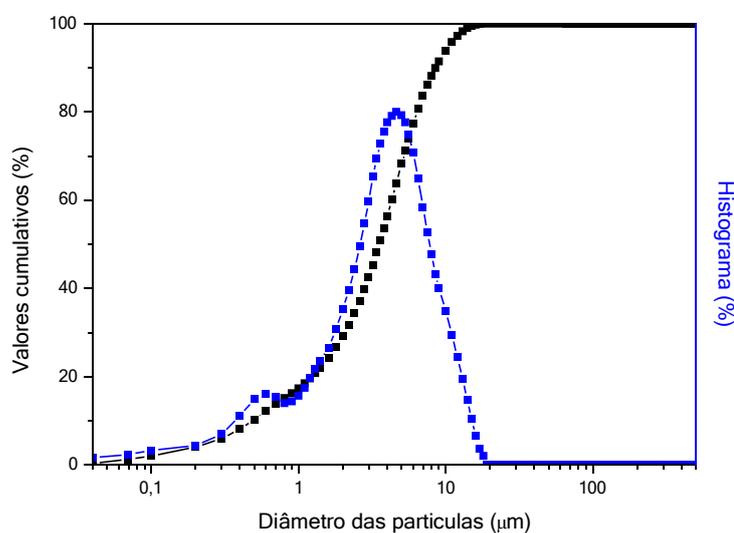
De acordo com a Figura 21A observa-se que a alumina apresentou uma faixa estreita para a distribuição do tamanho das partículas, variando entre 0,26 e 3,96  $\mu\text{m}$ , e atingindo valor mediano de 2,03  $\mu\text{m}$ , exibindo modelo bimodal. Quanto mais

estreita a distribuição apresentada pela curva maior a homogeneidade no que se refere à distribuição, tamanho e geometria dos poros da membrana cerâmica.

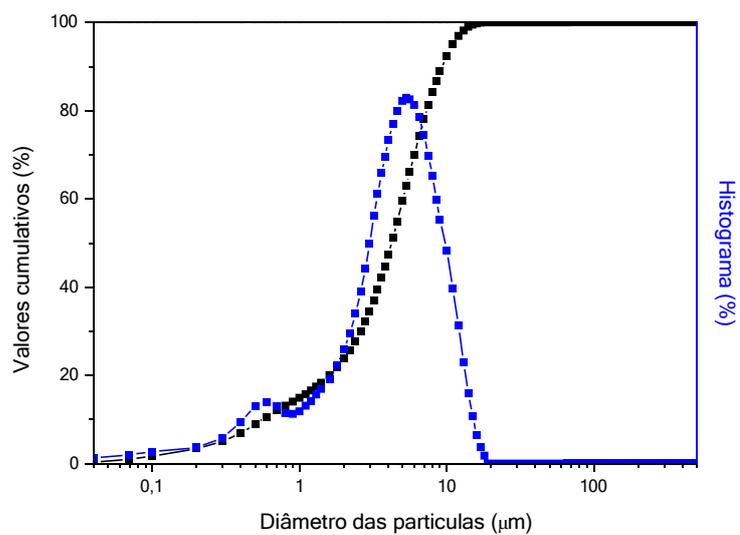
A distribuição do tamanho de partícula do caulim está apresentada na Figura 21B com larga faixa de distribuição, exibindo modelo bimodal, com diâmetro médio de 6,65  $\mu\text{m}$ . Quanto aos valores referentes à curva de porcentagem acumulada, 50% do diâmetro médio das partículas atingiu o valor de 3,27  $\mu\text{m}$  e valores acumulados para 10 e 90% de 0,71 e 19,25  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Sabe-se que a área superficial é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Para a obtenção de membranas, finalidade a qual se destina a alumina e o caulim, o ideal é utilizar matéria-prima que apresente o menor diâmetro de partículas possível, para que a cinética das reações seja favorecida em função da maior área e energia superficial (Uhlhorn *et al.*, 1992).

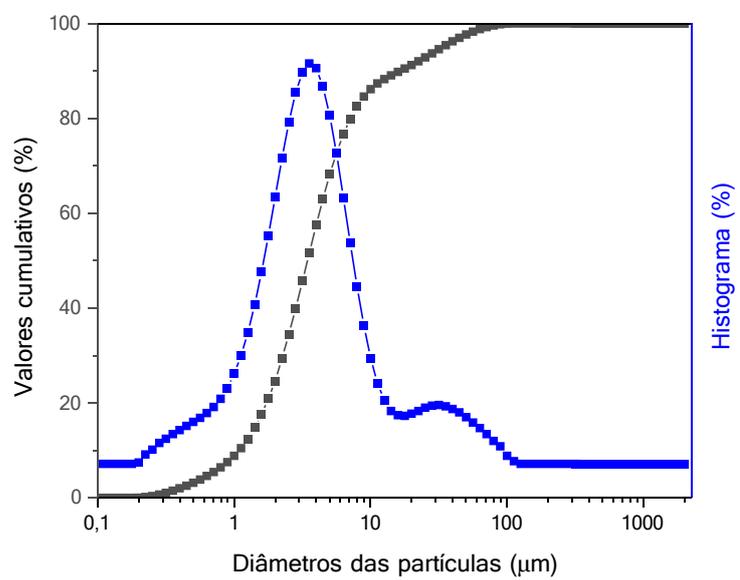
Com base na Figura 22 observam-se as curvas referentes à distribuição das partículas das massas cerâmicas utilizadas para preparar as membranas de fibra oca compostas de alumina/caulim.



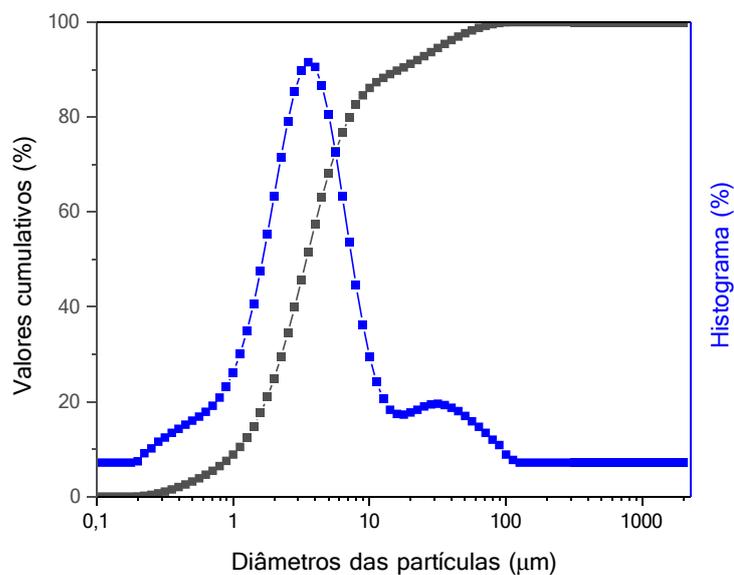
(A)



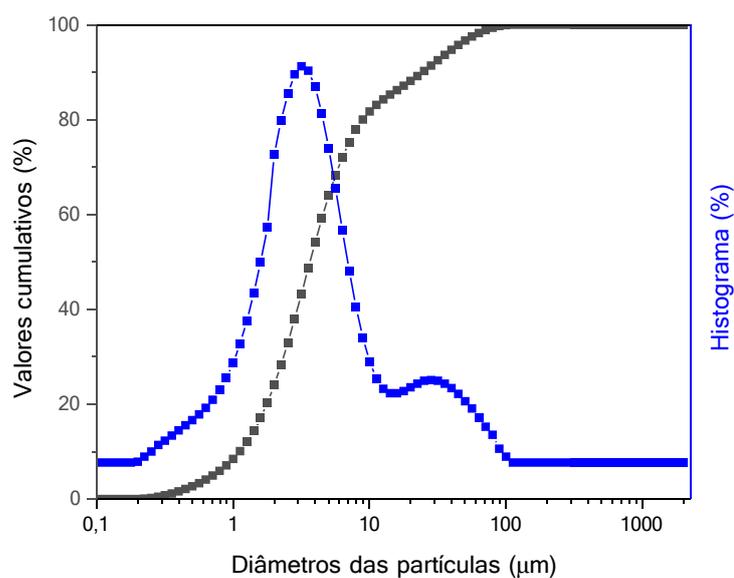
(B)



(C)



(D)



(E)

Figura 22 - Distribuição granulométrica das massas cerâmicas para produção das membranas alumina/ caulim de 56% de alumina com (A): 10% de caulim, (B): 20% de caulim, (C): 30% de caulim, (D): 40% de caulim e (E): 50% de caulim.

A Figura 22A apresenta a curva com adição de 10% de caulim, esta possui comportamento bimodal e tamanho médio de partícula de 4,11  $\mu\text{m}$ , com  $D_{10}$ = 0,48  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$ = 3,53  $\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$ = 8,52  $\mu\text{m}$ , apresentando uma faixa moderadamente larga

de tamanho de partículas. A distribuição das partículas acima dos 10  $\mu\text{m}$  é devido aos 10% de caulim empregado na composição da massa.

Com o aumento da adição de caulim para 20% (Figura 22B) não ocorreu mudança no modelo de distribuição das partículas. Um pequeno aumento foi observado nos valores referentes à curva de porcentagem acumulada, com diâmetro médio das partículas igual a 4,67  $\mu\text{m}$ .

Acima de 30% de caulim, as curvas de distribuição granulométrica apresentaram comportamento bimodal e uma tendência de deslocamento das curvas para direita (partículas com maiores diâmetros). Quando a concentração de caulim foi para 40% (Figura 22D) ocorreu um deslocamento do menor pico para a direita, indicando a presença das partículas de caulim. Quanto maior a concentração de caulim maior o diâmetro médio da massa cerâmica, chegando a 5,84  $\mu\text{m}$  na composição com 50% caulim (Figura 22E).

Os resultados (Tabela 11) confirmam que a composição utilizada na obtenção da massa cerâmica para a preparação das membranas é adequada. Como o diâmetro médio das partículas interfere na compactação e na sinterabilidade dos sistemas particulados, onde as partículas finas, provavelmente, possuirão maior cinética de reação, o que favorecerá a difusão entre as partículas. Daí a importância dessa avaliação para os resultados das membranas obtidas. Visto que, processos que exigem alto grau de separação requerem a utilização de membranas que apresentem grande área superficial, alta densidade, poros pequenos e distribuição de tamanho de poros estreita (Hench e Ulrich, 1984).

Tabela 11 - Valores obtidos da distribuição granulométrica das matérias primas e da massa cerâmica para a obtenção das membranas.

<b>Amostras</b>	<b>D10 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D50 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D90 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dm (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Alumina	0,26	2,01	3,96	2,03
Caulim	0,71	3,27	19,25	6,65
56%A+10%C	0,48	3,53	8,52	4,11
56%A+20%C	0,56	4,21	9,29	4,67
56%A+30%C	1,09	3,45	16,45	4,95
56%A+40%C	1,11	3,45	17,38	5,39
56%A+50%C	1,12	3,65	18,52	5,84

## 4.2 Caracterizações das membranas de alumina e caulim

As membranas de fibra oca de alumina e as membranas de caulim foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, porosidade aparente e resistência mecânica.

### 4.2.1 Difração de raios X

#### 4.2.1.1 Difração de raios X membranas de fibra oca de alumina

A Figura 23 ilustra as curvas de difração de raios X das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina sinterizada na temperatura de 1500 °C.

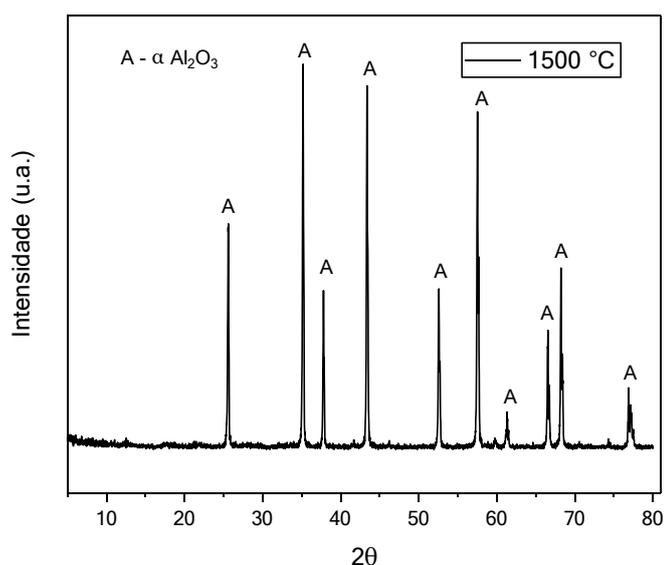


Figura 23 - Espectros de difração de raios X das membranas de alumina na temperatura de 1500°C.

Com base na curva de difração de raios-X exibido na Figura 23 é possível observar que as membranas cerâmicas de alumina sintetizada apresentaram-se cristalina com presença da fase alfa, a fase mais estável da alumina, identificada por meio da ficha padrão JCPDS 10-0173, indicando a pureza das membranas obtidas. Uma vez formada a fase  $\alpha$ -alumina, a camada filtrante da membrana produzida é adequada para o uso em processos conduzidos em elevadas temperaturas, bem como em ambientes agressivos (Salem *et al.*, 2014).

O espectro está compatível com os resultados de Wang *et al.* (2009) quando membranas de fibra oca de alumina foram produzidas por inversão de fase combinada com sinterização. Concluindo que a temperatura de sinterização até 1500 °C ou superior é essencial para o seu uso prático em separações de vários fluidos.

#### 4.2.1.2 Difração de raios X membranas de fibra oca de caulim

A Figura 24 ilustra as curvas de difração de raios X das membranas de fibra oca contendo 50% de caulim sinterizada nas temperaturas de 1300, 1400 e 1500 °C.

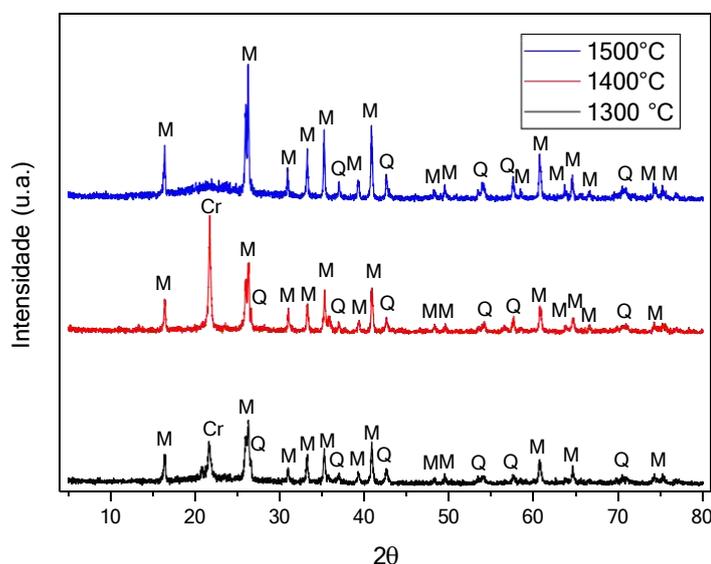


Figura 24 - Espectros de difração de raios X das membranas com 50% de caulim nas diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C.

Após a queima foi possível identificar a presença das fases: quartzo (Q), cristobalita (Cr) e mulita (M), caracterizados pelas cartas JCPDS 46-1045, JCPDS 82-0512 e JCPDS 79-1276, respectivamente. Em particular, a mulita é um dos materiais mais importantes para as membranas cerâmicas porosas devido à sua excelente estabilidade a altas temperaturas, boas propriedades mecânicas, baixa taxa de fluência, baixo coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade térmica (Abbasi e Mowla, 2014; Hubadillah *et al.*, 2018b).

O caulim é transformado em metacaulim amorfo quando aquecido na faixa de 500 a 925 °C. Em seguida, a estrutura amorfa se transforma em outra estrutura

cristalina quando a temperatura de sinterização é superior a 925 °C, chamada de espinélio. E acima de 1100 °C surge os primeiros cristais de mulita. A nucleação e o crescimento da mulita ocorrem na interface entre as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  por difusão de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  através da rede cristalina (Thakur *et al.*, 2015). Nesta faixa de temperatura a mulita derivada de argilominerais apresenta composição mais rica em alumina, com composição próxima de  $2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ , (mulita 2:1), sendo denominada mulita primária (Cividanes *et al.*, 2010; Medeiros *et al.*, 2016). Com o aumento da temperatura a caulinita (presente no caulim) se dissociam em mulita secundária e sílica, pois a quantidade de  $\text{SiO}_2$  na caulinita é maior do que na mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ). Em altas temperaturas, a sílica forma uma fase vítrea junto com as impurezas (óxidos de potássio, cálcio, magnésio e ferro) presentes nas argilas (Li *et al.*, 2009).

Após o aquecimento à 1300°C foram identificados nas membranas em estudo picos característicos das fases mulita, quartzo e cristobalita. Nesta faixa de temperatura a mulita detectada é denominada de secundária e é formada a partir das interações entre a fase rica em sílica e a alumina (Lee e Iqbal, 2001). Além disso, o surgimento de picos característicos da fase cristobalita comprova a transformação da sílica amorfa em cristobalita. No caulim, o quartzo transforma-se em sílica amorfa e cristaliza-se em cristobalita com o aumento da temperatura. Parte da cristobalita retorna à fase amorfa acima de 1480 °C e mulita com morfologia acicular (Chen *et al.*, 2000a). Em temperaturas entre 1200 e 1440 °C a saturação do líquido silico-aluminoso por íons alumínio, condição de equilíbrio do sistema, não é rapidamente alcançada devido à baixa dissolubilidade da alumina, tornando o sistema rico em íons silício em relação à quantidade de equilíbrio. Dessa forma, para se atingir a proporção de saturação dos íons, ocorre à formação de cristobalita, que é nucleada como forma de retirar o excesso de íons silício do líquido a fim de atingir mais rapidamente a proporção de saturação, (condição de equilíbrio do sistema na temperatura) (Magliano *et al.*, 2010).

Aumentando a temperatura para 1400 °C, observam-se as mesmas fases que na temperatura anterior, ocorre um aumento na intensidade dos picos de cristobalita e mulita e uma redução dos picos de  $\alpha$ -alumina e quartzo. Em 1500 °C o pico de cristobalita desapareceu, comprovando que essa fase contribuiu para a formação de mulita secundária. Sendo observado também o aparecimento de uma banda na faixa

de  $2\theta$  entre 18 e 24, provavelmente, relacionada a fase amorfa rica em sílica. A elevação da temperatura aumentou a intensidade dos picos de mulita, indicando que a formação de mulita reduz a quantidade de fase vítrea rica em  $\text{SiO}_2$ . Sendo assim, com o aumento da temperatura de sinterização maior quantidade de mulita foi formada. A presença destas fases também foi observada por Alves *et al.* (2016) utilizando formulações à base de caulins e com intervalo de temperatura 1300-1500 °C.

## 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

### 4.2.2.1 MEV das fibras oca de alumina

As Figuras 25-27 ilustram as micrografias das membranas de fibra oca contendo 54%, 56% e 58% de alumina, respectivamente, obtidas nos aumentos de 30x, 120x e 1500x, para as diferentes temperaturas de sinterização.

Estas imagens foram obtidas para avaliar a microestrutura das membranas cerâmicas, bem como a distribuição dos poros. A seção transversal da membrana indica que estas são porosas com estrutura semelhante à esponja na parede interna e na parede externa. Ainda é visto uma variação no tamanho dos poros, com formatos esféricos distribuídos de maneira não uniforme; dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana (Nikkola *et al.*, 2014). Também é possível observar *fingers* (vazios em formato de dedos) na parte interna das membranas, indicando que a precipitação foi mais rápida, devido ao líquido interno que proporcionou uma troca instantânea com o solvente.

Esta estrutura foi resultado das instabilidades interfaciais entre a suspensão cerâmica e o coagulante durante o processo de inversão de fases. Esse fenômeno natural pode ser atribuído a muitos mecanismos diferentes como resultado da diferença de viscosidade, densidade ou tensão interfacial entre dois fluidos, o que desestabiliza a interface devido à aceleração durante o processo de inversão de fase (Aziz *et al.*, 2019; De Wit *et al.*, 2017).

As partículas de alumina podem ser vistas na seção transversal das membranas, e com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu um maior empacotamento destas, e uma redução no diâmetro das membranas. Os tamanhos

dos poros estão dentro da faixa para aplicações em processos de microfiltração, abaixo de  $10\ \mu\text{m}$ .

Comportamento semelhante foi observado para o teor de alumina na dispersão, quanto maior o teor de alumina, maior a tendência das membranas ficarem mais empacotadas. Como pode ser observado para as membranas com 58% de alumina, em que os grãos estavam mais aglomerados; e sem a presença tão efetiva dos *fingers*.

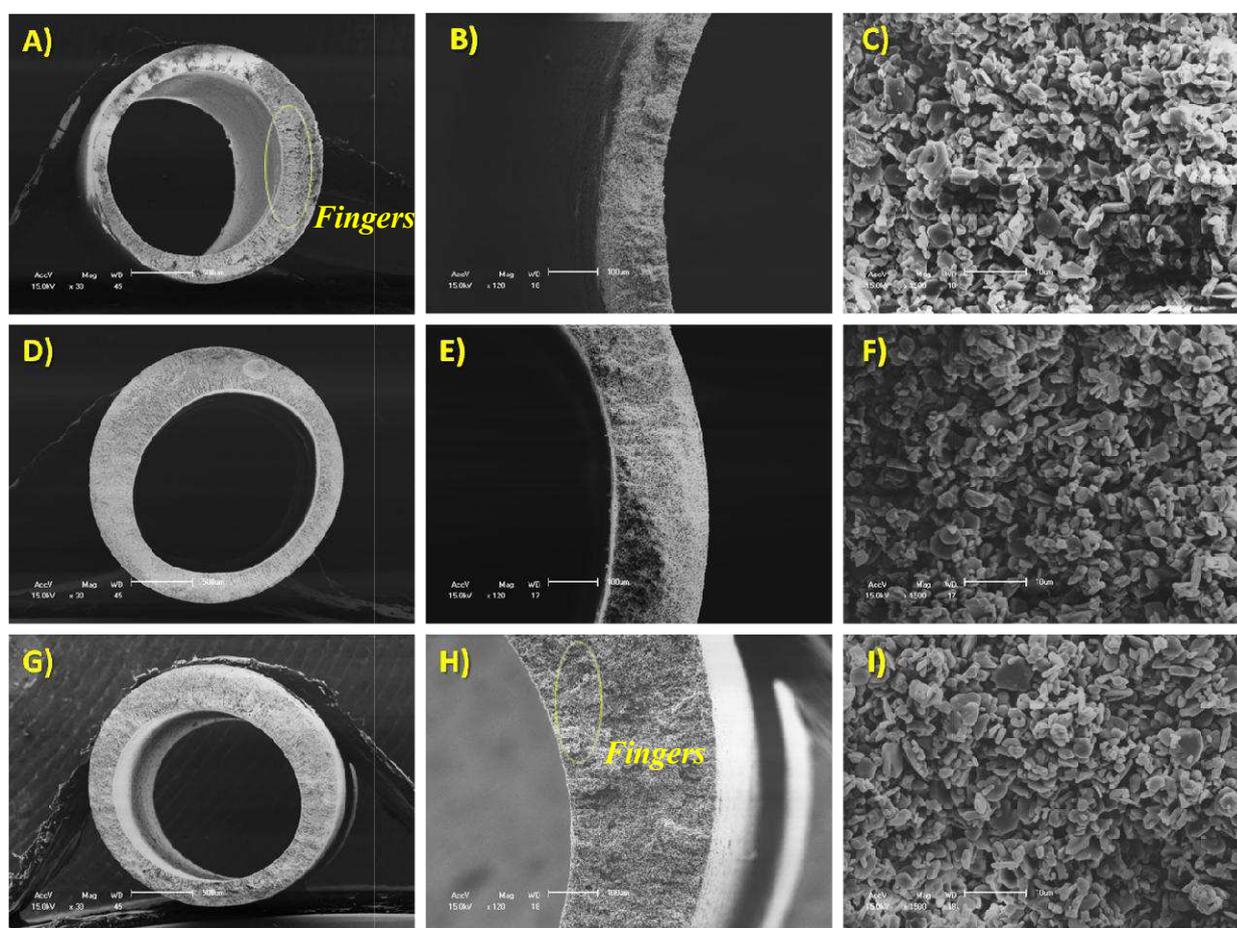


Figura 25 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 54% de alumina com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

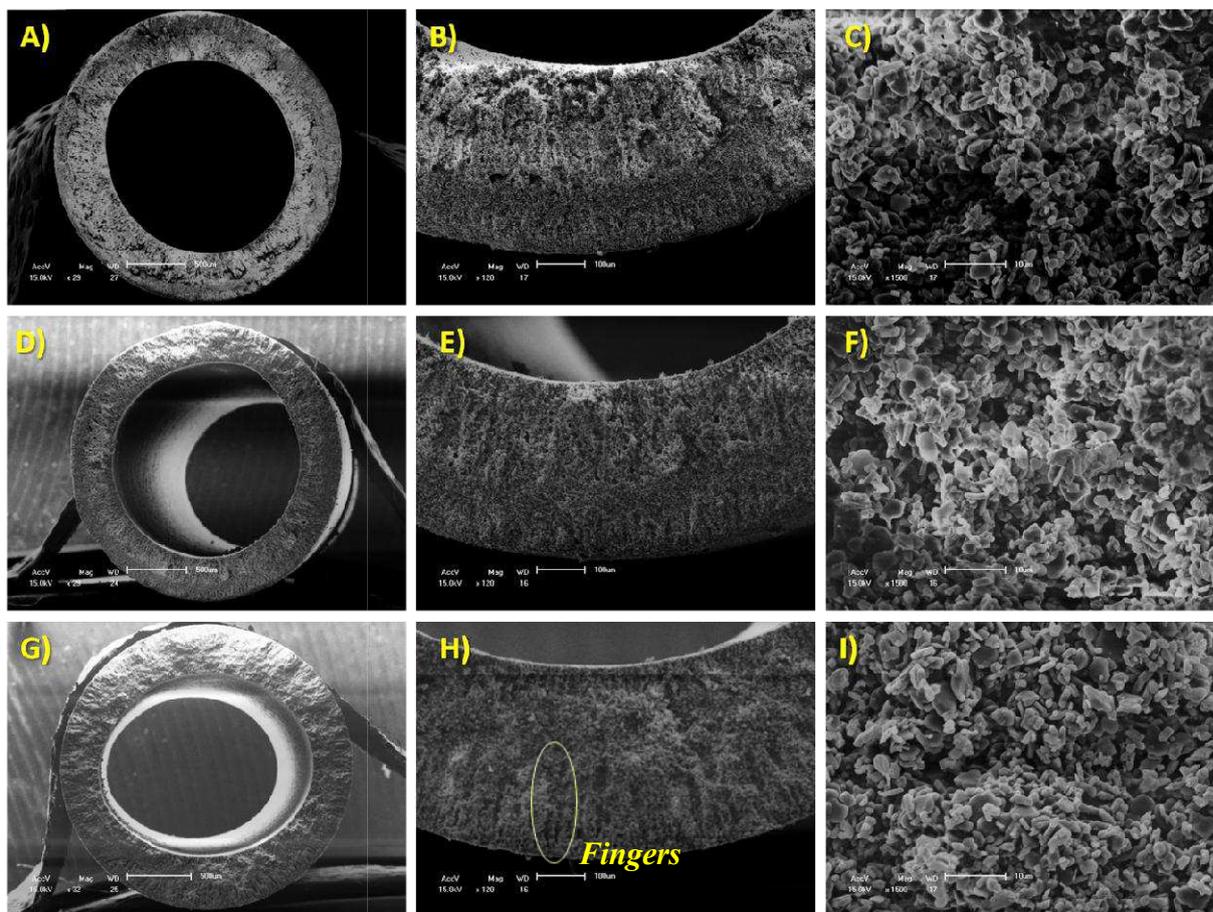


Figura 26 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

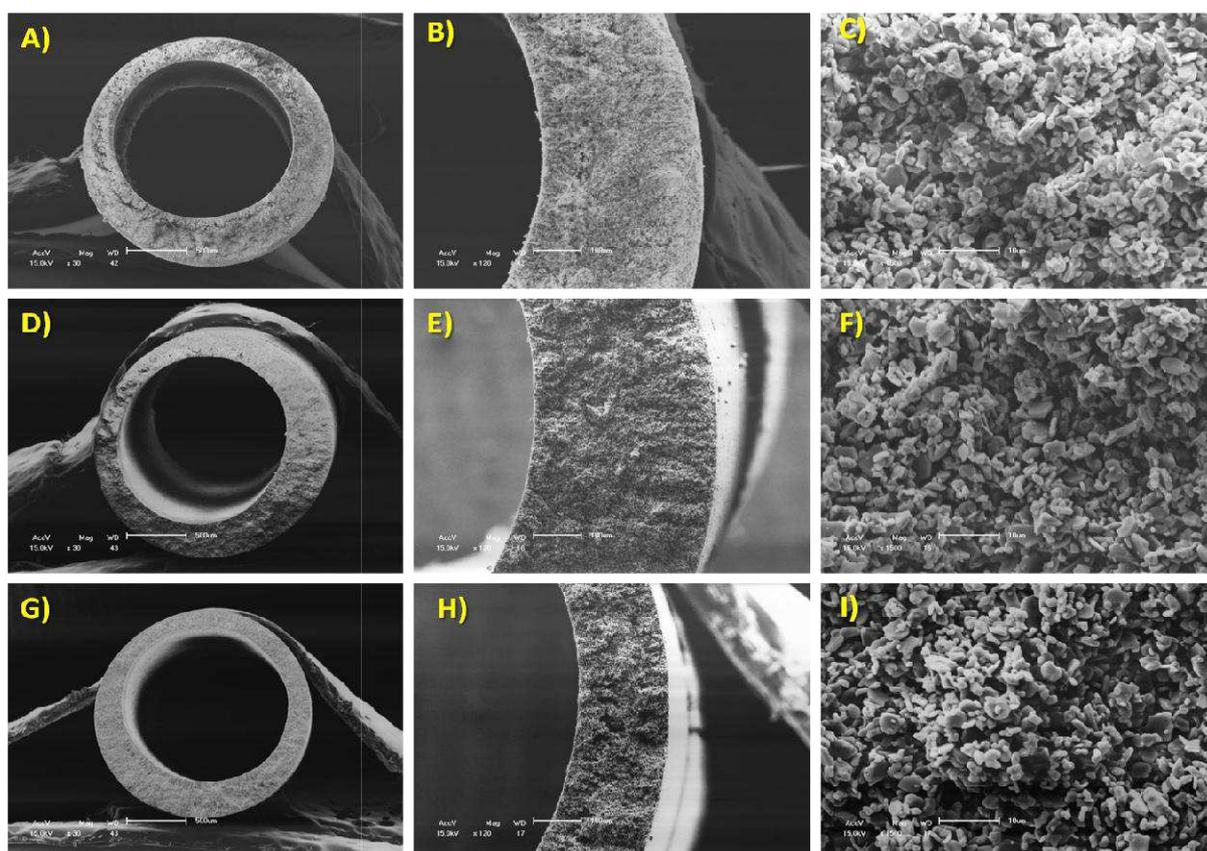


Figura 27 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 58% de alumina com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

A partir da Tabela 12, pode-se observar a influência da variação da concentração de alumina e da temperatura de sinterização nos diâmetros interno e externo das membranas. Esses valores são importantes para calcular a espessura, a área da membrana e o fluxo do permeado. Percebe-se, de maneira geral, que a concentração de alumina influenciou levemente no diâmetro externo destas membranas, quanto maior o teor de alumina, maior o diâmetro. Este comportamento pode estar associado ao elevado valor da viscosidade da suspensão, devido ao aumento do teor de sólidos.

É possível observar que com o aumento da temperatura de sinterização os diâmetros da membrana diminuem, devido à retração após a sinterização. Tal comportamento é comum para os materiais cerâmicos, sendo justificado pelo fato de que em altas temperaturas ocorre uma maior intensificação dos fenômenos de sinterização/densificação. Analisando, em termos de proporção, as membranas de alumina sinterizadas na temperatura de 1500 °C foram as que apresentaram maior retração.

Tabela 12 - Variação do diâmetro das membranas de alumina sintetizadas.

<b>Membrana</b>	<b>Diâmetro externo (mm)</b>	<b>Diâmetro interno (mm)</b>
54% A - 1300°C	2,19 ± 0,21	1,59 ± 0,11
54% A - 1400°C	2,31 ± 0,19	1,72 ± 0,14
54% A - 1500°C	2,11 ± 0,17	1,53 ± 0,10
56% A - 1300°C	2,45 ± 0,20	1,69 ± 0,09
56% A - 1400°C	2,35 ± 0,19	1,66 ± 0,12
56% A - 1500°C	2,31 ± 0,18	1,64 ± 0,13
58% A - 1300°C	2,41 ± 0,17	1,53 ± 0,08
58% A - 1400°C	2,38 ± 0,16	1,51 ± 0,13
58% A - 1500°C	2,29 ± 0,16	1,59 ± 0,12

#### 4.2.2.2 MEV das fibras oca de caulim

As Figuras 28-30 ilustram as micrografias das membranas de fibra oca contendo 30%, 40% e 50% de caulim, respectivamente, obtidas nos aumentos de 120x, 350x e 1500x, para as diferentes temperaturas de sinterização.

Com base nas imagens da seção transversal as membranas apresentaram estruturas esponjosas e relativamente mais densas do lado externo. O tamanho dos poros da estrutura semelhante à esponja diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização. A reação entre as partículas de caulim favoreceu a formação de novas fases e estruturas a partir da temperatura de sinterização de 1300 °C, mas a principal evolução ocorreu entre 1400 e 1500 °C, influenciando nas propriedades (Hubadillah *et al.*, 2019).

Quando a temperatura de sinterização foi para 1400 °C, o tamanho dos poros tende a ser reduzido ligeiramente e poros isolados começaram a crescer. O aumento da temperatura de sinterização até 1500 °C formou uma maior quantidade de fase vítrea, diminuindo o tamanho e o formato dos poros. Uma observação cuidadosa sobre a região esponjosa das membranas sinterizadas em 1500 °C revela que muitos poros fechados foram obtidos, o que é indesejável para a permeação da água.

Com o aumento do teor de caulim uma estrutura esponjosa menos porosa na seção transversal foi obtida. A camada de vazios esponjosos tornou-se mais densa e menos porosa, o que pode estar associado à maior formação de fase vítrea e mulita. Porém, muitos poros fechados são indesejáveis para ensaios de fluxo permeado. Além disso, a ausência de *fingers* na estrutura das membranas é um indicativo de que a precipitação foi mais lenta, o que pode proporcionar uma maior resistência mecânica. Aumentando o teor de caulim para 50% e a temperatura de sinterização até 1500 °C o aparecimento de novas fases fez com que a região esponjosa diminuísse, tornando a estrutura quase que completamente densa com poros isolados na superfície (Kingsbury *et al.*, 2010; Harun *et al.*, 2014; Hubadillah *et al.*, 2016; Hubadillah *et al.*, 2020).

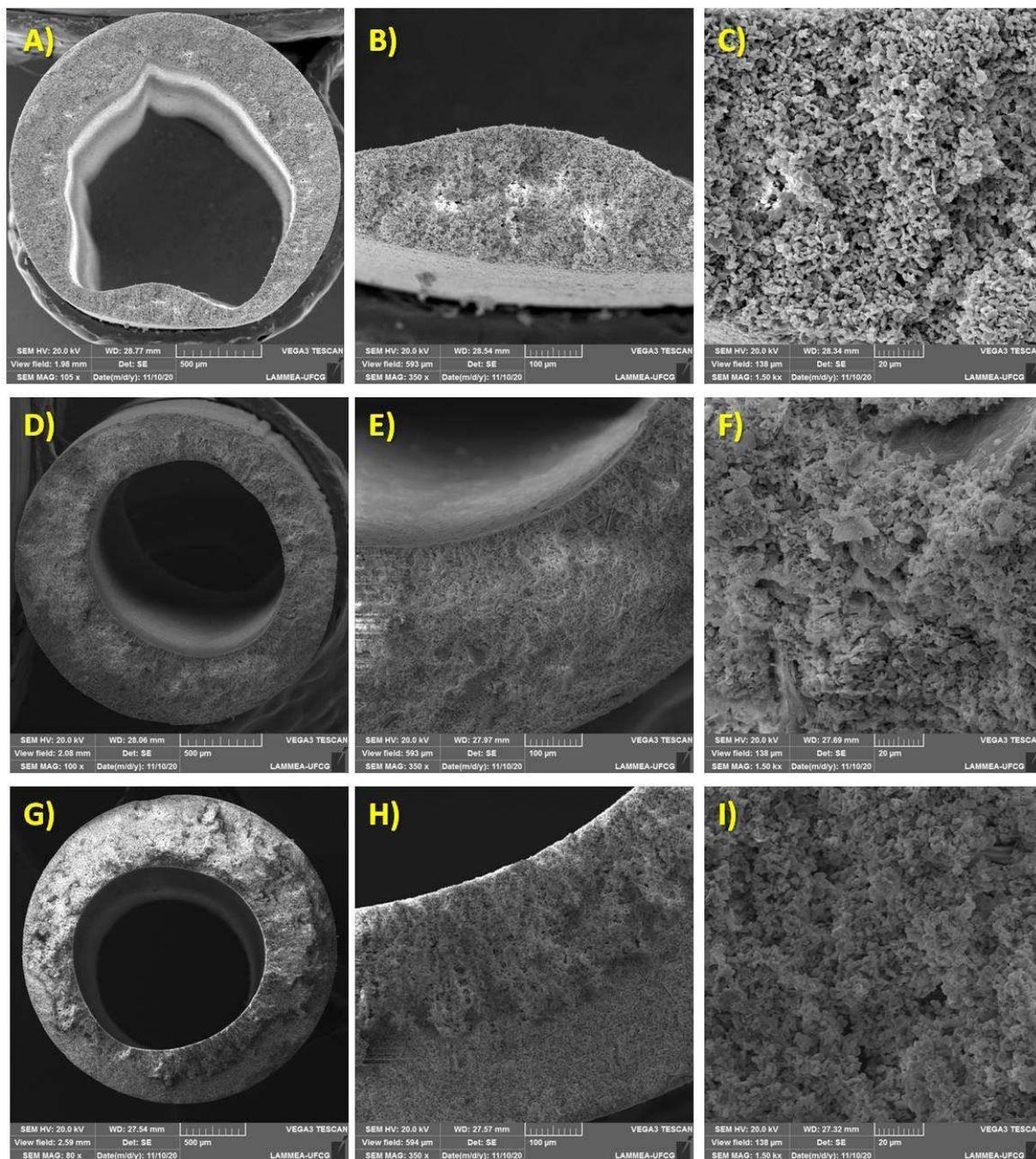


Figura 28 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 30% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

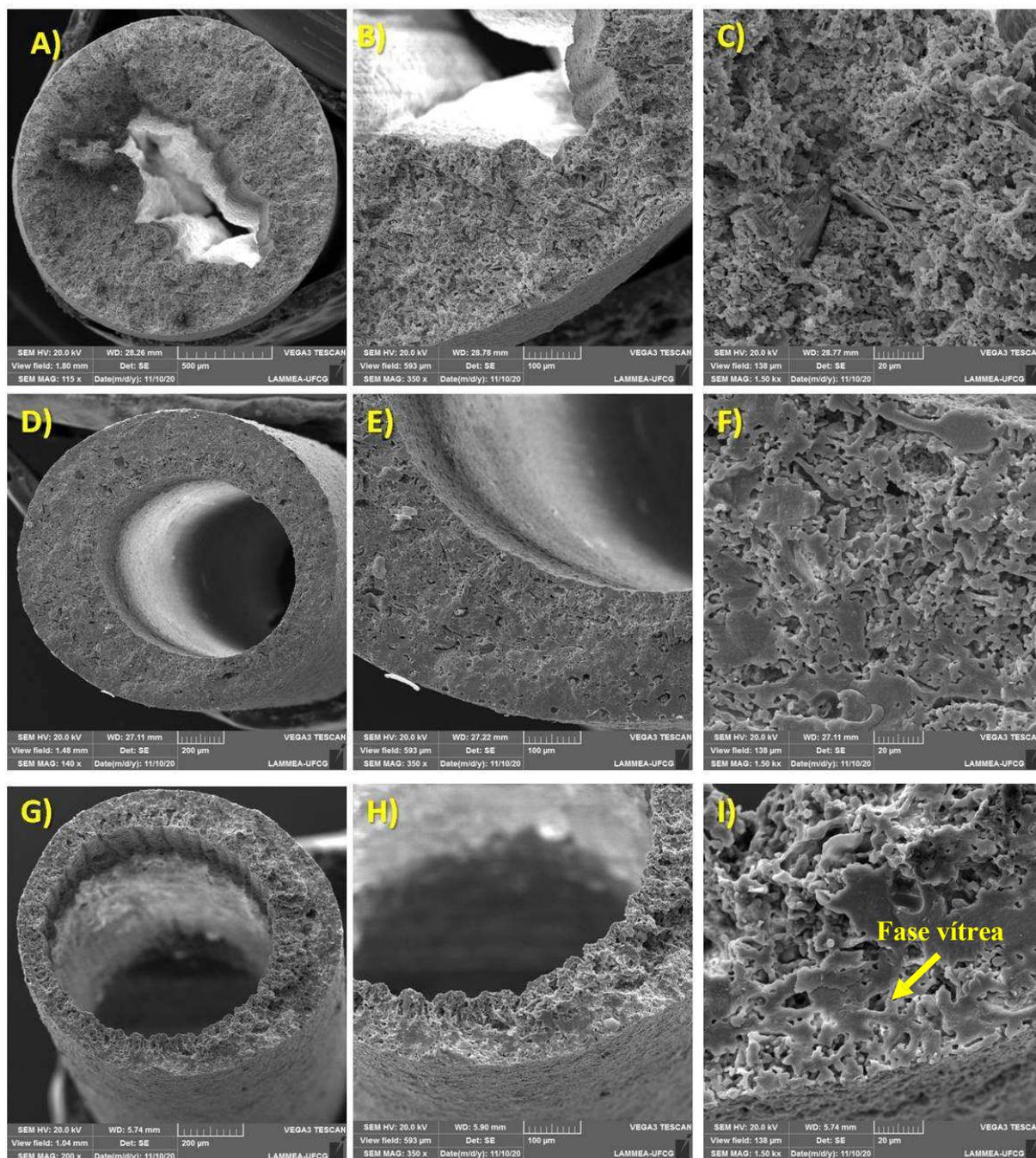


Figura 29 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 40% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

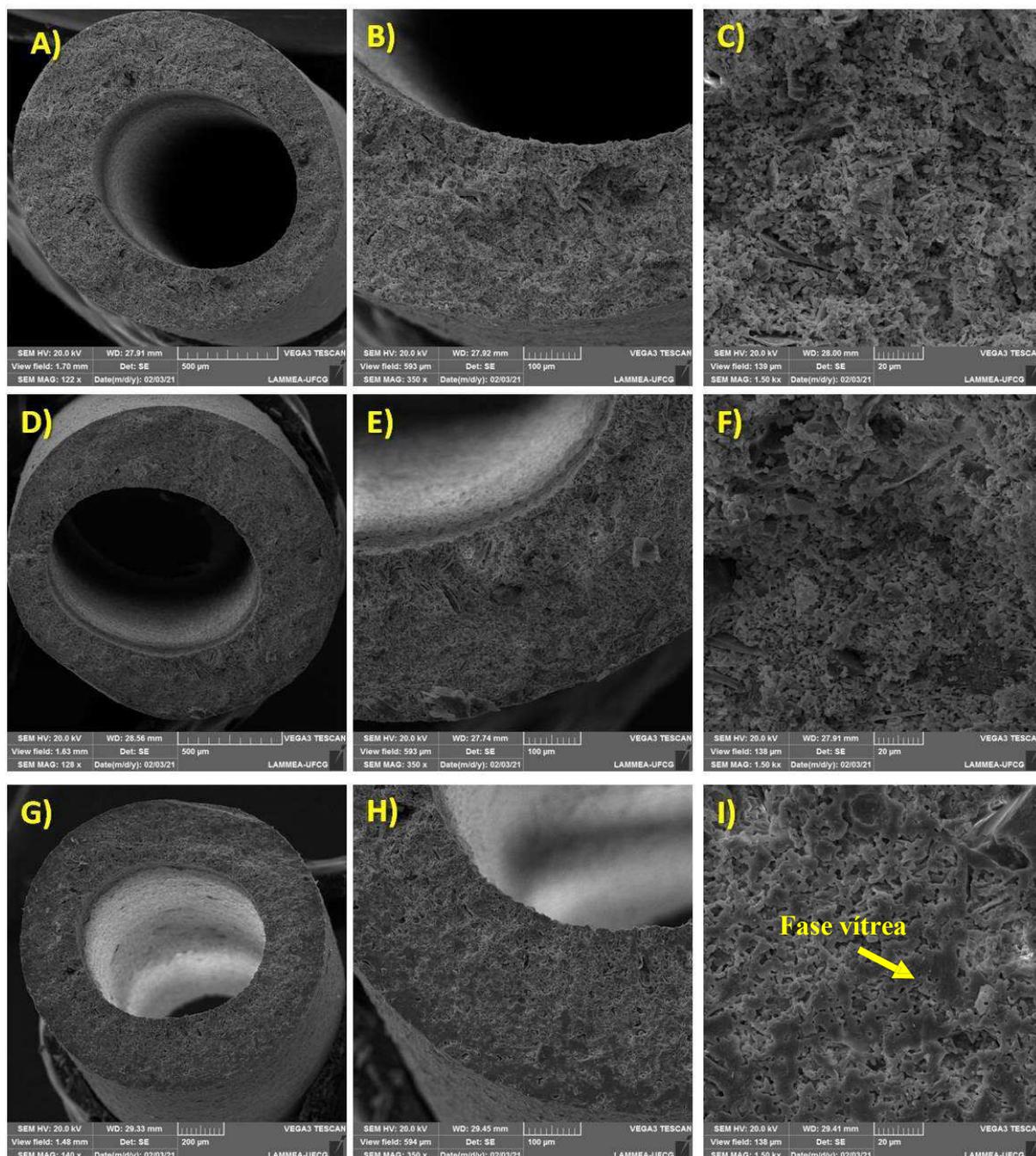


Figura 30 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 50% de caulim com temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

Pode-se observar (Tabela 13) que as membranas de caulim apresentaram o mesmo comportamento em relação às de alumina, uma relação inversamente proporcional do teor de sólidos e da temperatura de sinterização em relação ao diâmetro médio (interno e externo) das membranas. A diferença foi que as

membranas de caulim apresentaram maior retração, e, portanto, menor diâmetro externo.

Tabela 13 - Variação do diâmetro das membranas de caulim sintetizadas.

Membrana	Diâmetro externo (mm)	Diâmetro interno (mm)
30% C - 1300°C	1,62 ± 0,16	1,27 ± 0,12
30% C - 1400°C	1,67 ± 0,15	1,31 ± 0,11
30% C - 1500°C	1,57 ± 0,15	1,29 ± 0,10
40% C - 1300°C	1,74 ± 0,26	1,01 ± 0,32
40% C - 1400°C	1,57 ± 0,14	1,21 ± 0,13
40% C - 1500°C	1,42 ± 0,13	1,24 ± 0,11
50% C - 1300°C	1,66 ± 0,15	1,22 ± 0,10
50% C - 1400°C	1,74 ± 0,16	1,34 ± 0,12
50% C - 1500°C	1,76 ± 0,17	1,37 ± 0,14

### 4.2.3 Porosidade aparente

#### 4.2.3.1 Porosidade aparente das membranas de alumina

A Figura 31 apresenta a porosidade aparente das membranas de alumina sinterizadas em diferentes temperaturas.

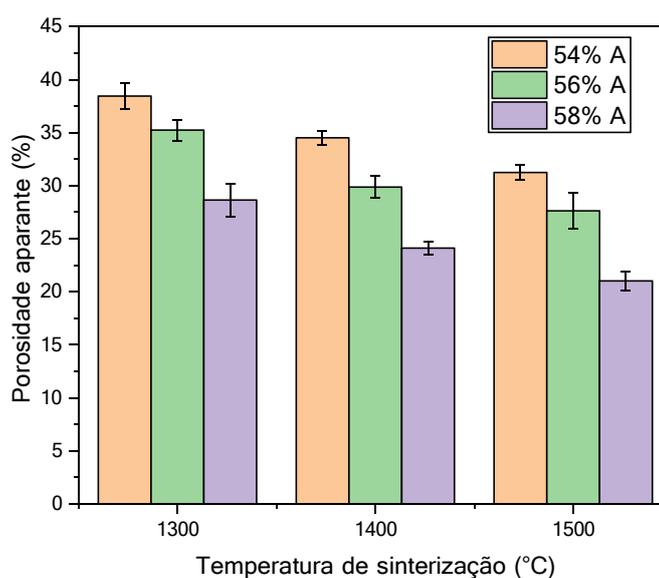


Figura 31 - Porosidade aparente das membranas de alumina.

A temperatura de sinterização afetou a porosidade das membranas de alumina (Figura 31). À medida que a temperatura de sinterização aumentou, as partículas de alumina se aproximaram reduzindo a porosidade. Este efeito está relacionado ao aumento do contato entre as partículas, formando uma estrutura mais densificada (Vasanth *et al.*, 2011). A porosidade das membranas cerâmicas de alumina variou entre 22 e 37%. As partículas de alumina na seção transversal agregaram e tornaram-se cada vez mais próximas com o aumento da temperatura de sinterização. O aumento do teor de alumina também provocou uma redução na porosidade, provavelmente pelo melhor empacotamento das partículas, associado ao maior teor de polímeros, que deixará maior quantidade de vazios após a queima.

Deve-se mencionar que existem valores de porosidade acima de 30%. Honda *et al.* (2016) afirmaram que, para minimizar a queda de pressão, as membranas cerâmicas porosas devem ter uma porosidade relativamente maior, acima de 30%. Portanto, pode-se concluir que existe porosidade suficiente para que as membranas cerâmicas obtidas neste estudo sejam aplicadas nos processos de separação.

#### 4.2.3.2 Porosidade aparente das membranas de caulim

A Figura 32 apresenta a porosidade aparente das membranas de caulim sinterizadas em diferentes temperaturas.

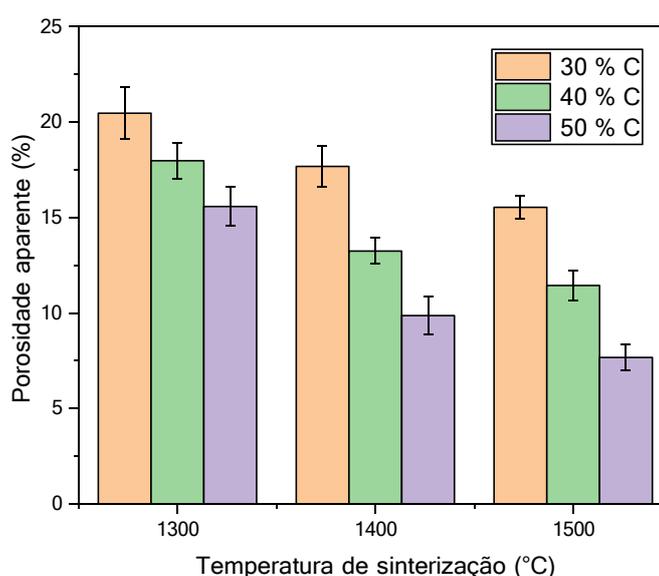


Figura 32 - Porosidade aparente das membranas de caulim.

De acordo com a Figura 32 a porosidade das membranas de caulim também diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização, isto ocorre porque o aumento da temperatura provoca a redução na viscosidade da fase líquida, pelo qual o fluxo viscoso é acelerado e, conseqüentemente, ocorre o preenchimento de alguns poros (Chaves *et al.*, 2013). O aumento do teor de caulim também reduziu a porosidade. A maior porosidade foi de 21,9% para a membrana 30%C a 1300 °C e esse valor reduz para 18,3% e 16,1% em 1400 e 1500 °C, respectivamente. Esse comportamento está relacionado à densificação, como mostrado nas imagens de MEV e pela fase vítrea formada. Na temperatura de sinterização de 1500 °C os vazios em forma de dedo foram ausentes, indicando a densificação (Hubadillah *et al.*, 2020).

#### 4.2.4 Resistência mecânica

##### 4.2.4.1 Resistência mecânica das membranas de fibra oca de alumina

A Figura 33 exhibe o comportamento mecânico da membrana contendo 54%, 56% e 58% de alumina em diferentes temperaturas de sinterização (1300 °C, 1400 °C e 1500 °C).

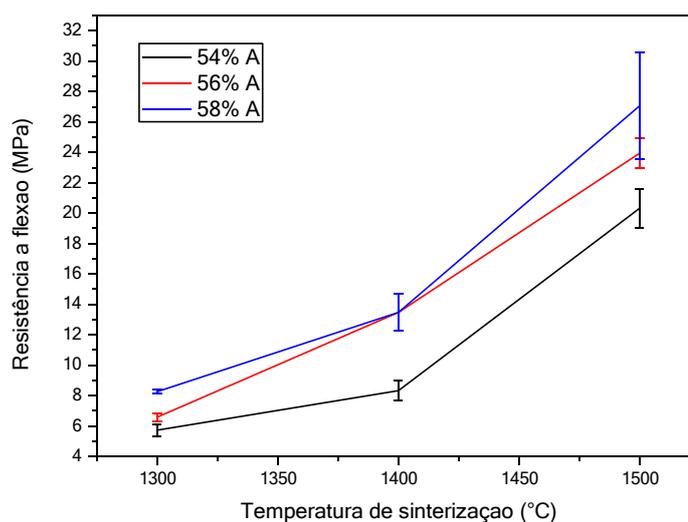


Figura 33 - Resistência mecânica das membranas de alumina em três diferentes temperaturas de sinterização.

No geral, as propriedades mecânicas dos materiais sinterizados são influenciadas pela porosidade e características microestruturais (Santana *et al.*, 2014). Quando as membranas porosas são submetidas a ensaios mecânicos, sistema de microfissuras de várias orientações pode se espalhar e tornar a amostra enfraquecida, causando eventual rompimento.

A temperatura de sinterização e a quantidade de alumina afetaram as propriedades mecânicas das membranas cerâmicas de alumina (Figura 33). Pode-se observar que com 54% de alumina a resistência à flexão aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, de  $5,73 \pm 0,38$  MPa para  $8,32 \pm 0,65$  MPa a 1300 e 1400 °C, respectivamente, e para  $20,32 \pm 1,29$  MPa para temperatura de 1500 °C. Comportamento semelhante foi observado para as membranas com 56 e 58% de alumina.

Os aumentos na resistência à flexão podem ser explicados pela formação do pescoço e aumento da densificação, bem como, associado à redução da porosidade, pois, à medida que a temperatura de sinterização aumentou, as partículas de alumina foram empacotadas mais densamente. Estes resultados corroboram com as micrografias das membranas em estudo e com os valores de porosidade aparente.

Os resultados mostraram que a resistência mecânica subiu de 5,73 MPa para 6,57 MPa quando o teor de alumina aumentou de 54% para 56%. E para 8,26 MPa quando o teor foi de 58%, na temperatura de 1300 °C. Com base nos resultados discutidos anteriormente, a membrana de fibra oca preparada usando 58% de alumina apresentou a melhor resistência mecânica de aproximadamente 27 MPa na temperatura de 1500 °C. O aumento da resistência mecânica pode ser explicado, também, pela diminuição da porosidade. Uma vez que os poros atuam como concentradores de tensão e, facilitam o início das trincas e com isso uma possível fratura (Abdullah *et al.*, 2016).

#### **4.2.4.2 Resistência mecânica das membranas de fibra oca de caulim**

A Figura 34 exhibe o comportamento mecânico da membrana contendo 30%, 40% e 50% de caulim em diferentes temperaturas de sinterização (1300 °C, 1400 °C e 1500 °C).

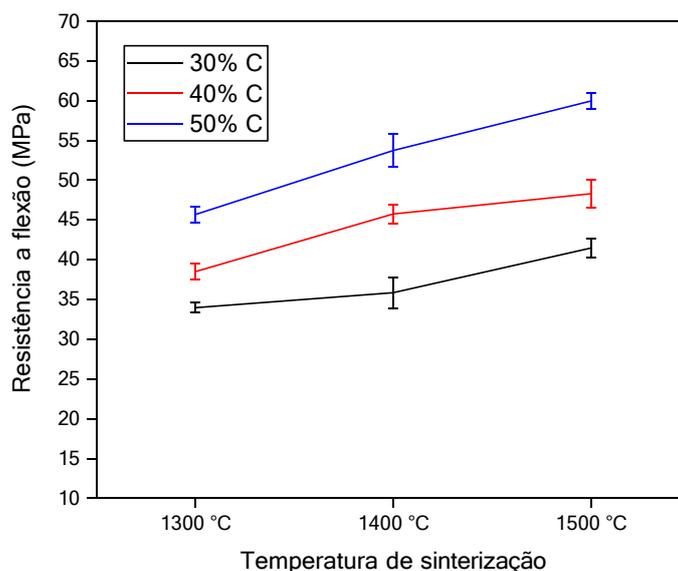


Figura 34 - Resistência mecânica das membranas de caulim em diferentes temperaturas de sinterização.

Um aumento significativo na resistência mecânica foi observado para todas as membranas de caulim preparadas em diferentes temperaturas de sinterização em relação às de alumina (Figura 33). A formação de mulita, combinado com o quartzo, CaO, Na<sub>2</sub>O e MgO, presente no caulim, contribuiu para o aumento da resistência mecânica, atuando como um “esqueleto” durante a formação da fase líquida. A resistência aumentou com o aumento da temperatura de sinterização de 1300 a 1500 °C e com o teor de caulim. Um aumento de cerca de 35% na resistência mecânica foi observado para as membranas de caulim sinterizadas a 1500 °C e com teor de 50%. Este aumento está relacionado com a fase mulita que foi formada nessa faixa de temperatura, onde o maior valor de resistência à flexão de 60 MPa foi obtido para 50% de caulim sinterizado à 1500 °C. Segundo Prado *et al.* (2008), a mulita favorece um aumento na resistência mecânica, pois desempenha um papel estruturante em corpos cerâmicos. Este comportamento está de acordo com estudos relatados na literatura (Hubadillah *et al.*, 2018b).

Com o aumento do teor de caulim na dispersão, ocorreu mudança na morfologia das membranas, onde a estrutura simétrica sem espaços em forma de dedo melhorou a integridade da membrana (Hubadillah *et al.*, 2020). Para aplicações de separação, uma membrana de fibra oca com maior resistência mecânica possui

melhor capacidade de autossuporte e melhor desempenho de retrolavagem (Hubadillah *et al.*, 2019; Zuo *et al.*, 2017).

### 4.3 Caracterizações das membranas compostas de alumina/caulim

A partir das propriedades das membranas de alumina estudadas foi definida a membrana contendo 56% de alumina como base para a produção das membranas compostas, por apresentarem resistência mecânica mais adequada e teor de sólidos intermediário. Foi mantido fixo o teor de 56% de alumina e foram adicionados 10, 20, 30, 40 e 50% de caulim. As membranas compostas foram caracterizadas por DRX, MEV, porosidade aparente e resistência mecânica.

#### 4.3.1 Difração de raios X

As Figuras 35-37 ilustram as curvas de difração de raios-X das membranas de fibra oca compostas contendo 56% A - 10% C, 56% A - 30% C e 56% A - 50% C sinterizada nas temperaturas de 1300, 1400 e 1500 °C. Não foram analisadas as composições com 20 e 40% já que não foram observadas diferenças significativas entre as curvas em estudo.

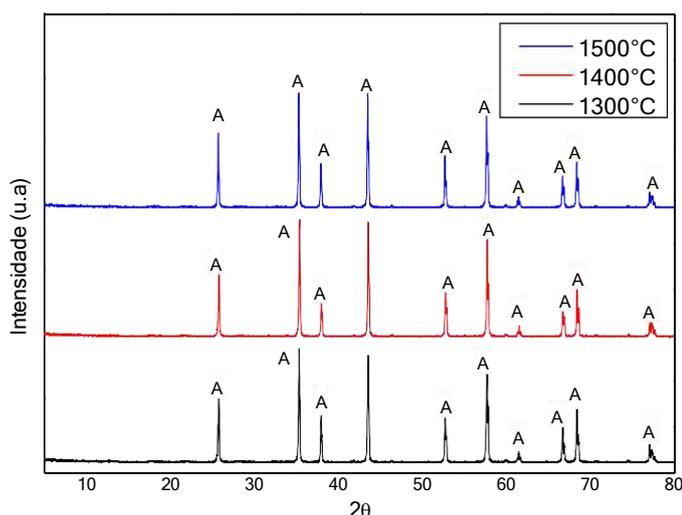


Figura 35 - Espectros de difração de raios X das membranas compostas com 56% de alumina-10% de caulim nas diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C.

Baseado na curva de difração de raios X (Figura 35) verifica-se que as membranas analisadas apresentam composição homogênea, constituídas de  $\alpha$ -alumina (JCPDS 10-0173) para todas as temperaturas em estudo. A adição de 10% de caulim não foi suficiente para o surgimento de novas fases, talvez devido ao seu baixo teor, não permitindo serem detectados pela DRX.

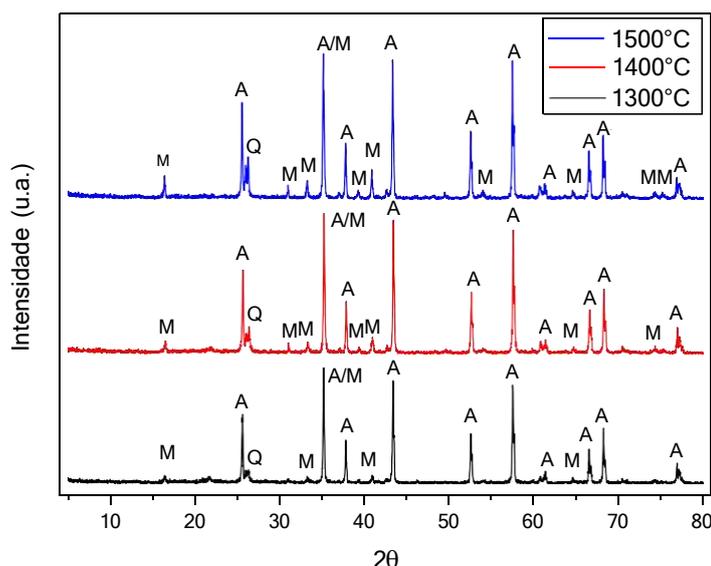


Figura 36 - Espectros de difração de raios X das membranas compostas com 56% de alumina-30% de caulim nas diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C.

A adição de 30% de caulim (Figura 36) provocou o surgimento de novas fases: mulita, quartzo e  $\alpha$ -alumina, caracterizadas pelas cartas JCPDS 79-1276, JCPDS 46-1045 e JCPDS 10-0173, respectivamente. A caulinita, proveniente dos 30% de caulim, favoreceu a formação de mulita com o aumento da temperatura de sinterização. Neste caso a formação de mulita se dá por decomposição térmica, através da liberação de sílica que reage com a alumina nas temperaturas acima de 1000 °C (Magliano *et al.*, 2010). De fato, o excesso de sílica presente na composição forma uma fase líquida, que promove o contato com as partículas de alumina e, assim, aumenta a reatividade. Como resultado, estruturas altamente cristalinas compostas de mulita junto com alfa alumina são formadas. É possível observar que com o aumento da temperatura maior quantidade de mulita é formada, isto pode ser explicado pelo fato de que durante a sinterização o aumento da temperatura

favoreceu o surgimento da fase líquida rica em sílica, contribuindo para o mecanismo de crescimento de mulita (Medeiros *et al.*, 2016; Sainz *et al.*, 2000).

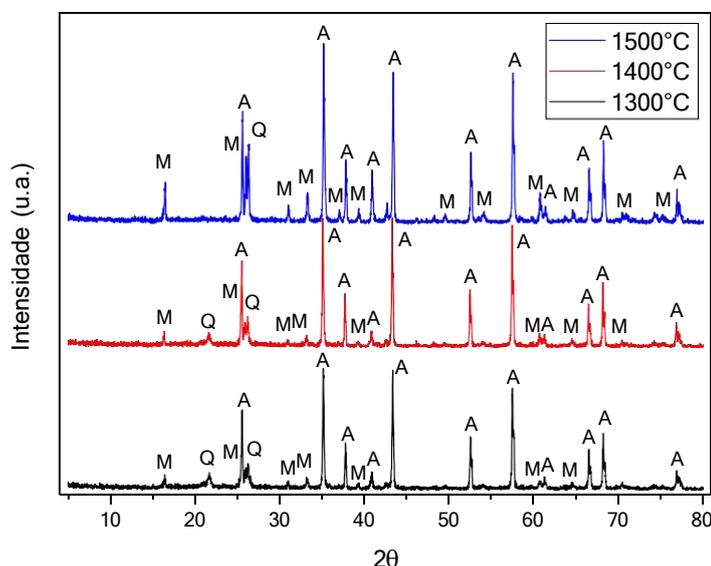


Figura 37 - Espectros de difração de raios X das membranas compostas com 56% de alumina-50% de caulim nas diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C.

De acordo com a Figura 37, à medida que o teor de caulim aumentou nas amostras, foi possível observar o aumento na intensidade das fases já existentes e o aparecimento de novas fases provenientes do caulim, principalmente nas altas temperaturas (>1400°C).

Em resumo, o mecanismo de crescimento de mulita ocorreu provavelmente através do aumento da fase líquida rica em sílica, favorecida pelo aumento da temperatura e pela presença de impurezas que contribuem para reduzir a temperatura de formação dessa fase líquida durante a sinterização. Isto promove um aumento na taxa de dissolução de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na fase líquida, onde íons  $\text{Al}^{3+}$  reagem em maiores proporções com íons de Si da fase amorfa rica em sílica ( $\text{SiO}_2$ ), formadas durante a decomposição da caulinita, favorecendo assim uma maior formação de mulita secundária (Chen *et al.*, 2008; Sarkar *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2004).

### 4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 38-42 ilustram as micrografias das membranas de fibra oca contendo 56% A - 10% C a 56% A - 50% C, respectivamente, obtidas nos aumentos 30x, 120x e 1500x para as todas as temperaturas de sinterização em estudo.

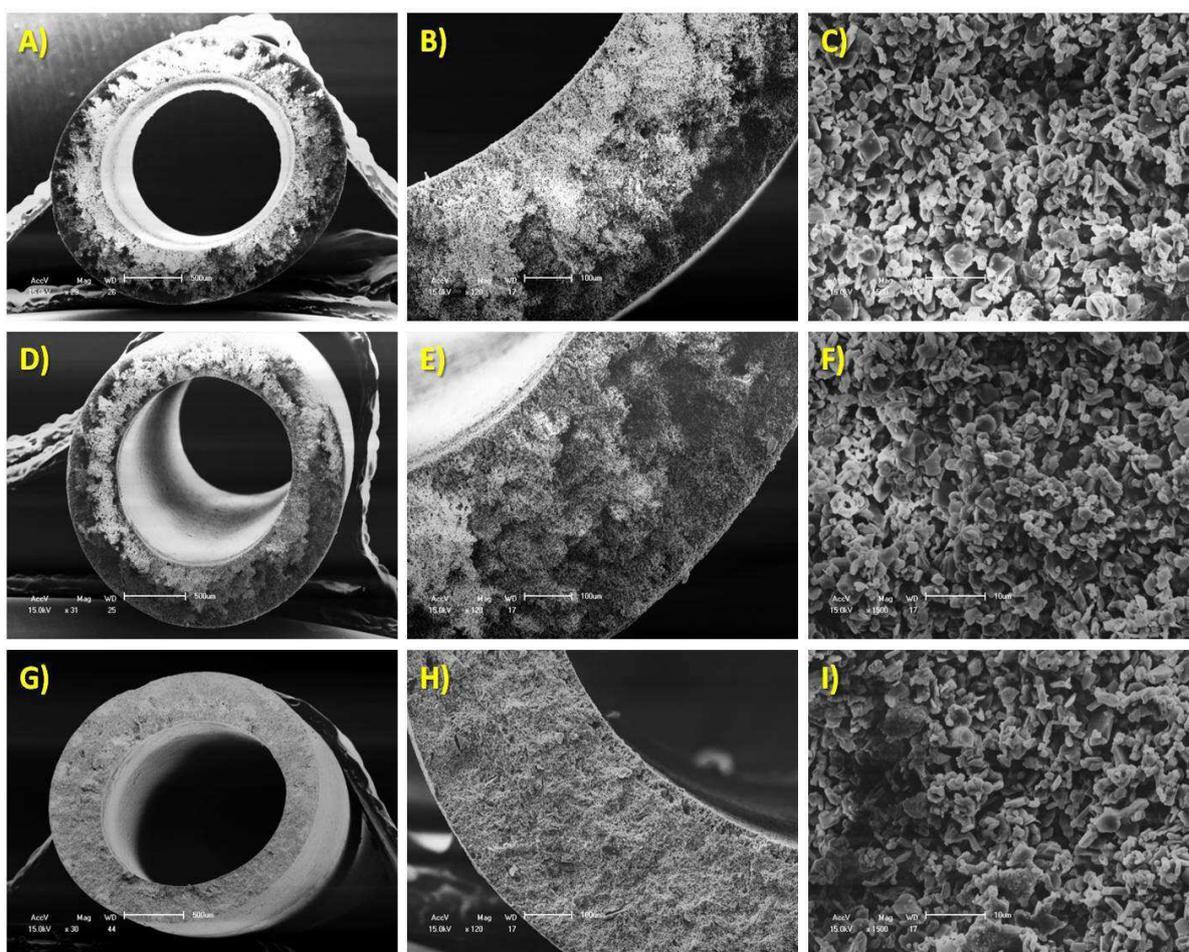


Figura 38 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-10% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

A adição de 10% de caulim não provocou alterações significativas na morfologia das membranas cerâmicas de fibra oca quando se comparada com as de alumina. Mantendo uma estrutura porosa, característica de uma sinterização em fase sólida, semelhante à esponja na parede interna e na parede externa, a diferença se dá basicamente pela ausência de *fingers*. Comportamento semelhante foi observado tanto para o aumento da temperatura de sinterização como para o teor de caulim, provocando uma maior densificação da estrutura.

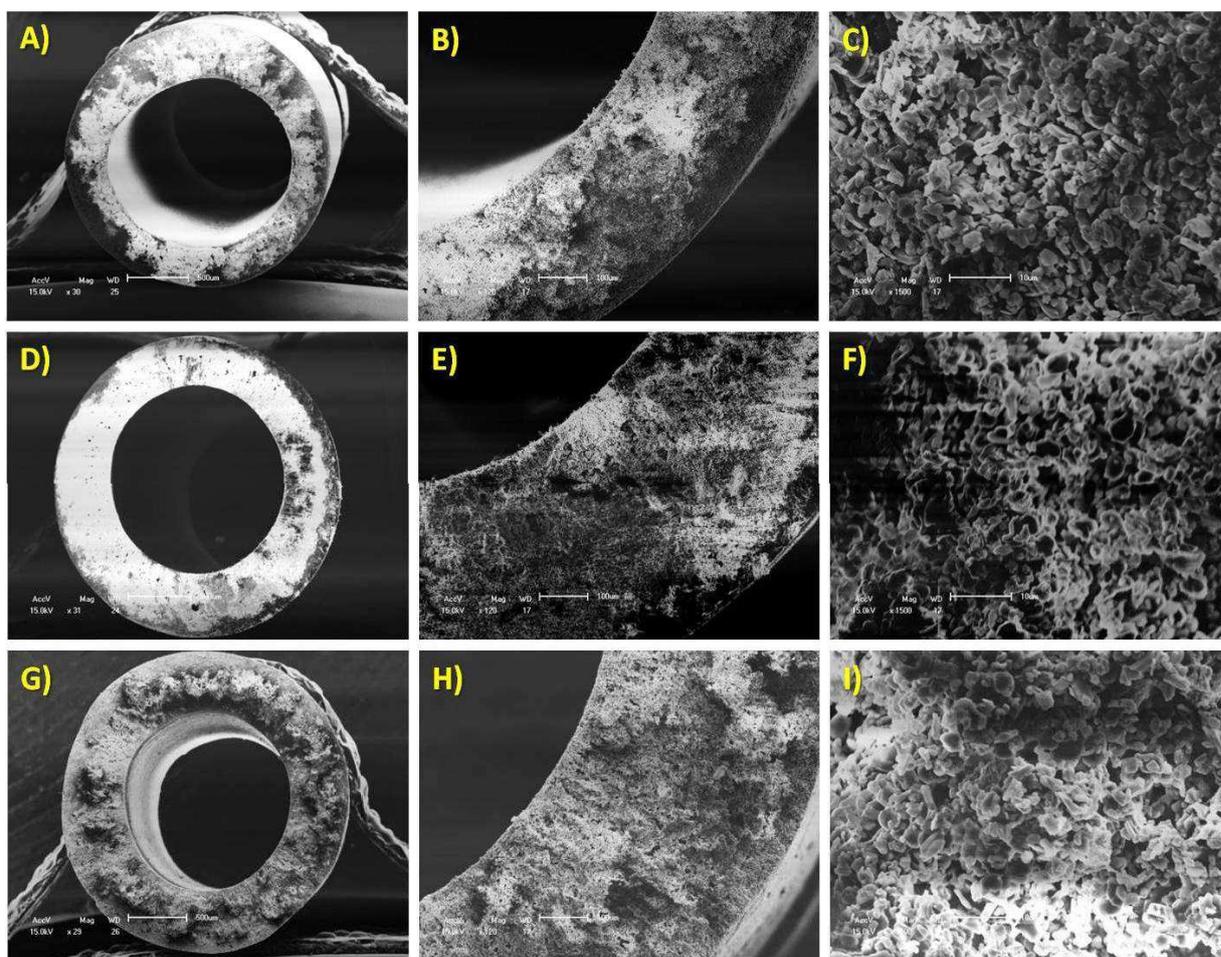


Figura 39 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-20% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

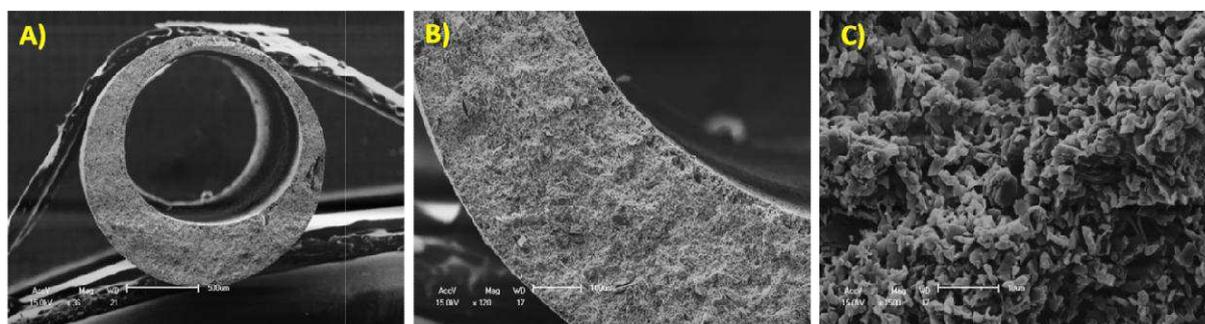


Figura 40 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-30% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C).

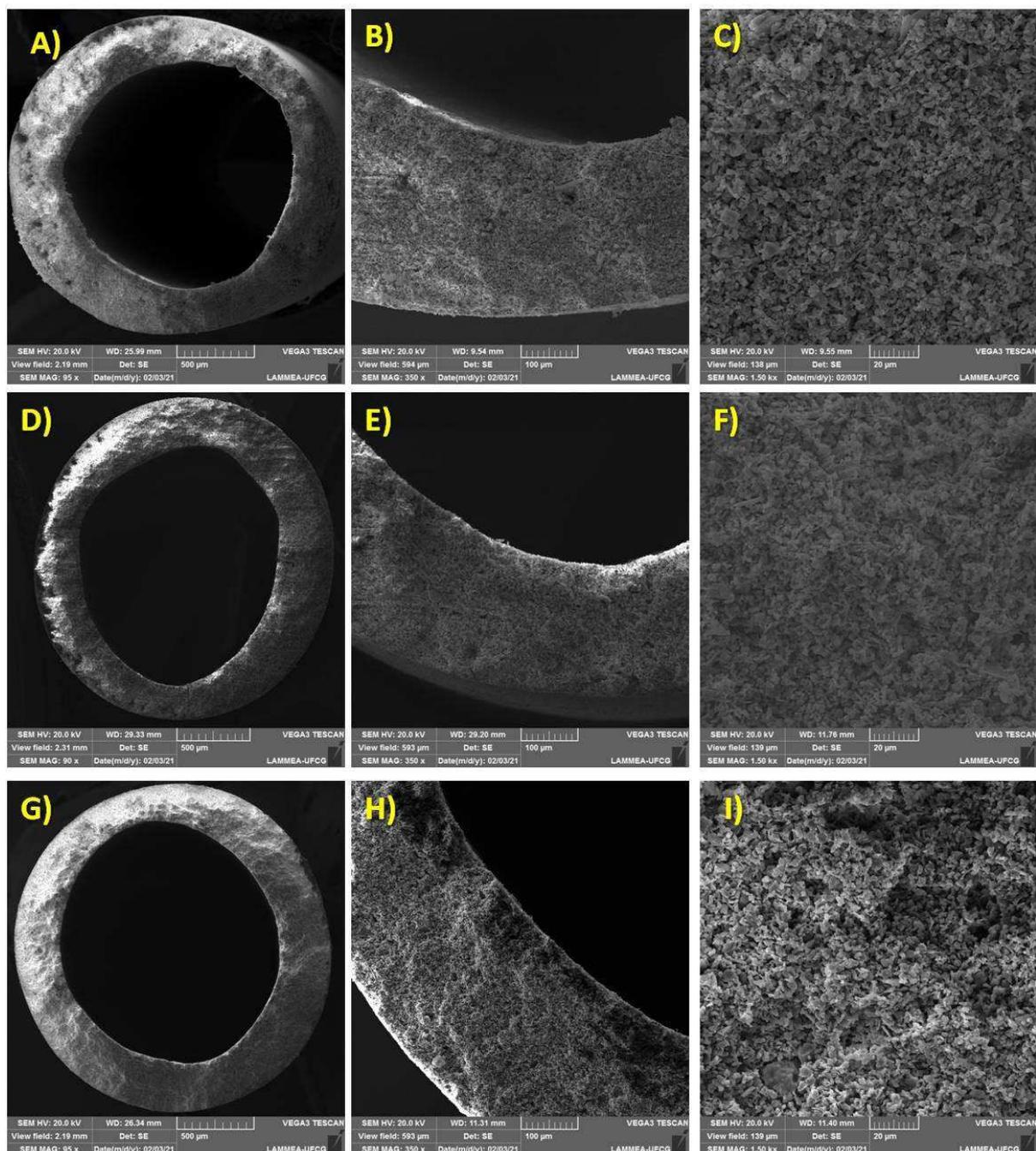


Figura 41 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-40% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

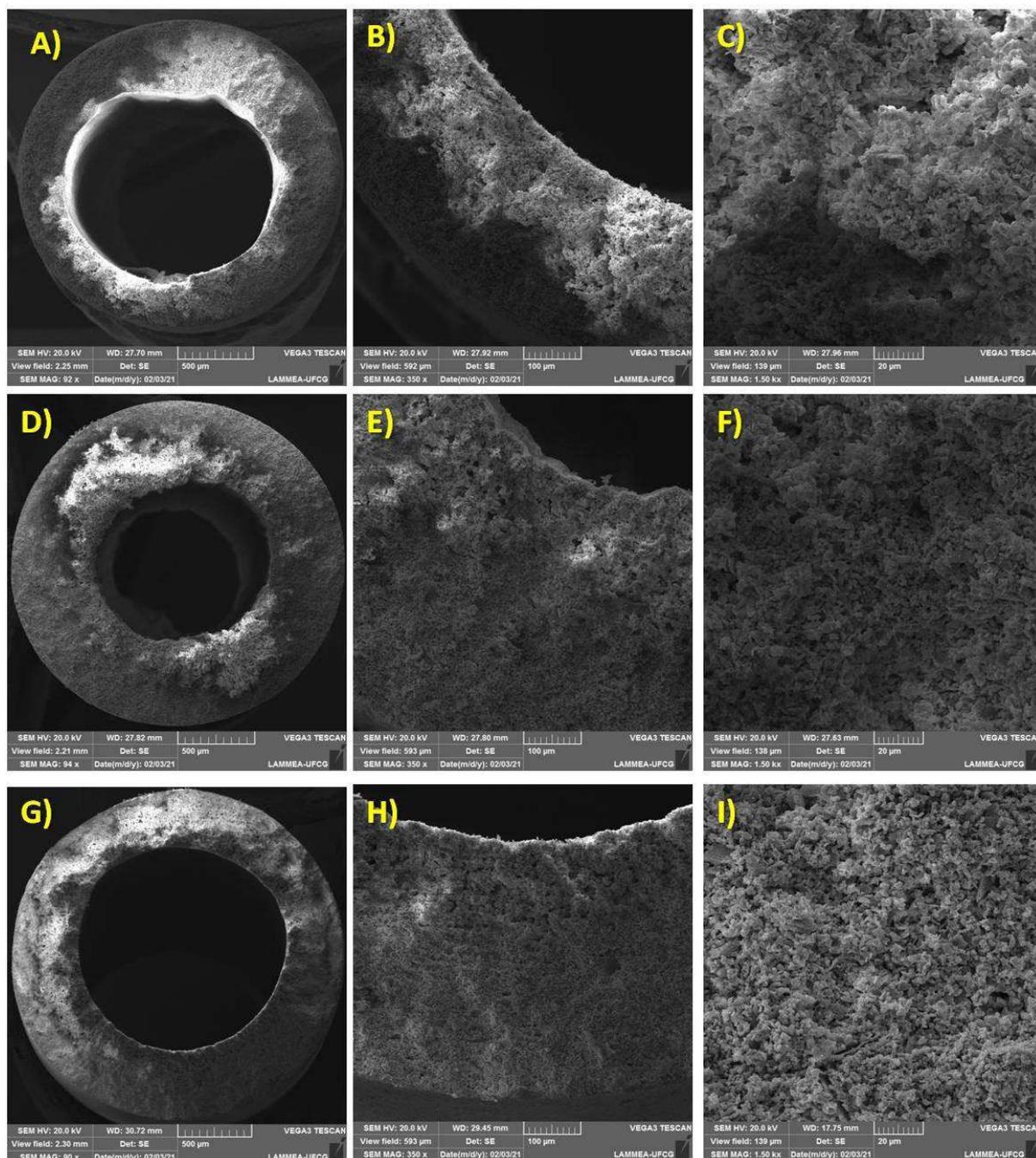


Figura 42 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das membranas de fibra oca contendo 56% de alumina-50% de caulim com diferentes temperaturas de sinterização: 1300 °C (A, B e C), 1400 °C (D, E e F) e 1500 °C (G, H e I).

A Tabela 14 apresenta a influência da adição de caulim nos diâmetros interno e externo das fibras ocas. Percebe-se, de maneira geral, que com o aumento do teor de caulim maior foi o diâmetro externo das membranas compostas, estas apresentaram maior diâmetro, principalmente os diâmetros externos, entre as membranas estudadas, devido ao aumento do teor de sólidos. Este comportamento

é semelhante ao das membranas simples, com relação ao teor de sólidos e da temperatura de sinterização.

Tabela 14 - Variação do diâmetro das membranas de alumina/caulim sintetizadas.

<b>Membrana</b>	<b>Diâmetro externo (mm)</b>	<b>Diâmetro interno (mm)</b>
56%A-10% C - 1300°C	2,42 ± 0,16	1,69 ± 0,12
56%A-10% C - 1400°C	2,41 ± 0,14	1,68 ± 0,13
56%A-10% C - 1500°C	2,35 ± 0,15	1,71 ± 0,17
56%A-20% C - 1300°C	2,51 ± 0,11	1,56 ± 0,15
56%A-20% C - 1400°C	2,39 ± 0,09	1,58 ± 0,16
56%A-20% C - 1500°C	2,35 ± 0,12	1,57 ± 0,10
56%A-30% C - 1300°C	2,48 ± 0,19	1,64 ± 0,11
56%A-30% C - 1400°C	2,47 ± 0,17	1,74 ± 0,14
56%A-30% C - 1500°C	2,45 ± 0,11	1,57 ± 0,12
56%A-40% C - 1300°C	2,58 ± 0,12	1,69 ± 0,19
56%A-40% C - 1400°C	2,49 ± 0,15	1,49 ± 0,13
56%A-40% C - 1500°C	2,47 ± 0,10	1,51 ± 0,08
56%A-50% C - 1300°C	2,61 ± 0,12	1,50 ± 0,16
56%A-50% C - 1400°C	2,58 ± 0,08	1,49 ± 0,14
56%A-50% C - 1500°C	2,57 ± 0,11	1,51 ± 0,11

#### 4.3.3 Porosidade aparente

A Figura 43 ilustra a porosidade aparente das membranas de fibra oca compostas contendo 56% de alumina e a variação de 10%-50% de caulim sinterizada nas temperaturas de 1300, 1400 e 1500 °C.

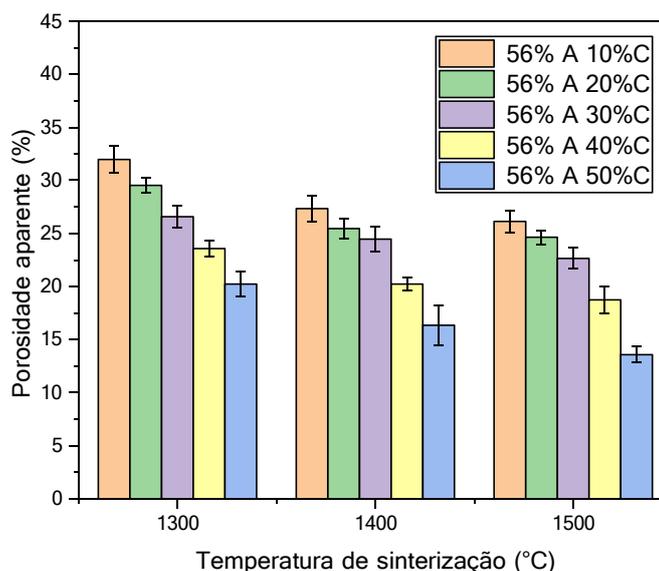


Figura 43 - Porosidade aparente das membranas compostas de alumina/caulim.

Através da Figura 43 observa-se que o aumento da temperatura na etapa de sinterização, assim como o aumento do teor de sólidos, provocou diminuição da porosidade. Quando o teor de caulim estava acima de 30% em peso, a porosidade alcançada foi mais afetada pelas temperaturas de sinterização. Aumentando o teor de caulim ocorre um aumento do teor total de sílica, que forma uma fase líquida e preenche parte dos poros, alterando a porosidade total. Portanto, a redução da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização, poderá implicar em um aumento da resistência mecânica das membranas (Sarkar *et al.*, 2012).

Quando se compara os valores de porosidade aparente das membranas simples e compostas, é possível observar que a porosidade das membranas compostas foi maior que as membranas de caulim, e no geral, menor do que as de alumina. Fato que deve estar associado às fases formadas, teor de sólidos e a morfologia de cada membrana em estudo.

#### 4.3.4 Resistência mecânica

A Figura 44 exibe o comportamento mecânico das membranas compostas formadas por 56% de alumina e a variação de 10%-50% de caulim, em diferentes temperaturas de sinterização (1300 °C, 1400 °C e 1500 °C).

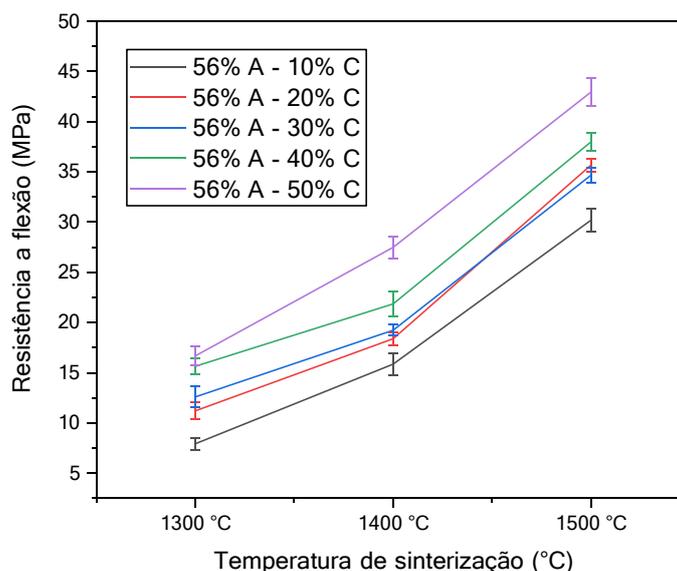


Figura 44 - Resistência mecânica das membranas compostas em três diferentes temperaturas de sinterização.

Comportamento semelhante ao das membranas simples foi observado para as membranas compostas por meio da Figura 44. A resistência mecânica aumentou gradualmente com aumento da temperatura de sinterização e com a adição do caulim no preparo das membranas. De 1300 °C a 1400 °C, a resistência à flexão aumentou de  $7,92 \pm 0,81$  MPa para  $15,85 \pm 3,59$  MPa e, à medida que a temperatura de sinterização aumentou para 1500 °C atingiu o valor de 30,19 MPa para as membranas com teor de 10% de caulim e chegou ao valor de 42,9 MPa com a adição de 50% em peso do caulim na temperatura de 1500 °C.

Para os teores de 10 e 20% de caulim a resistência à flexão melhora consideravelmente quando a temperatura de sinterização aumenta para 1500 °C, isto pode ser atribuído à elevada densificação. Em comparação as membranas de alumina, as fibras ocas de alumina/caulim apresentaram resistências mecânicas superiores com temperaturas de sinterização inferiores. Segundo Li *et al.* (2016) temperaturas superiores a 1400-1500 °C são necessários se a alumina pura for usada para obtenção das membranas de fibra oca. A presença do caulim e de impurezas na massa cerâmica, como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , têm uma forte influência nas propriedades de sinterabilidade da fibra oca composta. Durante o processo de sinterização, essas impurezas favoreceram a ponte entre os grãos e a densificação

da membrana e, portanto, agindo como auxiliar de sinterização, o que torna o caulim uma matéria-prima promissora para produção de membrana cerâmica de baixo custo (Li *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016). O mecanismo de formação de fase líquida e a dissolução de impurezas durante a fabricação de fibra oca é proposto na Figura 45 (Aziz *et al.*, 2019).

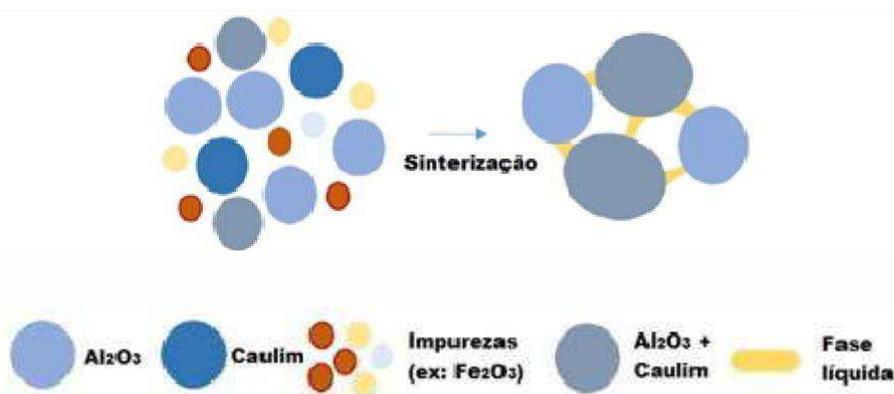


Figura 45 - Ilustração do processamento durante a sinterização dos grãos de alumina/caulim para a produção de membranas de fibra oca compostas (Adaptado de Aziz *et al.*, 2019).

Comparando as propriedades das membranas com teores de caulim acima de 30% de caulim com as membranas de alumina, é possível observar uma maior resistência mecânica para as primeiras e que está associada à formação de mulita. Assim, resistências mecânicas comparáveis ou mais altas foram obtidas para as membranas de alumina-caulim a temperaturas de sinterização mais baixas do que para as membranas de alumina.

Essas observações estão de acordo com a difração de raios-X das diferentes amostras, uma vez que o aumento do teor de caulim favorece a formação de mulita, que tem por efeito direto uma consolidação importante do material a alta temperatura e, portanto, conferindo ao suporte maior resistência à ruptura (Sarkar *et al.*, 2012). Quando a temperatura de sinterização foi acima de 1400 °C, a resistência mecânica das amostras aumentou consideravelmente para todas as composições. Isso pode ser atribuído à formação e crescimento da mulita em forma de agulha e redução de fase vítrea (Chen *et al.*, 2000b; Chen *et al.*, 2018).

É possível observar que as membranas de alumina/caulim obtiveram resistência inferior as das membranas de caulim, o que está relacionado à maior

densificação e formação de fase líquida durante a sinterização das membranas de caulim e, conseqüentemente, um aumento na resistência à flexão. Esse comportamento corrobora com os dados de porosidade e microscopia eletrônica.

#### 4.4 Tratamento de efluentes

##### 4.4.1 Análise de fluxo permeado com água destilada

A Figura 46 indica o mecanismo de fluxo de água pura através de uma membrana cerâmica porosa.

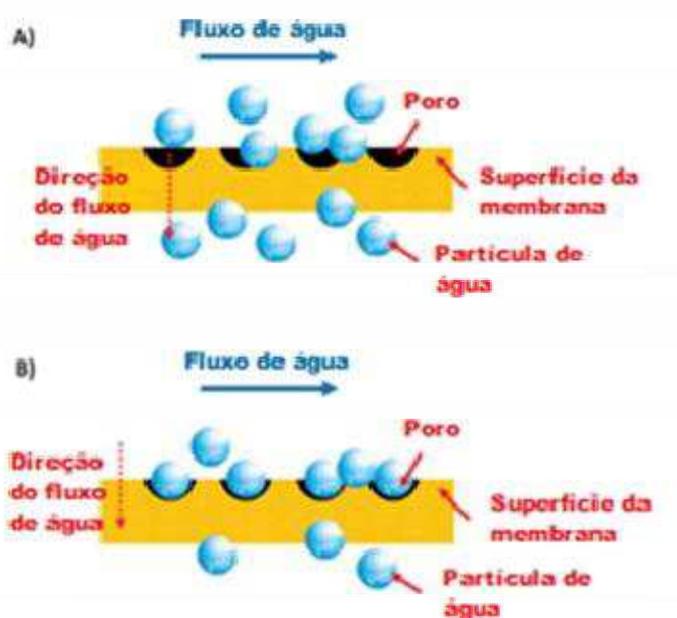


Figura 46 - Mecanismo de fluxo de água pura através de membrana cerâmica porosa (Hubadillah *al.*, 2018a).

A Figura 46A representa o sentido do fluxo de água em  $t = 0$  min. Como pode ser visto, as partículas de água passam facilmente através dos poros da membrana. Após algum tempo, os poros foram preenchidos com água pela formação de monocamada formada por moléculas de água de adsorção. O surgimento dessa lâmina de água na superfície que atua como uma barreira ao fluxo junto ao tempo necessário para que as amostras sejam hidratadas formam esse decréscimo nas curvas referentes aos fluxos, até que o fluxo de água através da membrana comece a ficar estável (Figura 46B) (Hubadillah *et al.*, 2018a). Esse

resultado foi observado para a maioria dos estudos relatados na literatura (Hebbar *et al.*, 2014; Mansourizadeh e Aazd, 2014; Asaadi e *White*, 1992).

As Figuras 47-49 ilustram o fluxo permeado com água destilada pela membrana de alumina, caulim e composta (alumina/caulim), respectivamente. Os testes de medida de fluxo mássico de água foram realizados com as pressões de transmembrana de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.

De maneira geral, a permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca das membranas (Mulder, 1995), decorrente da técnica utilizada na preparação das mesmas (inversão de fases) e da sua composição. Após a estabilização do fluxo, neste ponto diz-se que o sistema atingiu o "estado estável", onde o fluxo de água destilada é tomado como referência para membrana.

O comportamento do fluxo de permeado, para todas as membranas em estudo, no início do ensaio apresentou-se elevado, decrescendo ao longo do período de ensaio. Esta diminuição pode ser atribuída, segundo Silva (2015), à hidratação das membranas com a água utilizada no ensaio, conforme os gráficos de fluxo em análise.

A Figura 47 ilustra o fluxo permeado com água destilada das membranas de alumina.

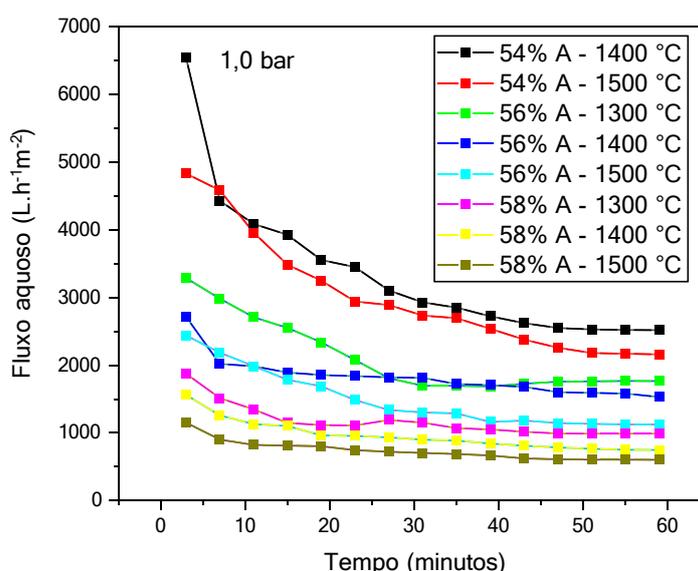


Figura 47 - Fluxo permeado com água destilada pelas membranas de alumina na pressão de transmembrana de 1,0 bar.

Para as membranas de alumina (Figura 47) o fluxo de permeado de água tornou-se constante a partir dos 35 minutos de ensaio. Comparando as curvas percebe-se que o maior fluxo estabilizado foi alcançado com a membrana 54%A-1300 °C no valor de 2687,01 L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>. Mesmo comportamento de decaimento do fluxo em função do tempo foi observado para as outras pressões em estudo. A Tabela 15 apresenta os valores do fluxo estabilizado para todas as composições. Esses resultados mostram que as membranas produzidas na presente pesquisa apresentam altos valores de fluxo permeado, devido à morfologia obtida na produção da mesma, em relação a outros tipos de membranas cerâmicas encontradas na literatura (Silva, 2015). Além disso, esses resultados de fluxo corroboram com os dados obtidos pelas imagens de MEV, com estruturas do tipo *fingers*, e porosidade, com maiores valores para as membranas de alumina.

Tabela 15 - Fluxo aquoso estável (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>) das membranas de alumina com água destilada nas pressões de transmembrana de 0,5; 1,0 e 1,5 bar e permeabilidade.

<b>Membranas</b>	<b>0,5 bar (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>1,0 bar (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>1,5 bar (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Permeabilidade (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>.bar)</b>
54% A - 1300 °C	2048,30	2502,99	2687,01	1759,02
54% A - 1400 °C	2014,47	2517,36	2654,21	1755,60
54% A - 1500 °C	1854,65	2158,27	2254,33	1689,46
56% A - 1300 °C	1532,02	1764,64	1987,22	1306,10
56% A - 1400 °C	1254,85	1528,87	1701,89	1048,22
56% A - 1500 °C	1002,41	1123,35	1301,74	843,17
58% A - 1300 °C	845,31	987,97	998,20	790,94
58% A - 1400 °C	698,56	747,02	798,11	648,35
58% A - 1500 °C	501,96	601,98	687,63	411,52

A Figura 48 ilustra o fluxo com água das membranas de caulim na pressão de transmembrana de 1,0 bar.

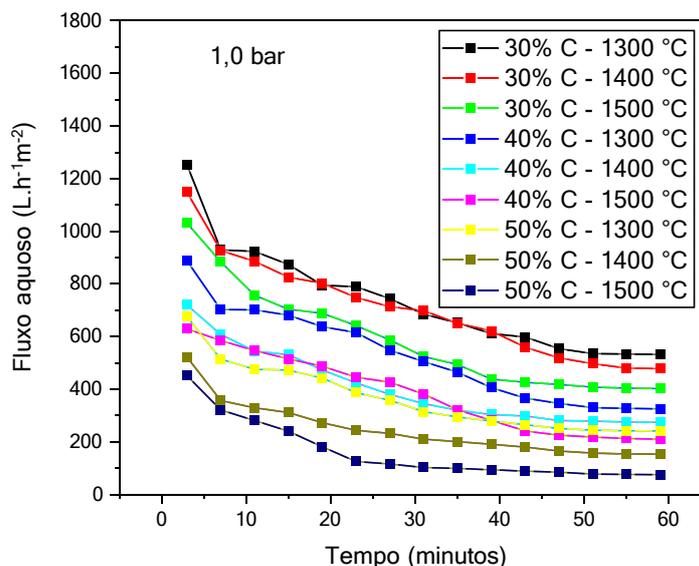


Figura 48 - Fluxo permeado com água destilada pelas membranas de caulim na pressão de transmembrana de 1,0 bar.

As membranas de caulim (Figura 48) apresentaram uma redução significativa do fluxo de água em comparação às membranas de alumina. De acordo com a Tabela 16, a membrana que obteve maior permeação de água foi a 30% C - 1300 °C com 532,01 L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>.

Um aumento no teor de caulim provocou uma redução do fluxo de permeado, isso ocorreu devido ao maior grau de sinterização, com redução da porosidade aparente. E com o aumento da temperatura, houve o processo de fechamento de alguns poros decorrente do processo de densificação dos grãos e da formação de fase vítrea, o que tornou as membranas mais resistentes aos testes de flexão diminuindo sua permeabilidade à água (Yin *et al.*, 2013). Para fornecer uma solução para esse problema, foram produzidas as membranas da mistura de alumina com caulim.

Tabela 16 - Fluxo aquoso estável ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) das membranas de caulim com água destilada nas pressões de transmembrana 0,5; 1,0 e 1,5 bar e permeabilidade.

Membranas	0,5 bar ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ )	1,0 bar ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ )	1,5 bar ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ )	Permeabilidade ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$ )
30% C - 1300 °C	425,78	532,01	689,54	285,35
30% C - 1400 °C	398,14	478,47	487,21	365,54
30% C - 1500 °C	301,54	402,28	491,25	208,65
40% C - 1300 °C	294,65	325,36	456,65	196,89
40% C - 1400 °C	251,26	274,70	301,58	225,53
40% C - 1500 °C	195,44	210,41	231,09	129,67
50% C - 1300 °C	215,32	241,29	254,98	197,54
50% C - 1400 °C	103,07	153,87	164,55	79,02
50% C - 1500 °C	65,43	75,65	79,20	59,65

A Figura 49 ilustra o fluxo permeado com água destilada das membranas compostas de alumina/caulim.

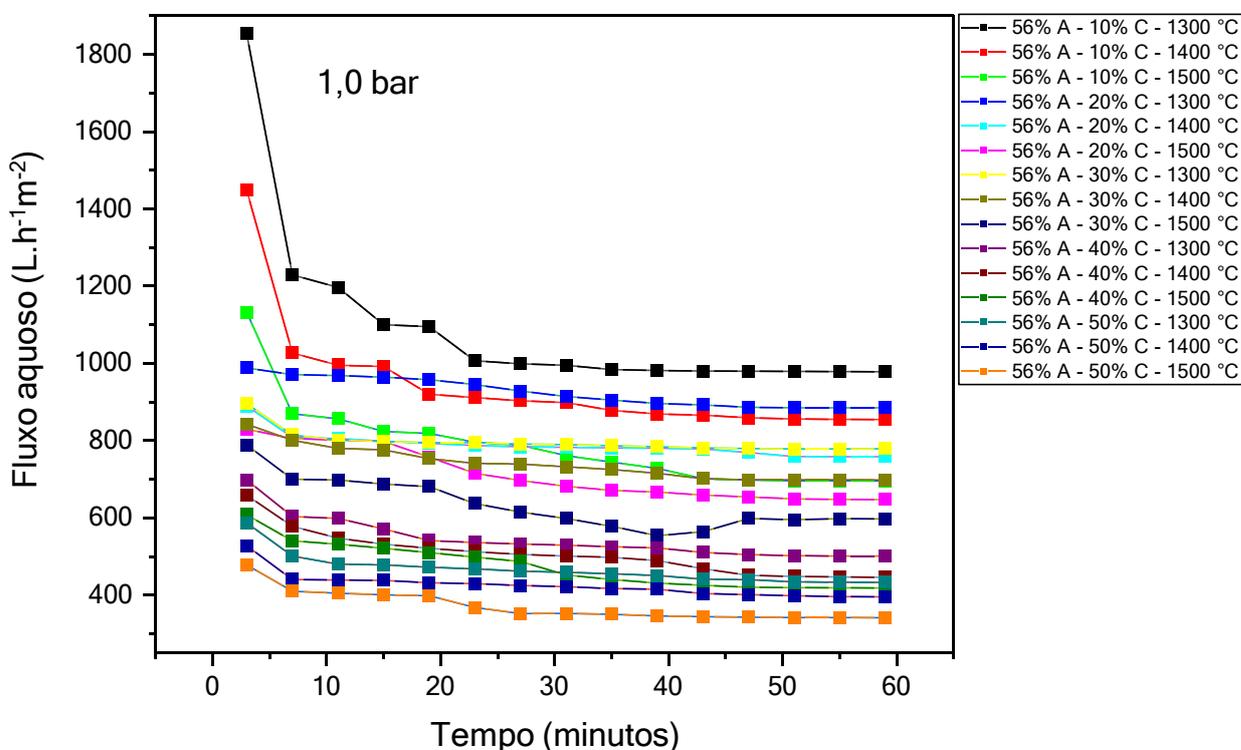


Figura 49 - Fluxo permeado com água destilada pelas membranas compostas de alumina/caulim na pressão de transmembrana de 1,0 bar.

Foi possível observar que as membranas compostas apresentaram fluxo intermediário em relação às membranas simples (Figura 49 e Tabela 17). Geralmente, o fluxo de água pura está relacionado à porosidade, interconexão dos poros, tamanho da superfície, e propriedade hidrofílica da membrana (Lang *et al.*, 2007), que está relacionada com a mistura da alumina e do caulim. Portanto, foi possível concluir que a adição do caulim na alumina proporcionou membranas com fluxo mais elevado que as de caulim e economicamente mais viáveis que as de alumina. As membranas compostas alcançaram um fluxo de até 987 L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> com a adição de 10% de caulim, na pressão de transmembrana de 1,5 bar, conforme a Tabela 17.

Tabela 17 - Fluxo aquoso estável (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>) das membranas de alumina/caulim com água destilada nas pressões de transmembrana 0,5; 1,0 e 1,5 bar e permeabilidade.

<b>Membranas</b>	<b>0,5 bar (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>1,0 bar (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>1,5 bar (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Permeabilidade (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>.bar)</b>
56% A - 10% C - 1300 °C	759,36	908,23	987,31	657,08
56% A - 10% C - 1400 °C	755,68	854,64	901,54	691,43
56% A - 10% C - 1500 °C	605,47	695,41	798,21	506,96
56% A - 20% C - 1300 °C	804,69	884,79	898,25	769,02
56% A - 20% C - 1400 °C	740,02	758,37	770,52	725,80
56% A - 20% C - 1500 °C	621,34	647,28	669,70	579,75
56% A - 30% C - 1300 °C	741,36	778,83	801,78	713,57
56% A - 30% C - 1400 °C	678,25	698,02	751,68	635,89
56% A - 30% C - 1500 °C	554,05	597,45	634,74	508,72
56% A - 40% C - 1300 °C	482,51	501,13	564,33	434,17
56% A - 40% C - 1400 °C	420,36	446,21	470,12	395,80
56% A - 40% C - 1500 °C	394,20	418,47	454,66	361,98
56% A - 50% C - 1300 °C	381,11	432,97	477,17	334,34
56% A - 50% C - 1400 °C	364,31	395,68	433,47	328,66
56% A - 50% C - 1500 °C	327,36	341,44	366,45	305,99

#### 4.4.2 Permeabilidade

Para a avaliação da permeabilidade, a água é uma substância muito importante para a realização desse estudo, pois é um material inerte e, portanto, não compromete a membrana, além de fornecer informações a respeito do caráter hidrofóbico-hidrofílico destas (Habert *et al.*, 2006). Uma das principais características das membranas, sempre fornecidas pelos fabricantes, para os processos de separação por membranas, é a permeabilidade. Segundo reportado na literatura por Vasconcelos (1997) a permeabilidade para materiais porosos é dado pela função da fração volumétrica dos poros presentes e do diâmetro médio atingido pelos poros.

Dependendo da relação que existe entre diâmetro de poros de cada camada que compõe a membrana e da espessura que cada um apresenta, a permeabilidade da membrana pode ser dada em função apenas da camada filtrante, considerando que as demais camadas apresentam baixa resistência ao fluxo permeado. Outros autores, Leenaars e Burggraaf (1985) consideram que permeabilidade da membrana é encontrada subtraindo a resistência hidráulica do suporte de membrana.

O fluxo de permeado possibilita quantificar o material que atravessa a membrana e é normalmente expresso em  $L.h^{-1}m^{-2}$  ou  $Kg.h^{-1}.m^{-2}$ , permitindo comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas. A permeabilidade da membrana, como foi visto, depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada (Habert *et al.*, 2006).

A permeabilidade calculada para as membranas cerâmicas (Tabelas 15, 16 e 17) variou de 1759,02 a 59,65  $L.h^{-1}m^{-2}.bar$ , quanto maior o teor de sólidos na composição e quanto maior a temperatura de sinterização menor foi permeabilidade. O comportamento da permeabilidade segue um padrão de redução acentuada com o aumento da temperatura, e as variações estão relacionadas com as propriedades estruturais intrínsecas da membrana (Bouazizi *et al.*, 2017). As membranas de alumina apresentaram maior valor de permeabilidade, quando se comparada com as demais, o que está associado à porosidade e morfologia apresentadas por estas.

#### **4.4.3 Análise de fluxo permeado com petróleo bruto**

No tratamento do efluente oleoso foi utilizada uma emulsão preparada com o petróleo bruto, com concentração de 150 ppm para as membranas de alumina em

estudo. Inicialmente foi feita imagens de MO da emulsão oleosa e, em seguida foram feitas as medidas de fluxo com a emulsão.

#### 4.4.3.1 Microscopia Óptica da emulsão oleosa

A fotomicrografia obtida por MO do petróleo bruto, inerente às emulsões oleosas, estão ilustradas na Figura 50. Emulsões são dispersões coloidais formadas por uma fase dividida designada de interna, dispersa ou descontínua, e por uma fase que rodeia as gotículas, designada externa, dispersante ou contínua. O óleo contido nas emulsões tem a tendência de assumir a forma que produza menor área superficial exposta, sendo esta a forma de uma esfera. Quando óleo estiver em contato com a água, no qual é insolúvel e imiscível, a força que faz com que cada um deles resista à fragmentação em partículas menores é chamada de tensão superficial (Khan *et al.*, 2006). Através das imagens por MO foi possível verificar que o tamanho médio das gotículas é de  $9,88 \pm 1,02 \mu\text{m}$ .

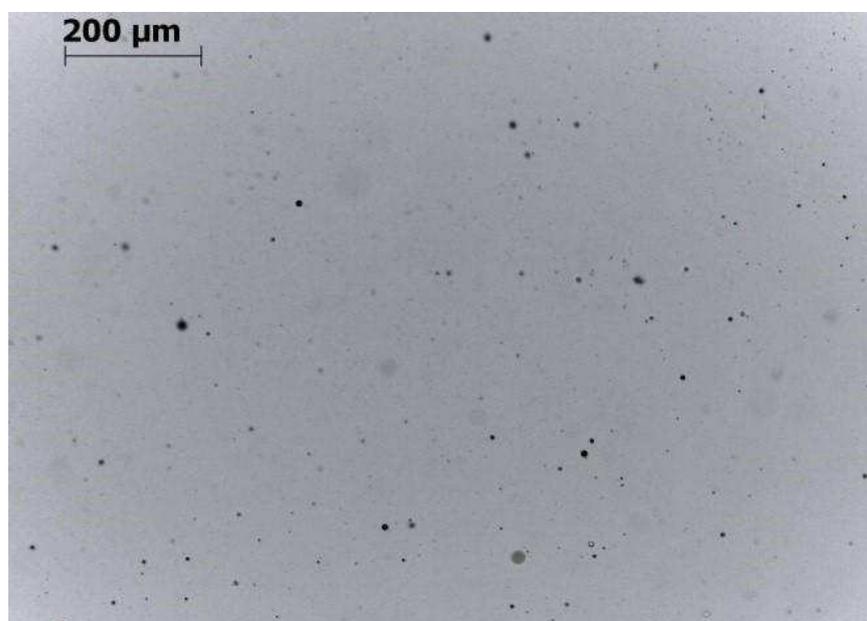


Figura 50 - Microscopia óptica com a distribuição dos diâmetros médios das emulsões oleosas.

#### 4.4.3.2 Planejamento experimental com emulsão de água-óleo para as membranas de alumina

Visando reduzir a quantidade de experimentos de medidas de fluxo com o petróleo foi realizado um planejamento experimental. Para avaliar a influência das variáveis de entrada (concentração de alumina, temperatura de sinterização e pressão de transmembrana do fluxo) sobre as propriedades do permeado (fluxo e turbidez) foi utilizado o planejamento fatorial, com seguintes dados:

Os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada e saída empregadas no planejamento encontram-se na Tabela 18 e 19.

Tabela 18 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada para o planejamento fatorial das membranas de alumina com petróleo bruto.

Variáveis de entrada	Níveis codificados		
	-1	0	+1
Concentração de alumina	54 %A	56 %A	58 %A
Temperatura de sinterização	1300 °C	1400 °C	1500 °C
Pressão de transmembrana do fluxo	0,5 bar	1,0 bar	1,5 bar

Tabela 19 - Matriz de planejamento fatorial com os níveis codificados.

Experimentos	Concentração de alumina	Temperatura de sinterização	Pressão de transmembrana do fluxo
E1	-1	-1	+1
E2	+1	-1	-1
E3	-1	+1	-1
E4	+1	+1	+1
E5	0	0	0
E6	0	0	0
E7	0	0	0

A Tabela 20 apresenta os valores reais após o ensaio de fluxo permeado com petróleo bruto para as membranas de alumina em análise.

Tabela 20 - Matriz de planejamento fatorial para as respostas: fluxo permeado da emulsão e rendimento para as membranas de alumina.

Experi- mentos	Concentração de alumina (%A)	Temperatura de sinterização (°C)	Pressão de transmem- brana do fluxo (bar)	Fluxo Permeado (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Rendi- mento (%)
E1	54%	1300	1,5	1021,34	85,06
E2	58%	1300	0,5	587,46	91,02
E3	54%	1500	0,5	811,24	92,87
E4	58%	1500	1,5	399,05	93,75
E5	56%	1400	1,0	766,01	90,01
E6	56%	1400	1,0	766,52	90,02
E7	56%	1400	1,0	765,86	90,21

O fluxo permeado de água-óleo das membranas de alumina decresce inevitavelmente ao longo do tempo de operação, o que provoca a redução da eficiência do processo de permeação, os valores de fluxo se tornam estáveis com 20 minutos de ensaios, aproximadamente. Nesse caso, o tempo de ensaio foi menor quando se comparado com o ensaio com água destilada, já que ocorreu entupimento dos poros pela formação de incrustações.

O aumento da concentração de alumina provocou uma redução nos valores de fluxo estabilizado, o que pode ser explicado pela menor porosidade, e maior compactação. A membrana com 58% de alumina submetida à temperatura de 1500 °C apresentou o menor fluxo estabilizado, em torno de 399,05 L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>. A variação da temperatura de sinterização alterou as propriedades das membranas e, conseqüentemente, reduziu o fluxo. No geral, o aumento da pressão de transmembrana favoreceu a maiores valores de fluxo estabilizado, porém menor rendimento.

A Figura 51 ilustra a interação da compactação das partículas da membrana e sua permeabilidade e desempenhos de filtração. As membranas mais compactas, alcançadas pelo maior teor de alumina e maior temperatura de sinterização, retêm (retarda) mais água para passar através da membrana que, eventualmente, prolonga o tempo de retenção para um processo de adsorção eficaz, ou seja, maior

rendimento (Adam *et al.*, 2020). As membranas de alumina apresentaram rendimentos satisfatórios, acima de 85%.

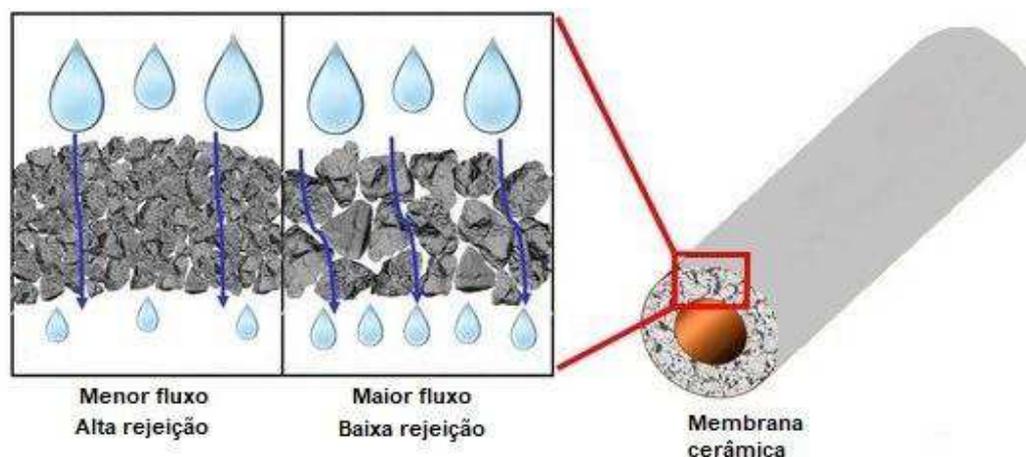


Figura 51 – Relação entre compactação da membrana, permeabilidade e rejeição de efluente (Fonte: Adam *et al.*, 2020).

A Tabela 21 ilustra a análises de variância (ANOVA) das variáveis de concentração de alumina, temperatura de sinterização e pressão de transmembrana para as respostas do fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%. Por meio dos coeficientes indicados abaixo, pode-se analisar o ajuste do modelo linear. O valor do coeficiente de múltipla determinação  $R^2$  indica a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo considerado, quanto mais elevado o valor deste coeficiente, o modelo considerado melhor se ajusta aos dados (Correia *et al.*, 2004).

Tabela 21 - Análises de variância (ANOVA) para o fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%.

Fonte de Variação	Fluxo Permeado ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ )	Rendimento (%)
Coefficiente de correlação (R)	0,985	0,993
% de Variação Explicada ( $R^2$ )	97,13	98,64

Observa-se que 97,13% da variação pode ser explicada para o fluxo permeado, resultando em um bom ajuste para o mesmo e apresentando uma variabilidade muito baixa. Analisando o rendimento, observa-se que este modelo explica 98,65% da variação, consistindo em um coeficiente de múltipla determinação mais elevado comparado a variável anterior, apresentando menor variabilidade por causas externas.

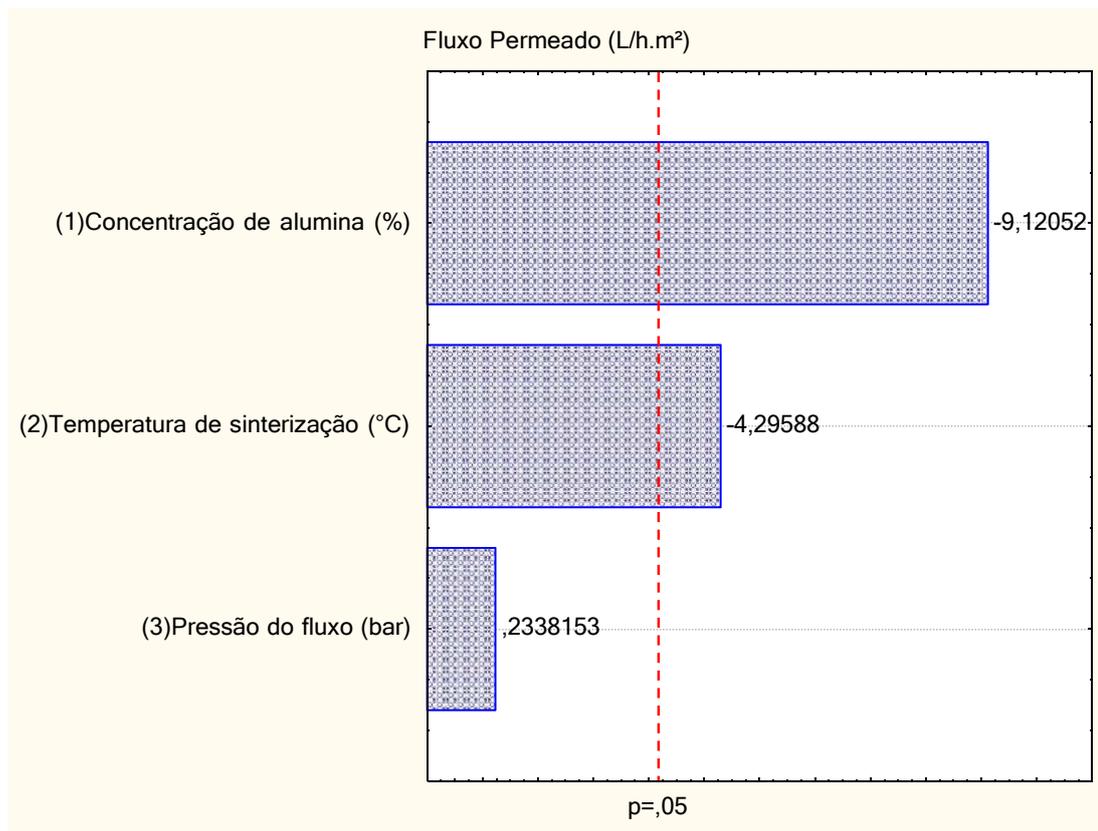
Tabela 22 - Modelos matemáticos codificados para o fluxo permeado e o rendimento.

<b>Variável</b>	<b>Modelo matemático codificado</b>
Fluxo Permeado (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	$V = \mathbf{731,069} \pm \mathbf{17,513} - \mathbf{211,517}X_{\%A} \pm \mathbf{23,191} - \mathbf{99,628}X_{\circ C} \pm \mathbf{23,191} + 5,422 X_{\text{bar}} \pm 23,191$
Rendimento (%)	$V = \mathbf{90,420} \pm \mathbf{0,173} + \mathbf{1,71}X_{\%A} \pm \mathbf{0,299} + \mathbf{2,635}X_{\circ C} \pm \mathbf{0,299} - 1,270 X_{\text{bar}} \pm 0,299$

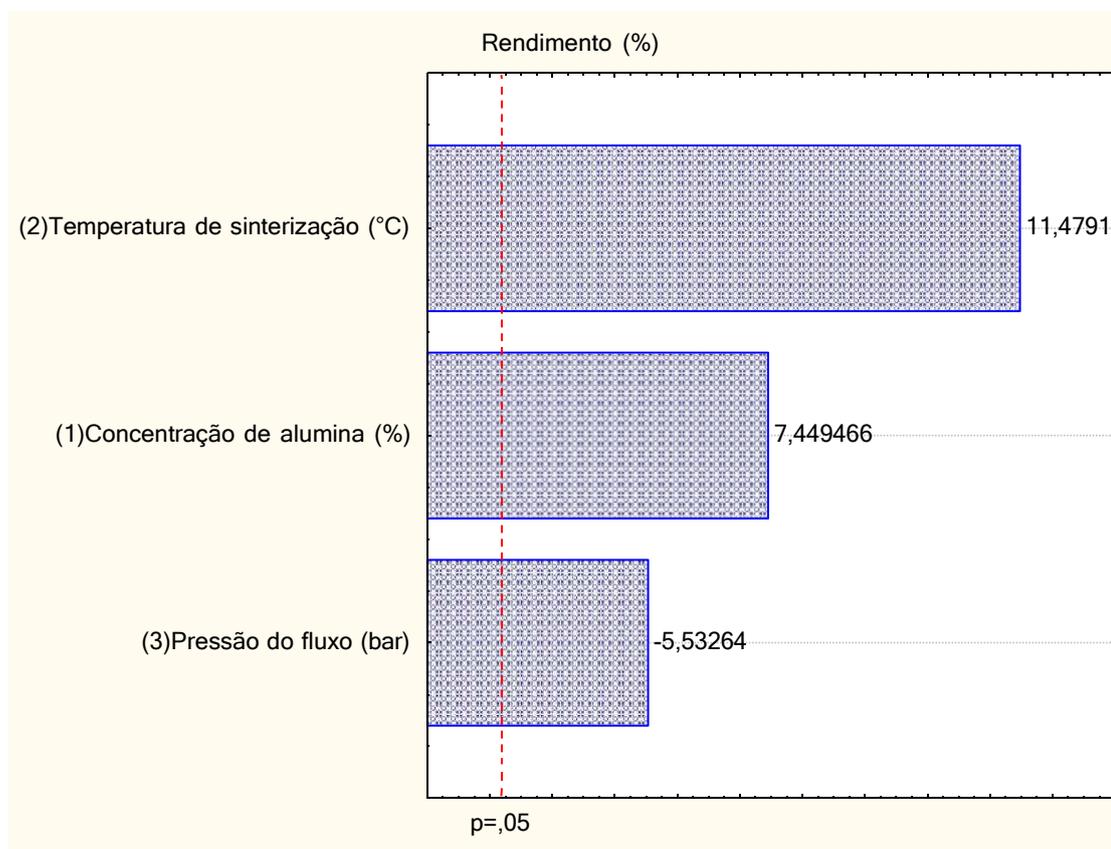
Os modelos matemáticos codificados são muito importantes no planejamento experimental, tendo em vista que são capazes de explicar e inferir sobre os processos, por meio da linguagem matemática.

A Tabela 22 apresenta as equações de regressão de acordo com as variáveis de resposta. Os valores em negrito das equações são os parâmetros estatisticamente significativos, sendo a pressão de transmembrana a única variável não significativa.

A Figura 52 (A e B) apresenta os gráficos de Pareto para as variáveis em estudo.



(A)



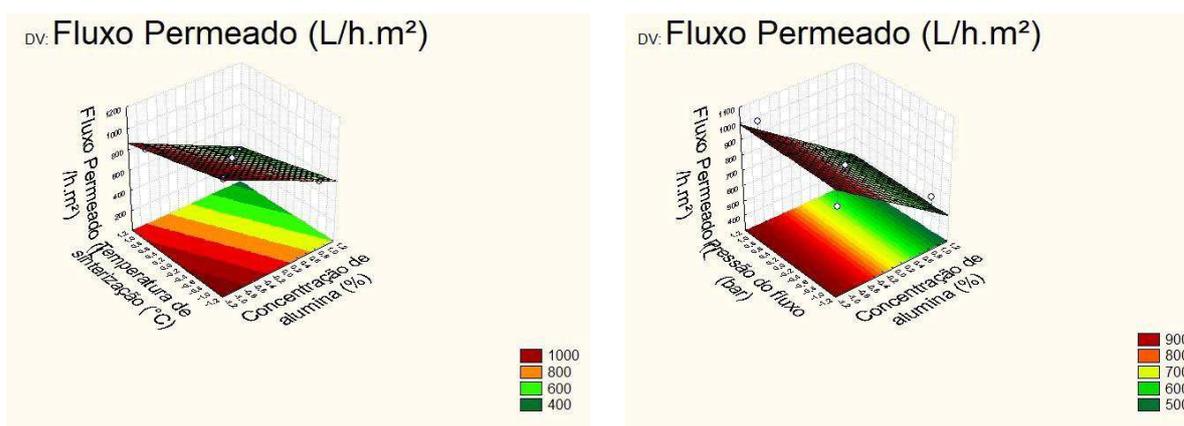
(B)

Figura 52 - Gráfico de Pareto para o modelo linear obtido pelo planejamento fatorial para o fluxo permeado e o rendimento, respectivamente, da emulsão para as membranas de alumina.

Por meio do gráfico de Pareto, é possível verificar que apenas a pressão do fluxo não apresentou efeito significativo, e a concentração de alumina é o fator que mais influencia na variável de resposta fluxo permeado. Para variável de resposta rendimento, observa-se que todas as variáveis de entrada apresentaram efeito significativo, sendo a temperatura de sinterização a mais significativa.

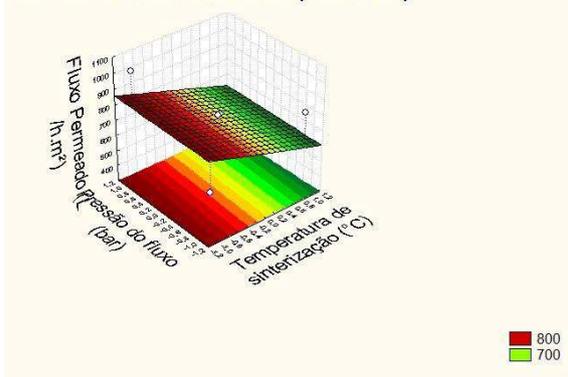
Outra ferramenta estatística utilizada na análise do planejamento é a metodologia de superfície de resposta. Tal técnica possui ampla aplicabilidade prática, sendo utilizada em situações cujo objetivo consiste na otimização da variável de resposta, a qual pode ser influenciada por diversos fatores. Os gráficos de superfície de resposta geralmente são utilizados em conjunto com os gráficos de contorno, tendo em vista que podem auxiliar na localização de um possível ponto ótimo. Viabilizando a comparação entre a resposta prevista e a resposta experimental.

Na Figura 53 estão apresentados os gráficos de superfície de resposta para o fluxo permeado e rendimento segundo o modelo linear.



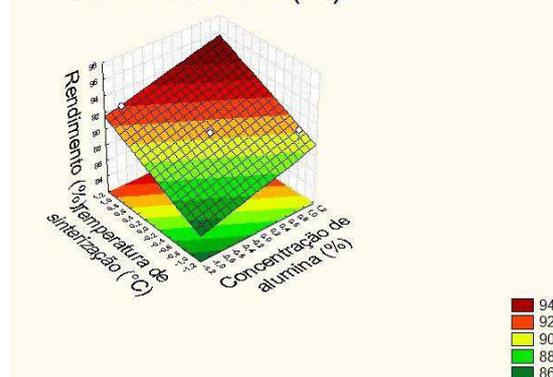
(A)

(B)

DV: Fluxo Permeado (L/h.m<sup>2</sup>)

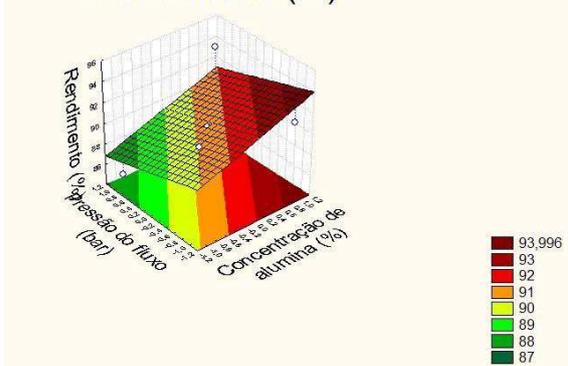
(C)

DV: Rendimento (%)



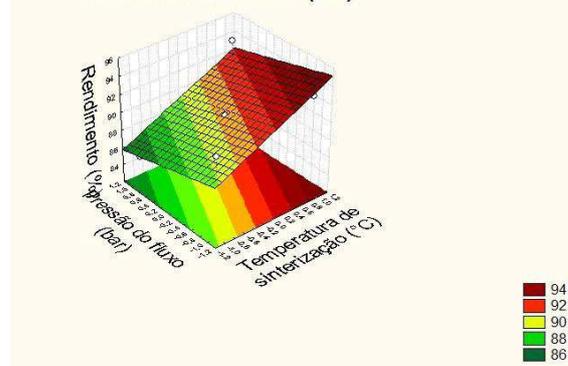
(D)

DV: Rendimento (%)



(E)

DV: Rendimento (%)



(F)

Figura 53 - Superfície de resposta para o fluxo permeado (A) TemperaturaXconcentração, (B) PressãoXconcentração e (C) PressãoXtemperatura. E para o rendimento (D) TemperaturaXconcentração, (E) PressãoXconcentração e (F) PressãoXtemperatura das membranas preparadas com alumina, após o teste com a emulsão oleosa.

De acordo com as Figura 53, é possível concluir que as variáveis de respostas apresentam comportamento inverso, ou seja, quanto menor o fluxo permeado, maior foi o rendimento apresentado para o tratamento das emulsões a partir do processo de separação por membranas de alumina. O que está associado às propriedades obtidas por esse tipo de membrana, como já foi discutido anteriormente. O rendimento das membranas variou de 85-93%, a Figura 54 apresenta o efluente oleoso antes e após o tratamento com a membrana de 58%A-1500°C-1,5bar.

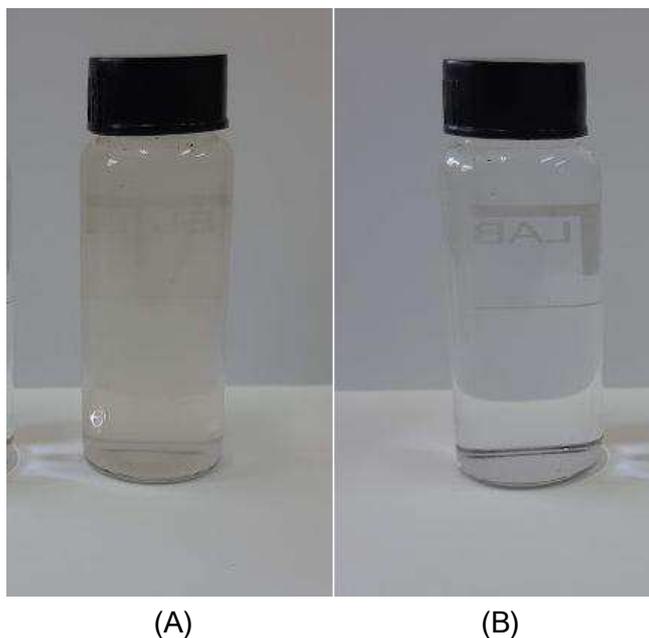


Figura 54 – Antes (A) e após (B) o tratamento do efluente oleoso com as membranas de alumina.

#### 4.4.4 Análise de fluxo permeado com índigo *blue*

No tratamento do efluente têxtil foi utilizada uma solução preparada com o índigo *blue* e os seguintes tipos de membranas: membranas de alumina, membranas de caulim e membranas de alumina/caulim. Visando a redução dos experimentos foi feito um planejamento experimental para todos os tipos de membrana em estudo, conforme os itens subsequentes.

##### 4.4.4.1 Microscopia Óptica do efluente índigo *blue*

A fotomicrografia obtida por MO do índigo *blue* com uma escala fixa de 500  $\mu\text{m}$ , está ilustrada na Figura 55. Através das imagens por MO foi possível verificar que o tamanho médio das partículas de índigo é de 12,88  $\mu\text{m}$ .

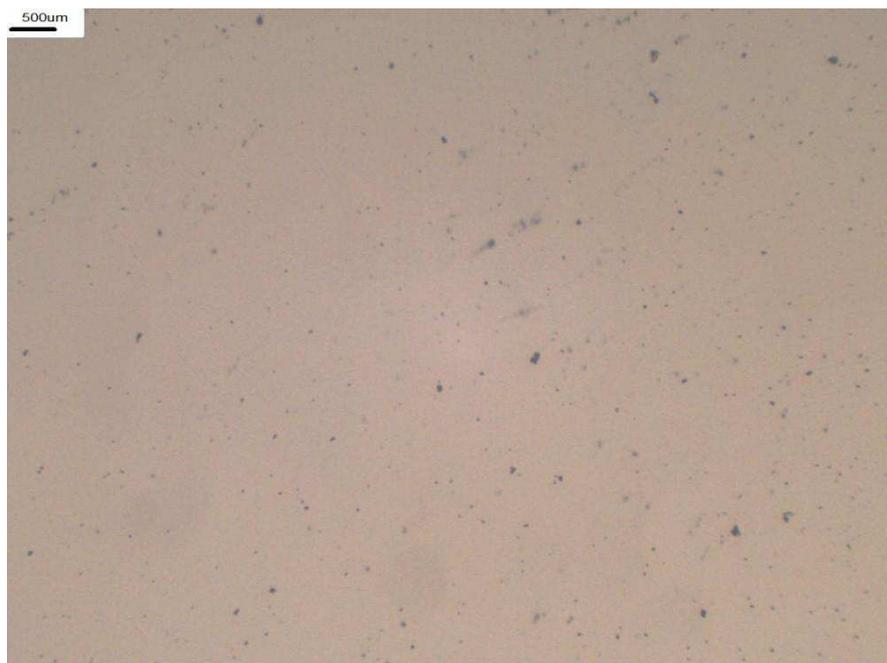


Figura 55 - Microscopia óptica com a distribuição dos diâmetros médios das partículas de índigo *blue*.

#### 4.4.4.2 Planejamento Experimental do efluente índigo *blue* para as membranas de alumina

Visando reduzir a quantidade de experimentos de medidas de fluxo com o índigo *blue* foi realizado um planejamento experimental. Para avaliar a influência das variáveis de entrada (concentração de alumina, temperatura de sinterização e pressão de transmembrana do fluxo) sobre as propriedades do permeado (fluxo e rendimento) foi utilizado o planejamento fatorial, com seguintes dados:

Os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada empregados no planejamento encontram-se na Tabela 23, e a Tabela 24 apresenta a matriz de planejamento com os valores das variáveis após o ensaio de fluxo.

Tabela 23 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada para o planejamento fatorial das membranas de alumina com índigo *blue*.

Variáveis de entrada	Níveis codificados		
	-1	0	+1
Concentração de alumina	54 %A	56 %A	58 %A
Temperatura de sinterização	1300 °C	1400 °C	1500 °C
Pressão de transmembrana do fluxo	0,5 bar	1,0 bar	1,5 bar

Tabela 24 - Matriz de planejamento fatorial para as respostas: fluxo permeado do índigo *blue* e rendimento para as membranas de alumina.

Experi- mentos	Concentração de alumina (%A)	Temperatura de sinterização (°C)	Pressão de transmem- brana do fluxo (bar)	Fluxo Permeado (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Rendi- mento (%)
E1	54	1300	1,5	954,34	87,89
E2	58	1300	0,5	454,20	92,45
E3	54	1500	0,5	703,49	93,15
E4	58	1500	1,5	309,41	95,41
E5	56	1400	1,0	652,80	91,22
E6	56	1400	1,0	651,99	91,20
E7	56	1400	1,0	652,08	91,57

Para os testes com índigo *blue*, as membranas de alumina apresentaram o mesmo comportamento quando foram aplicadas no teste com a emulsão de petróleo bruto, a diferença é que os valores de rendimento foram maiores no ensaio com o índigo, resultando em maior eficiência desse tipo de membrana nesta aplicação. O que pode ser atribuído ao maior tamanho das partículas de índigo, bem como, ao processo de adsorção. Analisando a variável de resposta fluxo permeado, é possível observar que seu valor diminui à medida que aumenta a concentração de alumina, e com o aumento da temperatura de sinterização. Já para o rendimento, o comportamento foi inverso ao da temperatura de sinterização.

Comparando com o ensaio de água destilada é possível concluir que ocorreu uma maior redução nos valores devido às incrustações formadas pelas partículas de índigo *blue*. Esta camada aumenta a resistência das membranas às moléculas de água.

Na Tabela 25 são apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) e suas interações para o fluxo permeado, para as membranas de alumina após ensaio com índigo *blue*.

Tabela 25 - Análises de variância (ANOVA) para o fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Fluxo Permeado (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Coeficiente de correlação (R)	0,999	0,968
% de Variação Explicada (R <sup>2</sup> )	99,90	93,77

O método estatístico de análise de variância examina a significância nível e também a importância de todo o modelo e de seus componentes. O valor de R<sup>2</sup> = 99,90 e 93,77, respectivamente, indica a correlação entre os valores obtidos a partir do experimento e do modelo determinado, o que confirma a validade do modelo. Em geral, os valores acima de 90 indicam uma boa correção do modelo. A resposta prevista e a resposta experimental associada são apresentadas na Figura 60.

A Tabela 26 apresenta as equações de regressão de acordo com o modelo linear das variáveis de resposta.

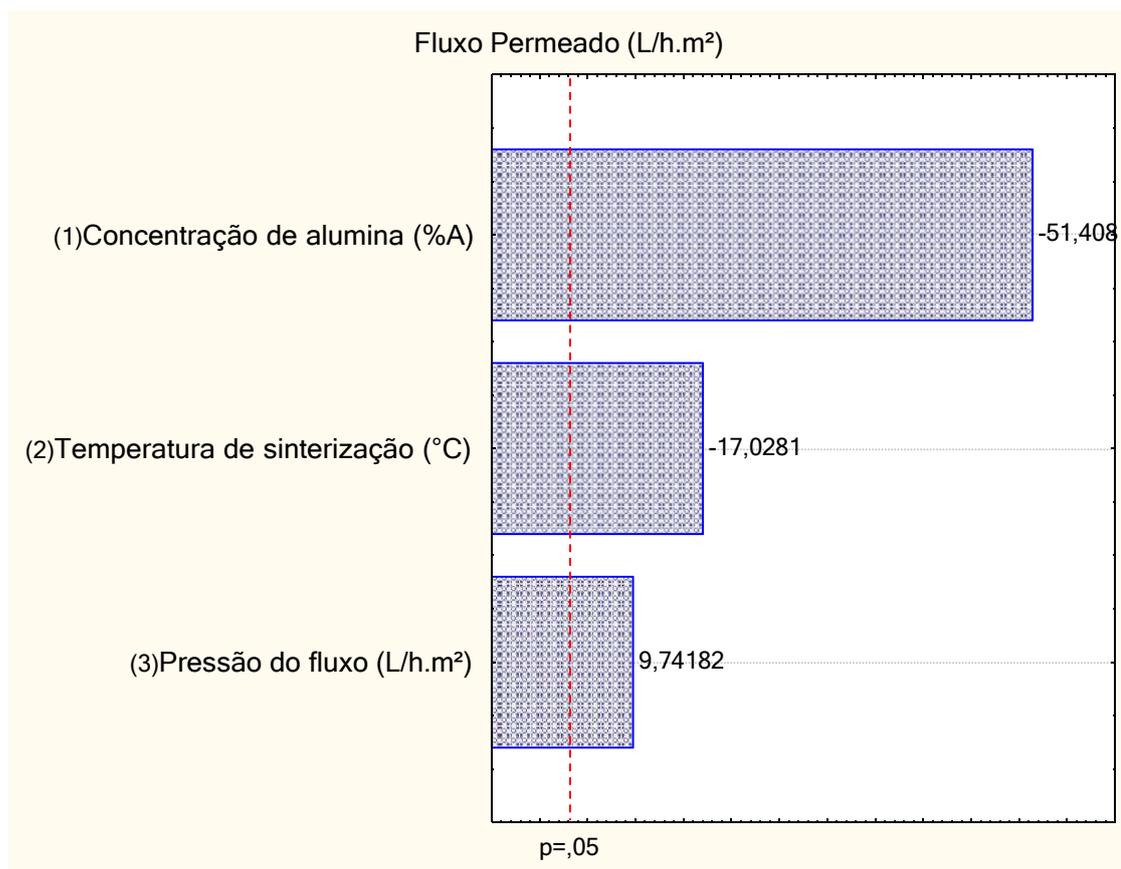
Tabela 26 - Modelos matemáticos codificados o para o fluxo permeado e o rendimento.

<b>Variável</b>	<b>Modelo matemático codificado</b>
Fluxo Permeado (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	$V = 798,707 \pm 5,274 - 358,735X_{\%A} \pm 6,978 - 118,825X_{\circ C} \pm 6,978 + 67,980 X_{\text{bar}} \pm 6,978$
Rendimento (%)	$V = 89,417 \pm 0,448 + 2,977X_{\%A} \pm 0,593 + 2,177X_{\circ C} \pm 0,593 - 1,507 X_{\text{bar}} \pm 0,593$

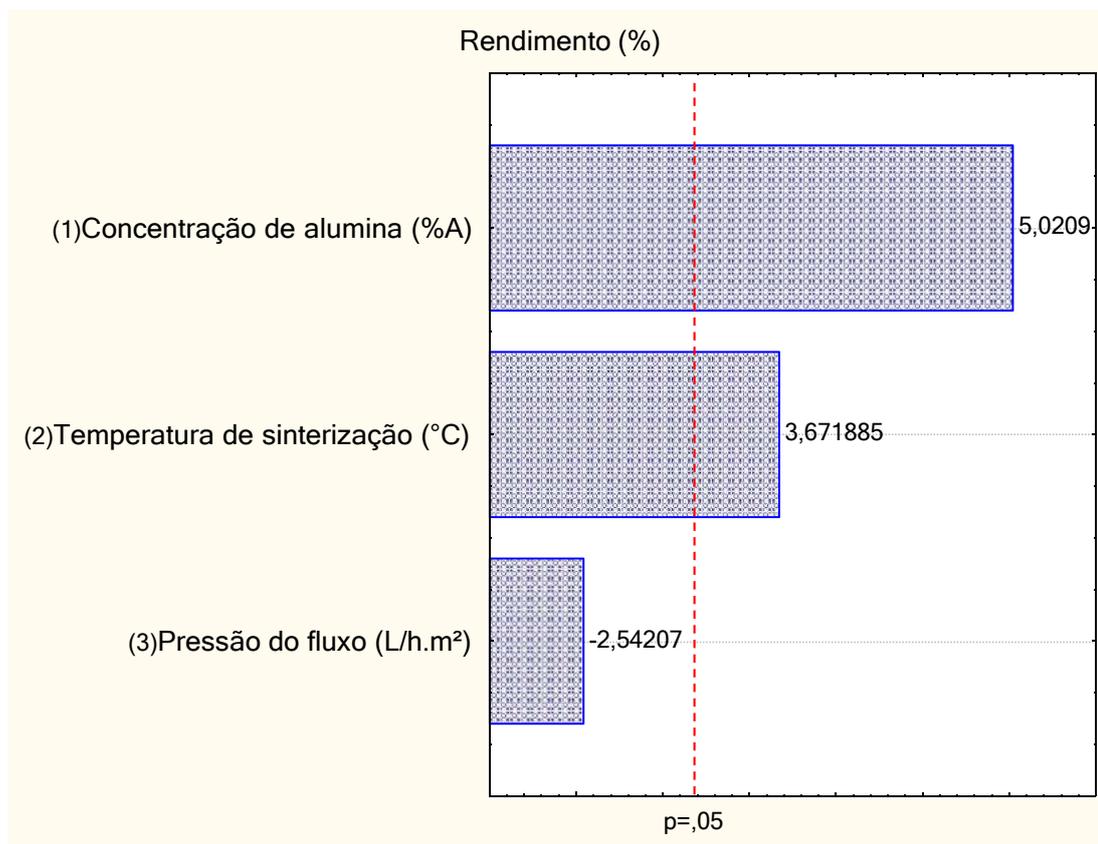
As equações acima apresentam os modelos matemáticos empíricos com os seus respectivos parâmetros estatísticos e desvios padrão. Para o fluxo permeado todos os termos destacados são considerados estatisticamente significantes ao nível de 95% de confiança.

E para o rendimento apenas a pressão de transmembrana do fluxo não é considerada estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança. Em outras palavras, o ajuste indica que a distância entre os valores reais e previstos é insignificante ou não.

A Figura 56 (A e B) apresenta os gráficos de Pareto para as variáveis em estudo.



(A)



(B)

Figura 56 - Gráfico de Pareto para o modelo linear obtido pelo planejamento fatorial para o fluxo permeado e o rendimento, respectivamente, do índigo *blue* para as membranas de alumina.

Na Figura 56A, observa-se que o efeito da concentração de alumina é o mais significativo, seguido pela temperatura de sinterização e pressão de transmembrana do fluxo para o fluxo permeado. E os fatores que influenciam no rendimento seguem a mesma ordem, mas neste caso, o fator de pressão de transmembrana do fluxo não obteve efeito significativo (Figura 56B).

Os gráficos de superfície de resposta para o fluxo permeado e rendimento segundo o modelo linear para o teste com índigo *blue* estão apresentados na Figura 57.

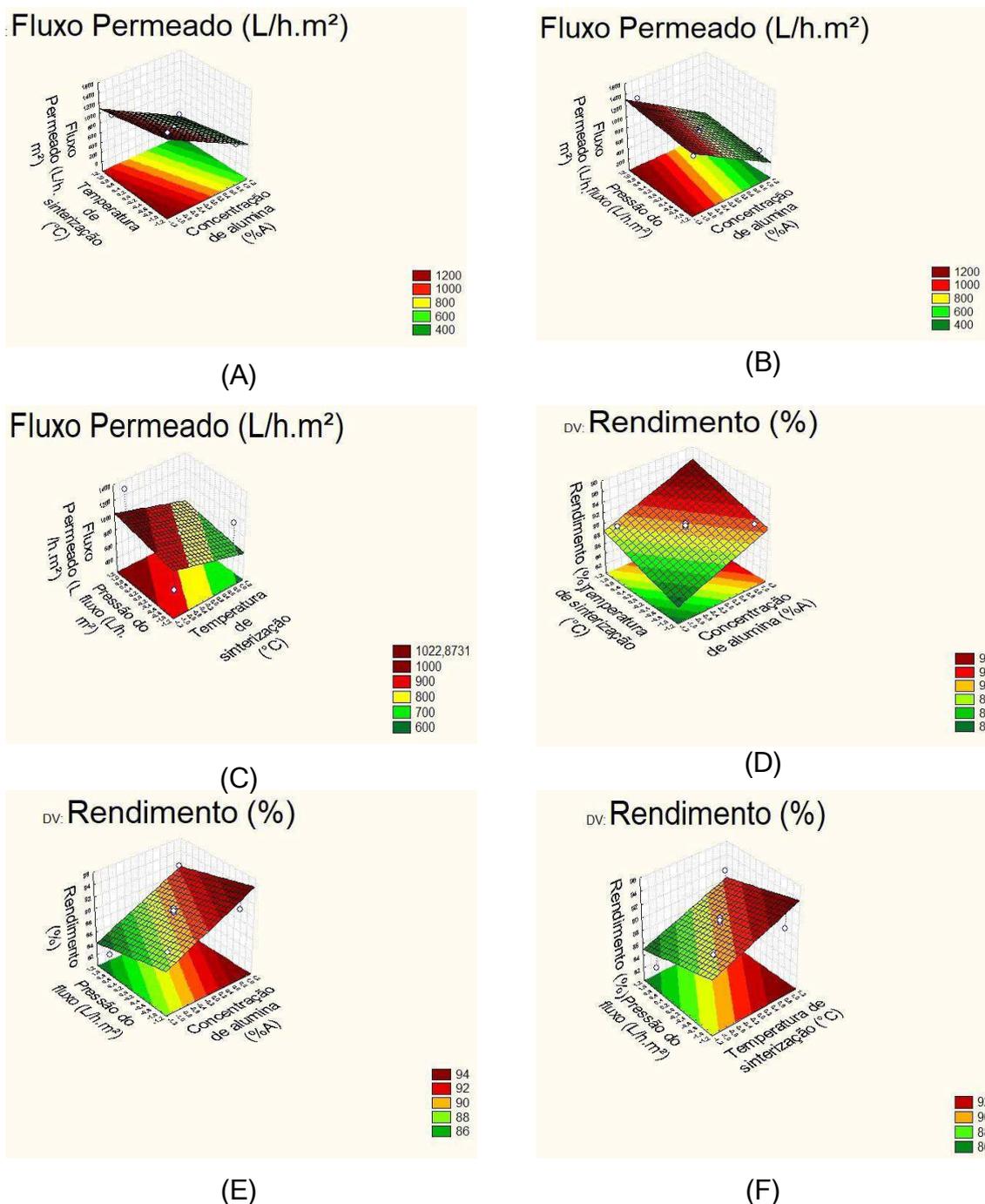


Figura 57 - Superfície de resposta para o fluxo permeado (A) TemperaturaXconcentração, (B) PressãoXconcentração e (C) PressãoXtemperatura. E para o rendimento (D) TemperaturaXconcentração, (E) PressãoXconcentração e (F) PressãoXtemperatura das membranas preparadas com alumina, após o teste com índigo *blue*.

As superfícies de resposta geralmente são importantes para uma melhor previsão do comportamento das variáveis em estudo, tendo em vista que podem auxiliar na localização de um possível ponto ótimo.

Em ambas variáveis de resposta, é possível perceber que a concentração de alumina é o componente que mais afeta o valor das variáveis de resposta, reafirmando o que foi indicado nos gráficos de Pareto, e como poder ser visto pelas superfícies de resposta. Tanto o aumento do teor de alumina e da temperatura de sinterização resultou em maiores valores de rendimento, acima de 90% para quase todas as composições.

Um aumento na pressão de transmembrana reduziu a eficiência das membranas, uma vez que uma alta pressão aumenta a concentração de índigo no permeado. Por outro lado, a alta pressão também aumentou o fluxo do permeado.

Dos efluentes investigados para as membranas de alumina, o índigo *blue* apresentou melhores valores de rendimento. Isso foi atribuído ao seu maior tamanho de partícula, que impedia as partículas de corante de penetrar nos poros; assim, essas moléculas permaneceram na superfície da membrana.

#### 4.4.4.3 Planejamento Experimental do efluente índigo *blue* para as membranas de caulim

Visando reduzir a quantidade de experimentos de medidas de fluxo com o índigo *blue* foi realizado um planejamento experimental. Para avaliar a influência das variáveis de entrada (concentração de caulim, temperatura de sinterização e pressão de transmembrana do fluxo) sobre as propriedades do permeado (fluxo e rendimento) foi utilizado o planejamento fatorial, com seguintes dados:

Os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada empregados no planejamento encontram-se na Tabela 27. E na Tabela 28 é possível observar a matriz do planejamento com os valores reais.

Tabela 27 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada para o planejamento fatorial das membranas de caulim com índigo *blue*.

Variáveis de entrada	Níveis codificados		
	-1	0	+1
Concentração de caulim	30 %C	40 %C	50 %C
Temperatura de sinterização	1300 °C	1400 °C	1500 °C
Pressão de transmembrana do fluxo	0,5 bar	1,0 bar	1,5 bar

Tabela 28 - Matriz de planejamento fatorial para as respostas: fluxo permeado do índigo *blue* e rendimento para as membranas de caulim.

Experi- mentos	Concentração de caulim (%C)	Temperatura de sinterização (°C)	Pressão de transmem- brana do fluxo (bar)	Fluxo Permeado (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Rendi- mento (%)
E1	30	1300	1,5	82,15	97,01
E2	50	1300	0,5	42,21	98,24
E3	30	1500	0,5	56,47	97,87
E4	50	1500	1,5	39,31	99,01
E5	40	1400	1,0	65,47	95,41
E6	40	1400	1,0	65,85	95,02
E7	40	1400	1,0	65,42	95,39

Por meio dos resultados, observou-se uma variação do fluxo e do rendimento em função das diferentes variáveis de entrada. A variação da temperatura de sinterização alterou as propriedades do fluxo de permeado de índigo das membranas de caulim que decresce com o aumento dessa variável. Com o aumento da concentração de caulim são observados menores valores de fluxo estabilizado e maiores rendimentos. As membranas de caulim apresentaram a maior eficiência na filtração quando comparada com outras composições, chegando a 99% com a membrana 50%C - 1500°C - 1,5bar, em contrapartida apresentaram o menor fluxo. O que pode ser atribuído às características apresentadas por estas, como: menor porosidade; e tamanho e formato dos poros.

Na Tabela 29 são apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) e suas interações para o fluxo permeado, para as membranas de alumina após ensaio com índigo *blue* com as membranas de caulim.

Tabela 29 - Análises de variância (ANOVA) para o fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Fluxo Permeado (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Coeficiente de correlação (R)	0,9261	0,3689
% de Variação Explicada (R <sup>2</sup> )	85,78	13,61

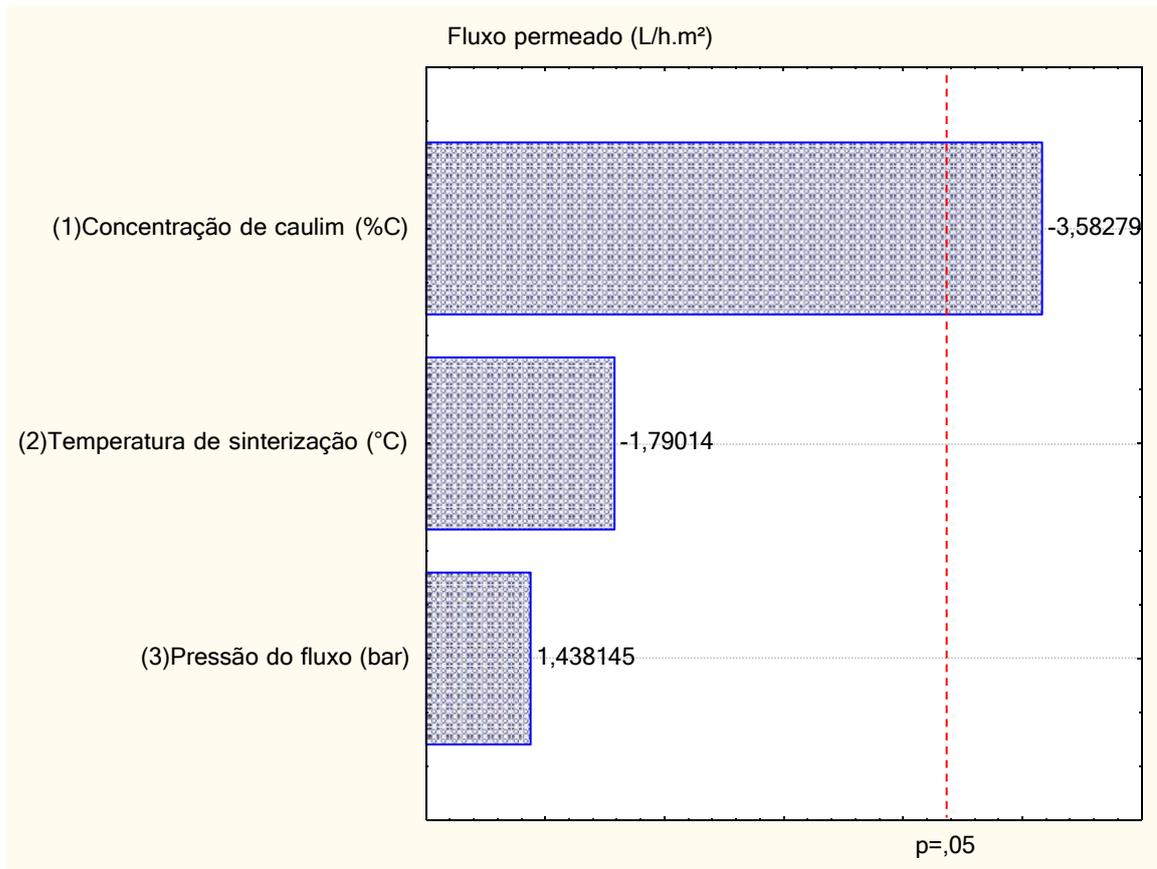
Observa-se que 85,78% da variação pode ser explicada para o fluxo permeado, resultando em um bom ajuste para o mesmo e apresentando uma variabilidade baixa, entre as duas variáveis o fluxo é modelo que mais se ajusta aos dados, pois o rendimento apresentou um valor de R<sup>2</sup> muito baixo, ou seja, apresenta uma variabilidade elevada.

Tabela 30 - Modelos matemáticos codificados para o fluxo permeado e o rendimento.

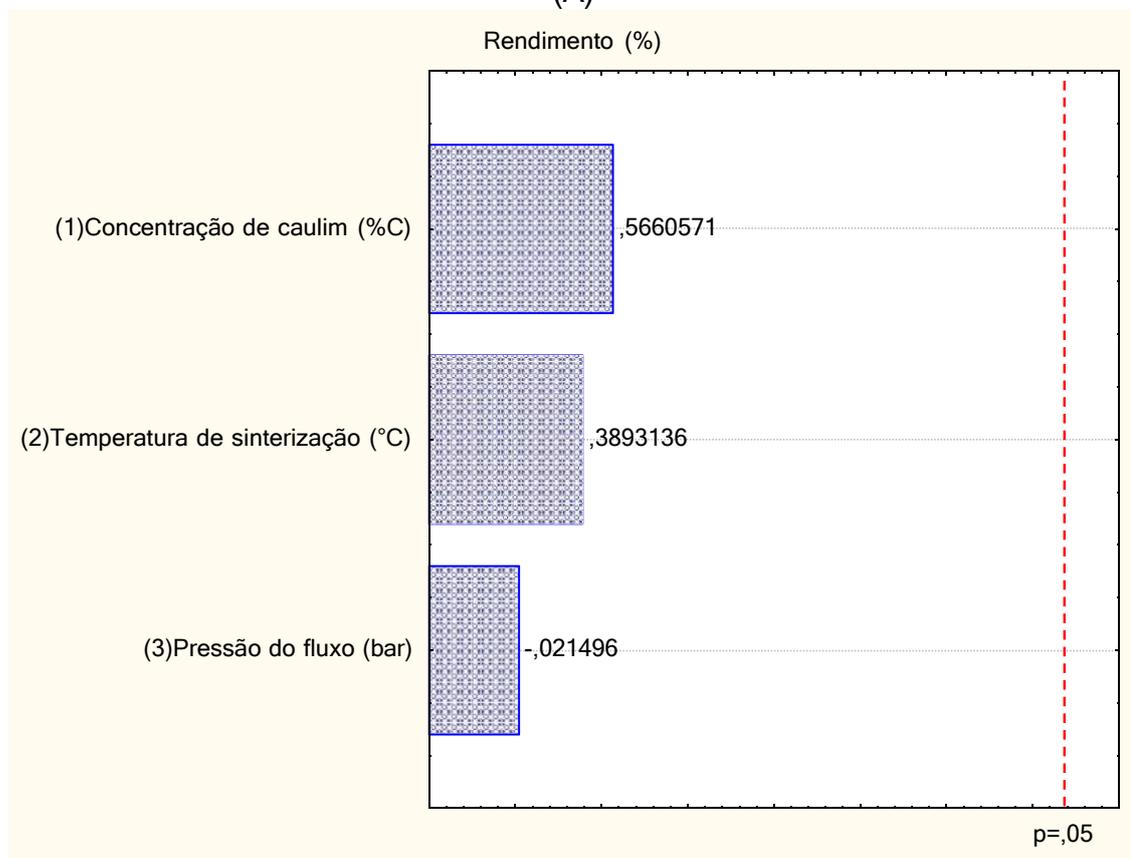
<b>Variável</b>	<b>Modelo matemático codificado</b>
Fluxo Permeado (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	$V = 59,568 \pm 3,006 - 14,250X_{\%C} \pm 3,977 - 7,120X_{\circ C} \pm 3,977 + 5,720 X_{\text{bar}} \pm 3,977$
Rendimento (%)	$V = 96,850 \pm 0,791 + 0,592X_{\%C} \pm 1,046 + 0,407X_{\circ C} \pm 1,046 - 0,022 X_{\text{bar}} \pm 1,046$

As equações de regressão (Tabela 30) de acordo com as variáveis de resposta são considerados parâmetros estatisticamente não significativos, que está associado a falta de um bom ajuste, corroborando com os dados de variação explicada, portanto, apresenta uma variabilidade elevada, onde o ajuste do modelo não foi satisfatório.

A Figura 58 apresenta os gráficos de Pareto para as variáveis em estudo das membranas de caulim.



(A)



(B)

Figura 58 - Gráfico de Pareto para o modelo linear obtido pelo planejamento fatorial para o fluxo permeado e o rendimento, respectivamente, do índigo *blue* para as membranas de caulim.

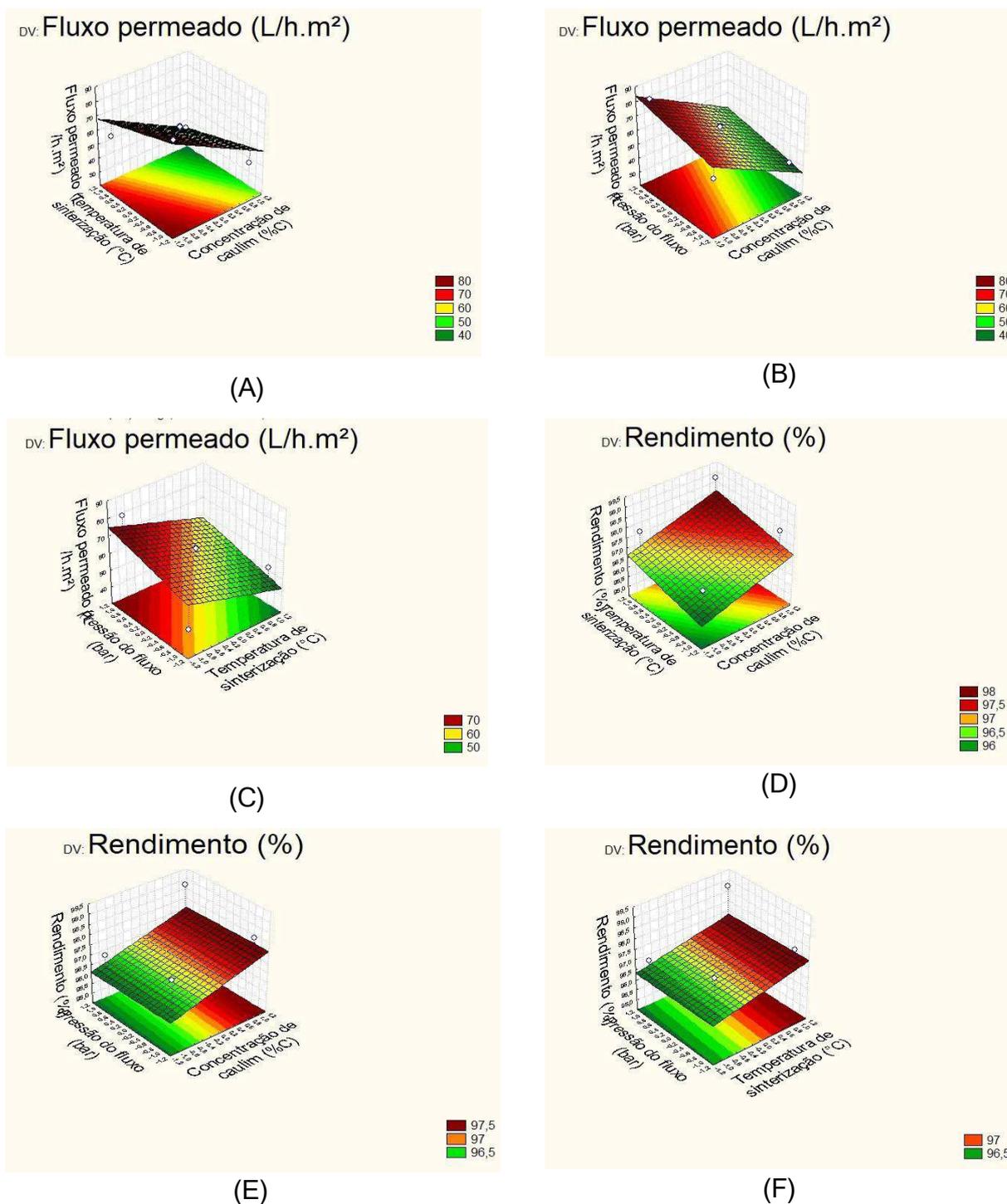


Figura 59 - Superfície de resposta para o fluxo permeado (A) TemperaturaXconcentração, (B) PressãoXconcentração e (C) PressãoXtemperatura. E para o rendimento (D) TemperaturaXconcentração, (E) PressãoXconcentração e (F) PressãoXtemperatura das membranas preparadas com caulim, após o teste com índigo *blue*.

Como já observado pelos valores pontuais e pela superfície de resposta (Figura 59) o fluxo e rendimento não sofreram influência de forma estatisticamente significativa em relação às variáveis de entrada. O comportamento das variáveis de saída apresentado pelas membranas de caulim foi semelhante ao das membranas de alumina, sendo que o rendimento foi maior (acima de 95%) para as de caulim, o que está associado à estrutura e a porosidade, corroborando com as caracterizações em estudo.

#### 4.4.4.4 Planejamento Experimental do efluente índigo *blue* para as membranas de alumina/caulim

Para avaliar a influência das variáveis de entrada (concentração de alumina/caulim, temperatura de sinterização, e pressão de transmembrana do fluxo) sobre as propriedades do permeado (fluxo e turbidez) foi utilizado o planejamento fatorial, com seguintes dados:

Os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada empregados no planejamento encontram-se na Tabela 31, e a Tabela 32 apresenta a matriz de planejamento com os valores das variáveis após o ensaio de fluxo com o índigo.

Tabela 31 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada para o planejamento fatorial das membranas de alumina/caulim com índigo *blue*.

Variáveis de entrada	Níveis codificados		
	-1	0	+1
Concentração de alumina/caulim	56%A-10%C	56%A-30%C	56%A-50%C
Temperatura de sinterização	1300 °C	1400 °C	1500 °C
Pressão de transmembrana do fluxo	0,5 bar	1,0 bar	1,5 bar

Tabela 32 - Matriz de planejamento fatorial para as respostas: fluxo permeado do índigo *blue* e rendimento para as membranas de alumina/caulim.

Experi- mentos	Concentração de alumina/caulim (%A-%C)	Temperatura de sinterização (°C)	Pressão de transmem- brana do fluxo (bar)	Fluxo Permeado (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Rendi- mento (%)
E1	56-10	1300	1,5	732,31	89,55
E2	56-50	1300	0,5	281,11	94,24
E3	56-10	1500	0,5	588,47	92,57
E4	56-50	1500	1,5	240,45	97,41
E5	56-30	1400	1,0	451,23	93,64
E6	56-30	1400	1,0	453,19	93,13
E7	56-30	1400	1,0	452,02	93,58

As membranas de alumina/caulim apresentaram o mesmo comportamento com relação às variáveis de entrada e saída. Analisando a variável de resposta fluxo permeado, é possível observar que seu valor diminui à medida que aumenta a concentração de caulim em relação à de alumina aumenta, e para o rendimento, o comportamento foi inverso.

Comparando com as demais composições é possível concluir que a adição de caulim nas membranas de alumina provocou alteração nas fases e conseqüentemente nas propriedades de fluxo, então, os valores de fluxo foram intermediários quando comparado com as membranas simples de alumina e caulim. Ou seja, a adição do caulim aumentou a resistência mecânica sem comprometer as propriedades de fluxo, além disso, com rendimentos acima de 90%. Comprovando a importância da fabricação de membranas compostas, que visa obter uma mistura das melhores propriedades de cada matéria-prima. As membranas com 30% de caulim apresentaram comportamento interessante, já que apresentaram fluxos intermediários com alto rendimento.

Na Tabela 33 são apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) e suas interações para o fluxo permeado, para as membranas de alumina/caulim após ensaio com índigo *blue*.

Tabela 33 - Análises de variância (ANOVA) para o fluxo permeado e rendimento, com intervalo de confiança de 95%.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Fluxo Permeado (L.h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Coeficiente de correlação (R)	0,999	0,997
% de Variação Explicada (R <sup>2</sup> )	99,92	99,57

Os valores de R<sup>2</sup> foram 99,92 e 99,57, respectivamente, indicando uma excelente correlação entre os valores obtidos, confirmando a validade do modelo. A resposta prevista e a resposta experimental são associadas na Figura 61.

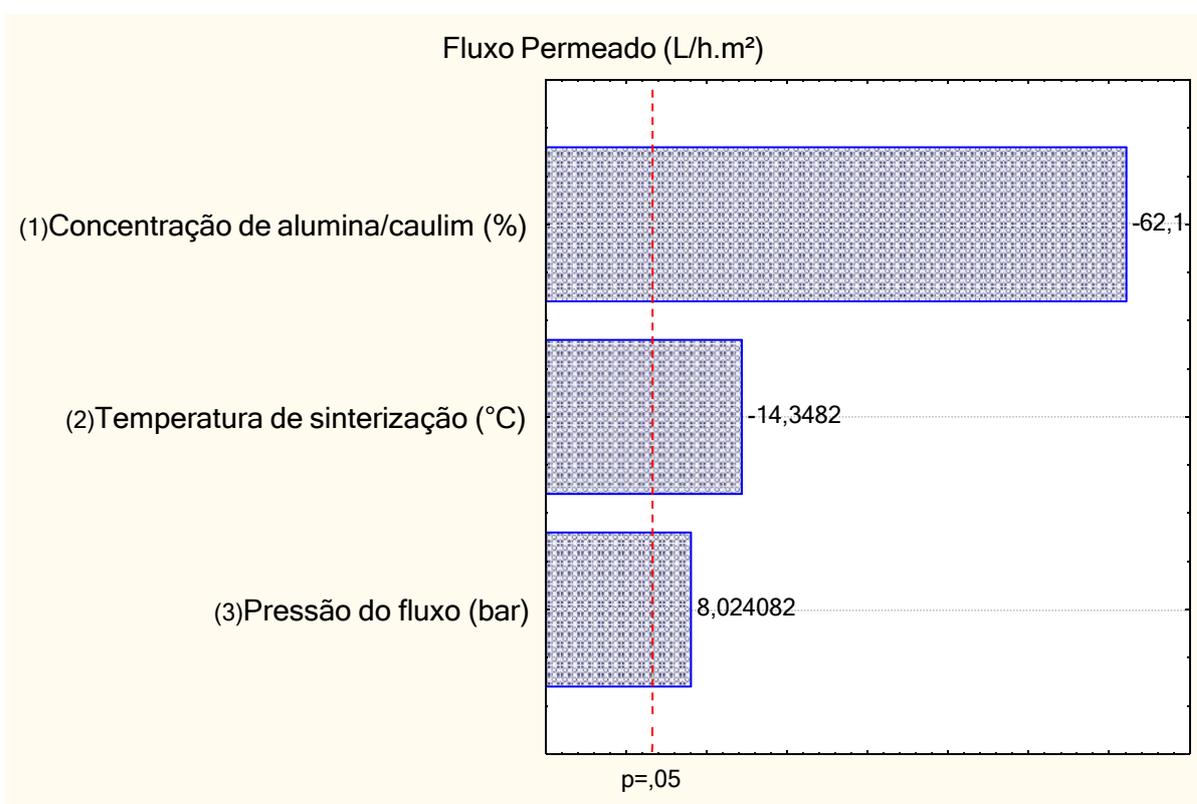
A Tabela 34 apresenta as equações de regressão de acordo com o modelo linear das variáveis de resposta.

Tabela 34 - Modelos matemáticos codificados para o fluxo permeado e o rendimento.

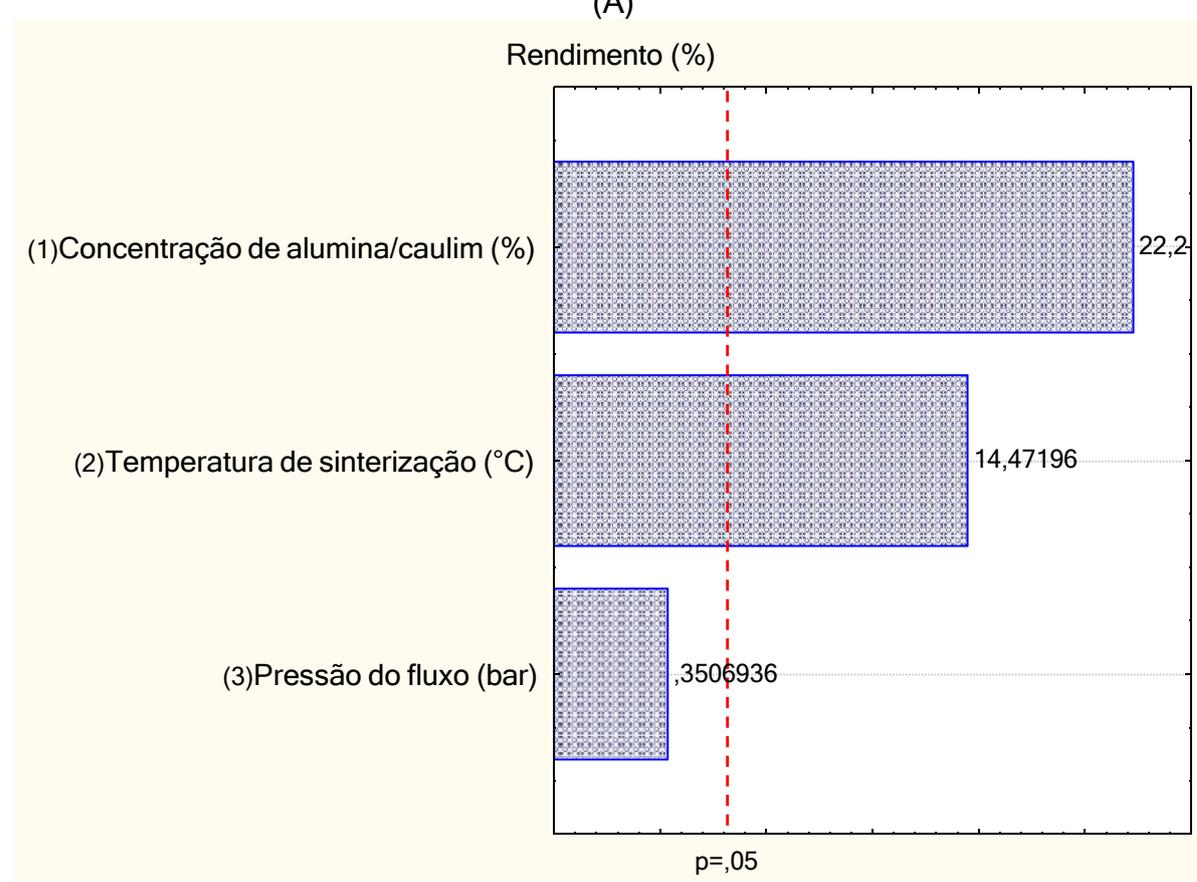
<b>Variável</b>	<b>Modelo matemático codificado</b>
Fluxo Permeado (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	$V = 456,969 \pm 2,430 - 199,805X_{\%A\%C} \pm 3,214 - 46,125X_{\%C} \pm 3,214 + 25,795X_{\text{bar}} \pm 3,214$
Rendimento (%)	$V = 93,388 \pm 0,080 + 2,382X_{\%A\%C} \pm 0,106 + 1,547X_{\%C} \pm 0,106 + 0,037X_{\text{bar}} \pm 0,106$

As equações dos modelos matemáticos codificados com os seus respectivos parâmetros estatísticos e desvios padrão estão representadas na Tabela 34. Para o fluxo permeado todos os termos destacados são considerados estatisticamente significantes ao nível de 95% de confiança. E para o rendimento apenas a pressão de transmembrana do fluxo não é considerada estatisticamente significativa ao nível

de 95% de confiança. A Figura 60 (A e B) apresenta os gráficos de Pareto para as variáveis em estudo.



(A)

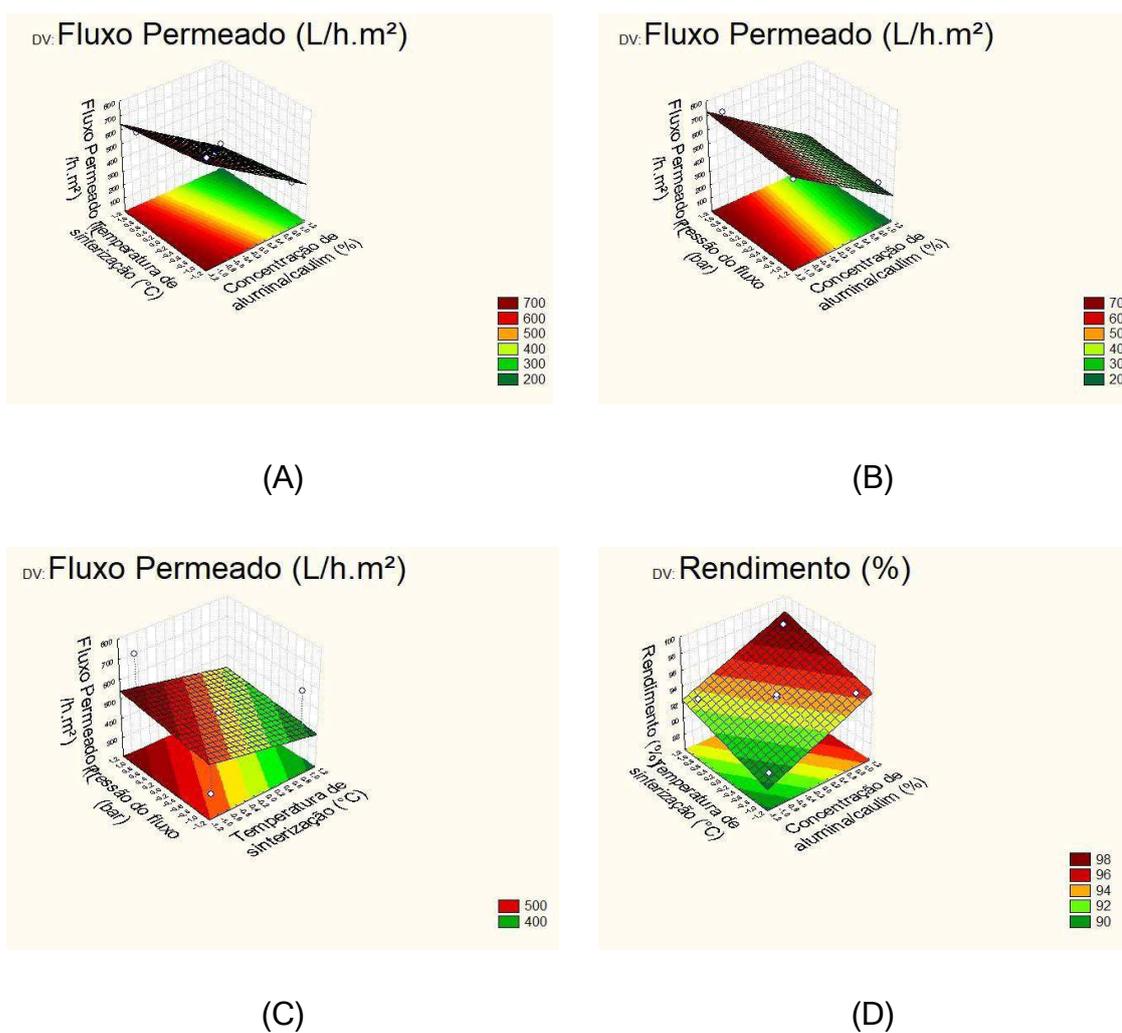


(B)

Figura 60 - Gráfico de Pareto para o modelo linear obtido pelo planejamento fatorial para o fluxo permeado e o rendimento, respectivamente, do índigo *blue* para as membranas de alumina/caulim.

Na Figura 60A, observa-se que o efeito da concentração de alumina/caulim é o mais significativo, seguido pela temperatura de sinterização e pressão de transmembrana do fluxo para o fluxo permeado. Já dois fatores influenciam no rendimento de maneira significativa são: concentração de alumina/caulim e temperatura de sinterização, respectivamente. A pressão de transmembrana do fluxo não obteve efeito significativo no rendimento (Figura 60B).

A Figura 61 apresenta os gráficos de superfície de resposta para o fluxo permeado e rendimento segundo o modelo linear para o teste com índigo *blue*.



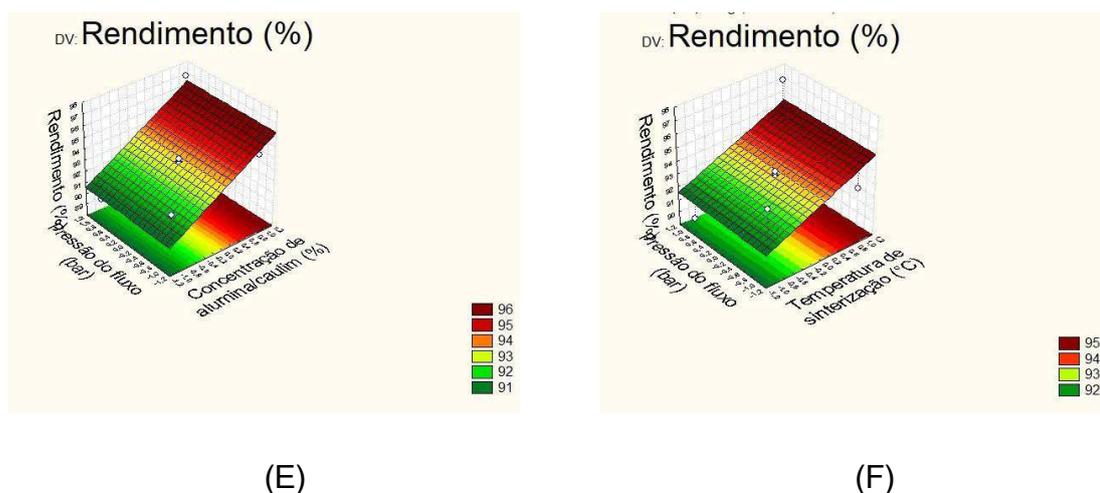


Figura 61 - Superfície de resposta para o fluxo permeado (A) TemperaturaXconcentração, (B) PressãoXconcentração e (C) PressãoXtemperatura. E para o rendimento (D) TemperaturaXconcentração, (E) PressãoXconcentração e (F) PressãoXtemperatura das membranas preparadas com alumina/caulim, após o teste com índigo *blue*.

De acordo com a Figura 61, uma maior concentração de alumina/caulim provoca alterações significativas no fluxo, resultando nos valores mínimos da variável de resposta. Além disso, o ponto ótimo de rendimento (máximo) se encontra na parte superior direita, representado pela cor mais escura, como está descrito nas legendas.

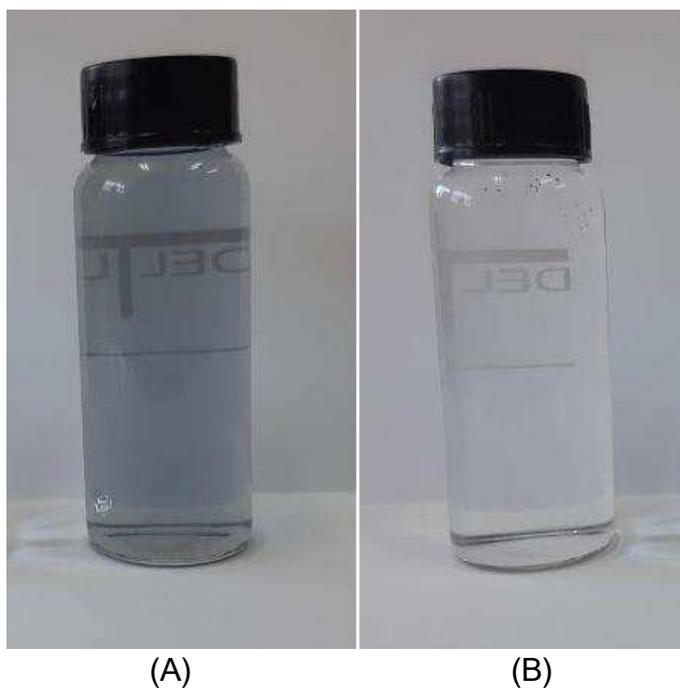


Figura 62 – Antes (A) e após (B) o tratamento do efluente índigo *blue* nas membranas cerâmicas.

Antes e após aplicação das membranas ao ensaio de filtração com índigo blue, é possível observar que as membranas, no geral, apresentaram eficiência elevada, o que foi atribuído as suas características obtidas através da técnica de inversão de fases. A Figura 62 apresenta o efluente à base de índigo e o permeado da membrana 50%C-1500°C-1,5bar com melhor rendimento 99,01%.

Com o uso do planejamento experimental observa-se que as variáveis de entrada para todas as membranas apresentaram comportamentos semelhantes frente ao fluxo e ao rendimento. Foi possível reduzir a quantidade de experimentos, e prever valores de respostas com nível de significância elevado.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados desta pesquisa indicam que foi possível obter membranas de fibra oca a partir da alumina e do caulim, permitindo uma possibilidade de uso do caulim como matéria prima, abundante e de baixo custo, para fabricar membranas com geometria diferente e melhores propriedades.

O aumento do teor de sólidos nas membranas provocou alterações nas fases de alumina, quartzo e mulita. A presença do caulim nas membranas de fibra oca favoreceu a formação de mulita, principalmente nas temperaturas mais elevadas.

Com relação à morfologia as membranas em estudos são porosas assimétricas, com estruturas semelhantes à esponja. As membranas com maior quantidade de alumina e/ou caulim apresentaram maior resistência à flexão e menor porosidade para todas as temperaturas analisadas. O aumento da temperatura de sinterização reduziu a porosidade aparente e o fluxo de permeado, e em contrapartida aumentou a resistência à flexão, e contribuiu para a eficiência dos processos de separação.

Comparando as composições é possível concluir que as membranas de alumina possuem baixa resistência mecânica, e as de caulim baixo valores de fluxo, em compensação a adição de caulim nas membranas de alumina provocou alteração nas fases e conseqüentemente nas propriedades. Em resumo, o caulim aumentou a resistência mecânica sem comprometer as propriedades de fluxo, além disso, os rendimentos foram acima de 90%, com destaque para a composição 56%A-30%C. Comprovando a importância da fabricação de membranas compostas, que visa obter uma mistura das melhores propriedades de cada matéria-prima.

Com relação aos processos de separação do óleo na forma de emulsão e do índigo *blue*, as membranas obtidas apresentaram elevada eficiência em termos de seletividade, com alta taxa de rejeição para os dois tipos de efluentes. Indicando uma melhor recuperação da água com o sistema de membranas proposto, com destaque para a membrana com 50%C-1500°C-1,5bar que apresentou o melhor rendimento, 99,01%, para o efluente à base de índigo.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando contribuir com pesquisas futuras que permitam a extensão deste trabalho de tese, podem ser sugeridos os seguintes pontos:

- Reduzir o teor de alumina nas membranas compostas, visando reduzir o custo de produção;
- Reduzir a temperatura de sinterização das membranas com maior teor de caulim.
- Estudar outros parâmetros de queima, taxa de aquecimento e tempo de permanência na temperatura máxima;
- Adicionar o  $\text{CaCO}_3$  nas membranas de caulim para atuar como agente porogênico, e assim obter maior porosidade;
- Realizar tratamento com ácido fluorídrico (HF) a fim remover a fase vítrea em sílica, para posterior análise da morfologia e maior porosidade;
- Testar membranas de dupla camada com caulim e alumina;
- Aumentar as pressões de transmembrana nas membranas produzidas por caulim, e da mistura alumina/caulim, visando à obtenção de fluxos permeados elevados;
- Aplicar as membranas de fibra oca no tratamento de outros efluentes, tais como: lubrificantes, efluentes de água contaminada com metais pesados, entre outros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, M.; MOWLA, D. Analysis of membrane pore-blocking models applied to the MF of real oily wastewaters treatment using mullite and mullite-alumina ceramic membranes. **Desalination and water treatment**, v. 52, p. 2481-2493, 2014.

ABDULLAH, N.; RAHMAN, M. A.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; JAAFAR, J.; AZIZ, A. A. Preparation and characterization of self-cleaning alumina hollow fiber membrane using the phase inversion and sintering technique. **Ceramics International**, v. 42, p. 12312-12322, 2016.

ADAM, M. R.; OTHMAN, M. H. D.; SHEIKH, S. H.; MOHD M.; TAI, Z. S.; IWAMOTO, Y.; AAFAR, J. Influence of the Natural Zeolite Particle Size Toward the Ammonia Adsorption Activity in Ceramic Hollow Fiber Membrane. **Membranes**, v. 63, p. 2-18, 2020.

ADRAIDER, Y.; PANG, Y. X.; NABHANI, F.; HODGSON, S. N.; SHARP, M. C. A. Al-Waidh Laser-induced deposition of alumina ceramic coating on stainless steel from dry thin films for surface modification. **Ceramics International**, v. 40, p. 6151-6156, 2014.

ALFTESSI, S. A.; OTHMAN, M. H. D.; ADAM, M. R.; FARAG, T. M.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; HUBADILLAH, S. K. Novel silica sand hollow fibre ceramic membrane for oily wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 104975-104989, 2021.

ALVES, H. P.; SILVA, J. B.; CAMPOS, L. F. A.; TORRES, S. M.; DUTRA, R. P. S.; MACEDO, D. A. Preparation of mullite based ceramics from clay-kaolin waste mixtures. **Ceramics International**, v. 42, p. 19086-19090, 2016.

AMPIAN, S. G., **Clays, Mineral Commodity Summaries**, USGS. Washington, 2009. ISBN 978-1-4113-4199-9.

ANADÃO, P., **Ciência e tecnologia de membranas**, Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010. ISBN 8588098504.

ANADAO, P.; MONTES, R. R.; LAROCCA, N. M.; PESSAN, L. A. Influence of the clay content and the polysulfone molar mass on nanocomposite membrane properties. **Applied surface science**, v. 275, p.110-120, 2013.

ARMOA, M. H.; JAFELICCI, J. R. M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia Fatec-JB**, v. 2, p. 80-97, 2011.

ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN, P.; MOHAN, D.; RAJENDRAN, M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additives. **European Polymer Journal**, v. 40, p.2153-2159, 2004.

ARZANI, M.; MAHDAVI, H. R.; SHEIKHI, M.; MOHAMMADI, T.; BAKHTIARI, O. Ceramic monolith as microfiltration membrane: preparation, characterization and performance evaluation. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 456-463, 2018.

ASAADI, M.; WHITE, D. A. A model for determining the steady state flux of inorganic microfiltration membranes. **The Chemical Engineering Journal**, v. 48, p. 11-16, 1992.

AZIZ, M. H. A.; OTHMAN, M. H. D.; HASHIM, N. A.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; HUBADILLAH, S. K., & TAI, Z. S. Pretreated aluminium dross waste as a source of inexpensive alumina-spinel composite ceramic hollow fibre membrane for pretreatment of oily saline produced water. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 2069-2078, 2019.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Application**, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 2004. ISBN 9780470020395.

BALDASSO, C.; BARROS, T. C.; TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, v. 278, p. 381-386, 2011.

BASILE, B.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. K. **Advances in membrane technologies for water treatment: Materials, Process and Applications**, Elsevier Science Publishers, 2015. ISBN: 9781782421269.

BESSA, L. P.; TERRA, N. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Macro-porous dolomite hollow fibers sintered at different temperatures toward widened applications. **Ceramics International**, v. 43, p.16283-1629, 2017.

BIRON, D. D. S.; ZENI, M.; BERGMANN, C. P.; SANTOS, V. D. Analysis of Composite Membranes in the Separation of Emulsions Sunflower oil/water. **Materials Research**, v. 20, p. 843-852, 2017.

BOUAZIZI, A.; BREIDA, M.; KARIM, A.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; CALVO, J. I.; AADDANE, A.; KHIAT, K.; YOUNSSI, S. A. Development of a new TiO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane on flat ceramic support made from natural bentonite and micronized phosphate and applied for dye removal. **Ceramics International**, v. 43, p. 1479-87, 2017.

BOUZERARA, F.; HARABI, A.; ACHOUR, S.; LARBOT, A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1663-1671, 2006.

CARREIRO, M. E. A.; SANTOS, R. C.; SILVA, V. J.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L. Resíduo de quartzito - matéria-prima alternativa para uso em massas de cerâmica estrutural. **Cerâmica**, v. 62, p. 170-178, 2016.

CASTEL, C.; FAVRE, E. Membrane separations and energy efficiency. **Journal of Membrane Science**, v. 548, p. 345-357, 2018.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (CETEM). Rochas & Minerais – Usos e Especificações, Rio de Janeiro-RJ, 2005.

CHA, B. J.; YANG, J. M. Effect of high-temperature spinning and PVP additive on the properties of PVDF hollow fiber membranes for microfiltration. **Macromolecular research**, v. 14, p. 596-602, 2006.

CHAVES, A. C.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SILVA, F. A.; LIMA, R. C. O.; FRANÇA, K. B. Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo. **Cerâmica**, v. 59, p.192-197, 2013.

CHEN, C.Y.; LAN, G.S.; TUAN, W.H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. **Ceramics International**, v. 26, 715-720, 2000a.

CHEN, C.Y.; LAN, G.S.; TUAN, W.H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **European Ceramic Society**, v. 20, p. 2519-2525, 2000b.

CHEN, G.; QI, H.; XING, W.; XU, N. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering. **Journal of Membrane Science**, v. 318, p. 38-44, 2008.

CHEN, Y.F.; WANG, M.C.; HON, M.H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2389-2397, 2004.

CHEN, Y. R.; CHEN, L. H.; CHEN, C. H.; KO, C. C.; HUANG, A.; LI, C. L.; Tung, K. L. Hydrophobic alumina hollow fiber membranes for sucrose concentration by vacuum membrane distillation. **Journal of membrane science**, v. 555, p. 250-257, 2018.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N.; Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction, **Journal of Membrane Science**, v. 151, p.13-28, 1998.

CIVIDANES, L. S.; CAMPOS, T. M.; RODRIGUES, L. A.; BRUNELLI, D. D.; THIM, G. P. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, p. 111-125, 2010.

CONAMA. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.** Publicado no DOU nº 92 em 16/05/2011.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K. A.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, p. 490-498, 2002.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Uso de técnicas de planejamento experimental e programação não linear para otimização de massas cerâmicas triaxiais. **Revista Matéria**, v. 9, p. 271-279, 2004.

CUNHA, F. C. **Preparo de membranas compostas na forma de fibra oca por precipitação simultânea de soluções poliméricas**. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- Rio de Janeiro.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, p. 433-437, 2005.

DE WIT, P.; VAN, D. F. S.; BENES, N. The mechanical strength of a ceramic porous hollow fiber. **Journal of membrane science**, v. 524, p. 721-728, 2017.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. Membrane reactors for low temperature applications: An overview. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 124, p. 282-307, 2018.

FERREIRA, E. D. P.; BESSA, L. P.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Influence of sintering temperature on the morphology of ceramic hollow fibers prepared from niobium pentoxide. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, p. 781-790, 2019a.

FERREIRA, E. D. P.; BESSA, L. P.; CARDOSO, MAGALHÃES, F. D. S.; CARDOSO, V. L., REIS, M. H. M. Improved microstructure of asymmetric niobium pentoxide hollow fiber membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 2436-2445, 2019.

FORTULAN, C. A.; IKEGAMI, R. A.; PURQUERIO, B. M.; HANEDA, R. N.; FONTES, S. R. Manufatura de membranas cerâmicas tubulares. **Minerva**, v. 3, p. 123-130, 2006.

FRANKIEWICZ, T. C.; GERLACH, J. **Removal of hydrocarbons, mercury and arsenic from oil-field produced water**. U.S. Patent n. 6,117,333, 12 set. 2000.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, L.; WANG, B.; GARCÍA-PAYO, M. C.; LI, K.; KHAYET, M. Morphological design of alumina hollow fiber membranes for desalination by air gap membrane distillation. **Desalination**, v. 420, p. 226-240, 2017.

GEERKEN, M. J.; GROENENDIJK, M. N. W.; LAMMERTINK, R. G. H.; WESSLING, M. Placas de bico de metal micro-fabricadas usadas para emulsificação de água em óleo e óleo em água. **Journal of Membrane Science**, v. 310, p. 374-383, 2008.

GOMES, A.S.; PALMA, J.J.C.; SILVA, C.G. Causas e conseqüências do impacto ambiental da exploração dos recursos minerais marinhos. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18, p. 447-454, 2000.

GONÇALVES, P. S. **Influência do caulim nas características reológicas de esmaltes cerâmicos**. 2003. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Universidade de São Paulo - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo- São Paulo.

GORINI, A. P. F., O segmento de índigo. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, v. 10, p. 313-334, 1999.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. Second ed, International Series in the Earth and Planetary Sciences, McGraw-Hill Book Company. New York, 1968. ISBN 9780070248366.

GUARATI, C. I.; ZANONI, M. V.; Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUO, X. L.; HUANG, M.; YAN, J.; LI, S.; WANG, K.; SI, R.; CHEN, C. Y. Correlation effects on the fine-structure splitting within the 3d ground configuration in highly-charged Co-like ions. **Chinese Physics B: English version**, v. 1, p. 535-542, 2016.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. E-papers, 2006. ISBN 85-7650-085-x.

HARUN, Z.; HUBADILLAH, S. K.; HASAN, S.; YUNOS, M. Z. Effect of thermodynamic properties on porosity of ceramic membrane prepared by phase inversion. **Applied mechanics and materials**, v. 575, p. 31-35, 2014.

HEBBAR, R. S.; ISLOOR, A. M.; Ismail, A. F. Preparation and evaluation of heavy metal rejection properties of polyetherimide/porous activated bentonite clay nanocomposite membrane. **RSC Advances**, v. 4, p. 47240-47248, 2014.

HENCH, L. L.; ULRICH, D. L. **Ultrastructural processing of ceramics, glasses and composites**. Florida univ gainesville dept of materials science and engineering, 1984.

HILAL, NIDAL; ISMAIL, AHMAD FAUZI; WRIGHT, CHRIS. **Membrane fabrication**, CRC Press. Boca Raton, 2015. ISBN 9780429161889.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, p. 359-374, 1999.

HONDA, S.; OGIHARA, Y.; HASHIMOTO, S; IWAMOTO, Y. Thermal shock properties of porous alumina for support carrier of hydrogen membrane materials. **Advances in Bioceramics and Porous Ceramics III: Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 31, p. 127-137, 2010.

HUANG, S. C.; HUANG, C. T.; LU, S. Y.; CHOU, K. S. Ceramic/polyaniline composite porous membranes. **Journal of Porous Materials**, v. 6, p. 153-159, 1999.

HUBADILLAH, S. K.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; SALLEH, W. N. W.; BASRI, H.; YUNOS, M. Z.; GANI, P. Preparation and characterization of low cost porous ceramic membrane support from kaolin using phase inversion/sintering technique for gas separation: effect of kaolin content and non-solvent coagulant bath. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 112, p. 24-35, 2016.

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; IWAMOTO, Y.; YUSOP, M. Z. M. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fiber membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. **Ceramics International**, v. 44, p. 10498-10509, 2018a.

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; HARUN, Z.; NOMURA, M. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. **Ceramics International**, v. 44, p. 4538-4560, 2018b.

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J. A low cost hydrophobic kaolin hollow fiber membrane (h-KHFM) for arsenic removal from aqueous solution via direct contact membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 214, p. 31-39, 2019.

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; RAHMAN, M. A.; ISMAIL, A. F.; JAAFAR, J. Preparation and characterization of inexpensive kaolin hollow fibre membrane (KHFM) prepared using phase inversion/sintering technique for the efficient separation of real oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 2349-2367, 2020.

JAMALLUDIN, M. R.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D.; HUBADILLAH, S. K.; YUNOS, M. Z.; ISMAIL, A. F. Morphology and property study of green ceramic hollow fiber membrane derived from waste sugarcane bagasse ash (WSBA). **Ceramic International**, v. 44, p.18450-18461, 2018.

JIANG, A.; AWASTHI, N.; KOLMOGOROV, A. N.; SETYAWAN, W.; BÖRJESSON, A.; BOLTON, K.; HARUTYUNYAN, A. R.; CURTAROLO, S. Theoretical study of the thermal behavior of free and alumina-supported Fe-C nanoparticles. **Physical review B**, v. 75, p. 205426-1 - 205426-12, 2007.

JUNIOR, W. B. B. **Desenvolvimento de membranas anisotrópicas compostas de poliuretano/poli(éter sulfona) para recuperação de hidrocarbonetos voláteis**. 2011 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- Rio de Janeiro.

KHAN, A. Y.; TALEGAONKAR S.; IQBAL Z.; AHMED, F. J.; KHAR, R. K. Multiple emulsions: an overview. **Journal of Current Drug Delivery**, v. 3, p. 429-443, 2006.

KINGSBURY, B.F.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fiber membranes. **Journal of membrane science**, v. 328, p. 134-140, 2009.

KINGSBURY, B. F. K.; WU, Z.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fiber membranes: a perspective on multifunctional catalytic membrane reactors. **Catalysis Today**, v. 156, p. 306-315, 2010.

KOGEL, J. E. Mining and processing kaolin. **Elements**. v. 10, p. 189-193, 2014.

KOURAS, N.; HARABI, A.; BOUZERARA, F.; FOUGHALI, L.; POLICICCHIO, A.; STELITANO, S.; GALIANO, F.; Figoli, A. Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 3159-3165, 2019.

KUMAR, R. V.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of membrane science**, v. 490, p. 92-102, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LANG, W. Z.; XU, Z. L.; YANG, H.; TONG, W. Preparation and characterization of PVDF-PFSA blend hollow fiber UF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 288, p.123-131, 2007.

LAVEZO, A. E. **Estudo da minimização do custo de um processo de separação de misturas gasosas multicomponentes através da membrana de fibra oca**. 2006. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Engenharia e Arquitetura da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-São Paulo.

LEE, M.; WANG, B.; LI, K. New designs of ceramic hollow fibers toward broadened applications. **Journal of Membrane Science**, v. 503, p. 48-58, 2016.

LEE, M.; WU, Z.; LI, K. Advances in ceramic membranes for water treatment. **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment**, v. 1, p. 43-82, 2015.

LEE, M.; WU, Z.; WANG, R.; LI, K. Micro-structured alumina hollow fibre membranes - potential applications in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 39-48, 2014.

LEE, W. E.; IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2583-2586, 2001.

LEECH, C. A. Oil flotation processes for cleaning oil produced water. AIChE Annual Meeting, Houston, 1987.

LEENAARS, A. F. M.; BURGGRAAF, A. J. The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores. **Journal of colloid and interface science**, v. 105, p. 27-40, 1985.

LEITE, J. Y. P.; SOUSA, L. D. A.; HARIMA, E. Rejeito de Caulim de APL de Pegmatito do RN/PB - Uma Fonte Promissora para Cerâmica Branca. **HOLOS**, v. 3, p. 212-222, 2007.

LI, J.; LIN, H.; LI, J.; WU, J. Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2929-2936, 2009.

LI, L.; CHEN, M.; DONG, Y.; DONG, X.; CERNEAUX, S.; HAMPSHIRE, S. A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 2057-2066, 2016.

LI, M.; ZHOU, S.; XUE, A.; SU, T.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; XING, W. Fabrication of porous attapulgite hollow fiber membranes for liquid filtration. **Materials Letter**, v. 161, p. 132-135, 2015.

LIN, P.; TSAI, D. Preparation and analysis of a silicon carbide composite membrane. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, p. 365-372, 1997.

LIMA, R. C. O.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SILVA, M. C.; SILVA, C. D. Aproveitamento do resíduo de serragem de granito para fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 163-169, 2011.

LIRA, H. L.; FREITAS, N. L.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. F.; KIMINAMI, R. H. G. A.; N., F. E. **Combustion synthesis of alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders**. In: Fifth International Latin-American conference on powder technology. Costa do Sauípe (BA), 2005.

LIU, F. J.; CHOU, K. S. Characterization of microstructure and properties of porous ceramics made by extrusion. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 31, p. 49-56, 2017.

LIU, S.; LI, K.; HUGHES, R. Preparation of porous aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hollow fibre membranes by a combined phase-inversion and sintering method. **Ceramics International**, v. 29, p. 875-881, 2003.

LIU, X.; WANG, S.; MIAO, J.; LIU, Y.; YAN, X.; CHEN, S. Enhanced performance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped yttria stabilized zirconia hollow fiber membranes for water treatment. **Ceramics International**, v. 42, p. 15618-1562, 2016.

LIU, Y.; CHAE, H. G.; CHOI, Y. H.; KUMAR, S. Effect of carbon nanotubes on sintering behavior of alumina prepared by sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, p. 6579-6587, 2014.

LUSCHTINETZ, R.; OLIVEIRA, A. F.; FRENZEL, J.; JOSWIG, J. O.; GOTTHARD, S.; DUARTE, H. A. Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces. **Surface Science**, v. 602, p. 1347-1359, 2008.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B. **Argila Caulim**. In **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**, v. 1, p. 239-253, 2008.

MAGLIANO, M.; PANDOLFELLI, V. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras-revisão (Refractories mullitization with different sources of reactants-review). **Cerâmica**, v. 56, p. 368-75, 2010.

MALDONADO, J. **Membranas e processos de Separação**. Rio de Janeiro: DEPM/CTM/INT, 1991.

MANSOURIZADEH, A.; AZAD, A. J. Preparation of blend polyethersulfone/cellulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes for oil-water separation. **Journal of Polymer Research**, v. 21, p. 1-9, 2014.

MANUAL PETROBRAS. Manual do sistema de gestão da qualidade e SMS do GLAF. Determinação do teor de óleo e graxa por espectrofotometria de absorção molecular, 2000.

MATTA, V. M.; CABRAL, L. M.; MORETTI, R.H. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of Food Engineering , Dublin**, v. 61, p. 477-482, 2004.

MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; LIMA, D. F.; LIMA, C. A. P. D. Hybrid membranes of polyamide applied in treatment of waste water. **Materials Research**, v. 20, p. 308-316, 2017.

MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, p. 36-43, 2013.

MEDEIROS, S. G.; DUTRA, R. P. S.; GRILO, J. P. F.; MARTINELLI, A. E.; PASKOCIMAS, C. A.; MACEDO, D. A. Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulinitica da Paraíba e hidróxido de alumínio. **Cerâmica**, v. 62, p. 266-271, 2016.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Revista Matéria**, v. 12, p. 226-236, 2007.

MEKASUWANDUMRONG, O.; TANTICHUWET, P.; CHAISUK, C.; PRASERTHDAM, P. Impact of concentration and Si doping on the properties and phase transformation behavior of nanocrystalline alumina prepared via solvothermal synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, p. 208-214, 2008.

MINERAL, DNPM Sumário. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Ministério das Minas e Energia**. Brasília, 2018.

MOHAMMADI, T.; KIKHAVANDI, T.; MOGHBELI, M. R. Synthesis and characterization of poly(ether-block-amide) membranes for pervaporation of organic/aqueous mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p.1917-1923, 2008.

MORROW, L. R.; MIRANDA, N. R.; MÁRTIR, W. K.; AGHAZEYNALI, H. **Method of removing water soluble organics from oil process water**. U.S. Patent n. 5,804,078, 8 set. 1998.

MUELLER, U.; WITTE, M. Ceramic membranes – Case related protocol for optimal operational conditions to treat filter backwash water. **Techneau**, v. 1, p. 1-2, 2007.

MULDER, M. **Basic Principles of membrane technology**, Springer. Boston, 1996. ISBN 978-94-009-1766-8.

NASCIMENTO, J. S. **Separação de hidrogênio de misturas gasosas através de membranas de carbono do tipo fibra oca**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- Rio de Janeiro.

NASCIMENTO, M. R.; DINIZ, A. M. P.; ARAÚJO, M. H. P. O. Reaproveitamento do rejeito de caulim, de Junco do Seridó-PB, na síntese de zeólitas. **Revista Principia**, v. 23, p. 77-86, 2015.

NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. Photochemistry of petroleum: I. Systematic study of a Brazilian intermediate crude oil. **Marine chemistry**, v. 63, p. 93-104, 1998.

NIKKOLA, J.; SIEVÄNEN, J.; RAULIO, M.; WEI, J.; VUORINEN, J.; TANG, C. Y. Surface modification of thin film composite polyamide membrane using atomic layer deposition method. **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 174-180, 2014.

OTHMAN, M. H. D.; WU, Z.; DROUSHIOTIS, N.; DORASWAMI, U.; KELSALL, G.; LI, K. Single-step fabrication and characterisations of electrolyte/anode dual-layer hollow fibres for micro-tubular solid oxide fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 351, p. 196-204, 2010.

OUN, A.; TAHRI, N.; MAHOUCHE-CHERGUI, S.; CARBONNIER, B.; MAJUMDAR, S.; SARKAR, S.; SAHOO, G. C.; BEN AMAR, R. Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 126-33, 2017.

PARK, J. Y.; OH, S. G.; PAIK, U.; MOON, S. K. Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent. **Materials Letters**, v.56, p. 429-434, 2002.

PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, p. 766-772, 2005.

PAUZAN, M. A. B.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, N. J.; PUTEH, M. H.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J. Fabrication of zirconia-kaolin dual layer hollow fiber membrane: Physical and performance study for industrial wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 102031-102044, 2021.

PEREIRA, C. C.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Spinning process variables and polymer solution effects in the die-swell phenomenon during hollow fiber membranes formation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, p. 4-7, 2000.

PEREIRA, C. C.; NOBREGA, R.; PEINEMANN, K. V.; BORGES, C. P. Hollow fiber membranes obtained by simultaneous spinning of two polymer solutions: a morphological study. **Journal of membrane science**, v. 226, p. 35-50, 2003.

PETROBRAS. Disponível em: < <https://petrobras.com.br/pt/l/>>. Acesso em: 28 de Maio de 2020.

PRADO, A. C. A.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T.; MENEGAZZO, A. P. M. Redução da susceptibilidade à deformação piroplastica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes através da adição de matérias-primas. **Cerâmica**, v. 54, p. 7-20, 2008.

PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 87-119, 1991.

QUEIROS, Y. G.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. Oily water treatment using polymeric material: use, saturation and regeneration. **Polímeros**, v. 16, p. 224-229, 2006.

QUEIROZ, M. T. A.; DE LIMA, L. R. P.; ALVIM, L. B.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Gestão de resíduos na indústria têxtil e sua relação com a qualidade da água: estudo de caso. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, v. 8, p. 114- 135, 2016.

SALEHI, E.; MADAENI, S. S.; SHAMSABADI, A. A.; LAKI, S. Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study. **Ceramics International**, v. 40, p. 4805-4810, 2014.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. I. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, p. 108-116, 2014.

SANTANA, L. N. L.; GOMES, J.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; MENEZES, R. R., SEGADÃES, A. M. Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 28-33, 2014.

SANTOS, P. S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2nd Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, 1992.

SANTOS, S. M., WIESNER, M. R. Ultrafiltration of water generated in oil and gas production. **Water Environment Research**, v. 69, p. 1120-1127, 1997.

SAINZ, M. A.; SERRANO, F. J.; AMIGO, J. M.; BASTIDA, J.; CABALLERO, A. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 403-412, 2000.

SARKAR, S.; BANDYOPADHYAY, S.; LARBOT, A.; CERNEAUX, S. New clay-alumina porous capillary supports for filtration application. **Journal of membrane science**, v. 392, p. 130-136, 2012.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, p. 322-338, 2007.

SILVA, F. A.; LIRA H. L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.

SILVA, M. C.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L. Confecção de membranas cerâmicas assimétricas em diferentes geometrias: avaliação da morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.10, p.95-101. 2015.

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Membrana cerâmica assimétrica à base de argila para aplicação em processos de microfiltração: influência do tempo de deposição. **Cerâmica**, v. 60, p. 436-442, 2014.

SINGH, P. K.; GANGOPADHYAY, P. K.; SHARMA, V. P. Beneficiation of china-clay by chemical decolorization and their industrial utilization. **Research and Industry**, v. 36, p. 88-91, 1991.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. **An Introduction to membrane science and technology**, Weinheim: Wiley-VCH. Italy, 2011. ISBN 978-3-527-32451-4.

STRATHMANN, H; KOCK, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. **Desalination**, v. 21, p. 241-255, 1977.

THAKUR, A. K. P.; BAGCHI, B.; HOQUE, N. A. Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina-mullite composite derived from natural Ganges clay. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 349-358, 2015.

THOMPSON, R. **Industrial inorganic chemicals: production and uses**, Raymond Ed. Royal Society of Chemistry, 1995. ISBN 9780854045143.

UHLHORN, R. J. R.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J. Gas transport and separation with ceramic membranes, Part II. Syntesis and separation properties of microporous membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 66, p. 271-287, 1992.

USMAN, J., OTHMAN, M. H. D., ISMAIL, A. F., RAHMAN, M. A., JAAFAR, J., & ABDULLAHI, T. Comparative study of Malaysian and Nigerian kaolin-based ceramic hollow fiber membranes for filtration application. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 2, 182-185, 2020.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. **Journal of Membrane Science**, v. 379, p. 154-163, 2011.

VASCONCELOS, W. L. Descrição da permeabilidade em cerâmicas porosas. **Cerâmica**, v. 43, p. 119-122, 1997.

WANG, K. Y.; LI, D. F.; CHUNG, T. S.; CHEN, S. B. The observation of elongation dependent macrovoid evolution in single-and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes. **Chemical engineering science**, v. 59, p. 4657-4660, 2004.

WANG, T.; ZHANG, Y.; LI, G.; LI, H. Preparation and characterization of alumina hollow fiber membranes. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 3, p. 265-271, 2009.

XAVIER, L. A.; OLIVEIRA, T. V. D.; KLITZKE, W.; MARIANO, A. B.; EIRAS, D.; VIEIRA, R. B. Influence of thermally modified clays and inexpensive pore-generating and strength improving agents on the properties of porous ceramic membrane. **Applied Clay Science**, v.168, p. 260-268, 2019.

XU, Y. C.; CHENG X. Q.; LONGO J.; SHAO L. Uma nova estratégia de modificação de monoamina para membrana de nanofiltração de solvente orgânico de alto desempenho (OSN) para separações moleculares sustentáveis. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 77-89, 2016.

YIN, J.; ZHU, G.; DENG, B. Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)/polysulfone (PSU) mixed matrix hollow fiber membranes for enhanced water treatment. **Journal of membrane science**, v. 437, p. 237-248, 2013.

ZAWRAH, M. F.; KHATTAB, R. M.; GIRGIS, L. G.; SHEREEFY, E. E. E.; SAWAN, S. E. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 40, p. 5299-5305, 2014.

ZHU, W.; LIU, Y.; GUAN, K.; PENG, C.; QIU, W.; WU, J. Integrated preparation of alumina microfiltration membrane with super permeability and high selectivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, 1316-1323, 2019.

ZUO, J.; CHUNG, T. S.; O'BRIEN, G. S.; KOSAR, W. Hydrophobic/hydrophilic PVDF/Utem dual-layer hollow fiber membranes with enhanced mechanical properties for vacuum membrane distillation. **Journal of membrane science**, v. 523, p. 103-110, 2017.