



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



# **Utilização de alumina e dolomita na fabricação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca**

Autor: Lidiane Pereira Bessa

Uberlândia – MG  
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



# **Utilização de alumina e dolomita na fabricação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca**

Autor: Lidianne Pereira Bessa

Orientador (a): Dr<sup>a</sup>. Miria Hespanhol Miranda Reis

Coorientador (a): Dr<sup>a</sup>. Vicelma Luiz Cardoso

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG  
2018



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

B557u      Bessa, Lidiane Pereira, 1991-  
2018      Utilização de alumina e dolomita na fabricação de membranas  
cerâmicas do tipo fibra oca / Lidiane Pereira Bessa. - 2018.  
107 f. : il.

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.  
Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.184>  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Filtração por membranas - Teses.  
3. Dolomita - Teses. 4. Cimento de alumina - Teses. I. Reis, Miria  
Hespanhol Miranda, . II. Cardoso, Vicelma Luiz, . III. Universidade  
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química. IV. Título.

---

CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262


DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 8 DE FEVEREIRO DE 2018

BANCA EXAMINADORA:



---

Prof.ª Dr.ª Miria Hespanhol Miranda Reis  
Orientadora - FEQUI/UFU




---

Prof.ª Dr.ª Vicelma Luiz Cardoso  
Coorientadora - FEQUI/UFU



---

Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



---

Prof.ª Dr.ª Maria Inês Martins  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

Dedico este trabalho aos meus pais, Gilda Pereira dos Santos Bessa e João Louredo de Bessa, que sempre apoiaram minhas decisões com fé, amor e carinho, desde o início da minha caminhada.

---

---

# AGRADECIMENTOS

---

---

A **Deus**, por estar presente ao meu lado em todos os momentos, me guiando e iluminando meu caminho com saúde, sabedoria e paz nesta caminhada, além de cuidar de toda minha família. Ao meu pai **João Louredo de Bessa**, por sempre acreditar em mim e oferecer todo apoio necessário em todas as minhas decisões, pai eu tenho muito orgulho de ser sua filha. A minha mãe **Gilda Pereira dos Santos Bessa**, por seu amor incondicional, obrigada mãe pela compreensão e pelo carinho a todo momento, amo muito você. Ao meu irmão **Rodrigo Pereira Bessa**, sempre um grande amigo, dedicando-se a todo momento no cuidado com os meus pais, e zelo pela minha família. Ao meu namorado e melhor amigo **Rodrigo Hipólito Azevedo de Oliveira**, pelo apoio diário, companheirismo e carinho em todos os momentos (durante minha graduação e nesta etapa do mestrado), não tenho dúvidas de que você, “Guti Gutí”, ensinou-me demais sobre “força e honra”, obrigada por acreditar em mim, muitas vezes mais que eu mesma.

A **Mayara Dorneles** e a **Tânia Hipólito Azevedo de Oliveira** que já fazem parte da minha família, e que sempre estiveram presentes nos meus bons momentos durante esta caminhada. As minhas primas lindas e que também são minhas grandes amigas **Mariana Bessa Santos**, **Kamila Lorryne de Oliveira**, **Camila Alves** e **Ana Luiza Brito**, vocês me proporcionam sempre momentos de muita alegria. A **Marina Del Bianco** e a **Laís Kheir** que moraram comigo durante a graduação e foram verdadeiras companheiras a todo momento. A **Brunna Ribeiro** que conheci no final do mestrado, mas que já fez parte de bons momentos e me contagia com sua força para enfrentar a vida.

A minha orientadora **Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup> Miria Hespanhol Miranda Reis**, pela parceria e dedicação na realização deste trabalho, sendo seu apoio a causa preponderante que tanto motivou-me a realizar um trabalho de excelência. A minha coorientadora **Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vicelma Luiz Cardoso** que me acompanhou na graduação e no mestrado, sempre com uma visão realista e positiva; auxiliando-me na escolha do tema e, também, no desenvolvimento deste trabalho. A doutoranda **Nátalia Mazzarioli Terra**, que sempre esteve presente me ajudando nesta

pesquisa, com muita dedicação. Ao **Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique** que nos forneceu o material dolomita utilizado neste estudo. Ao **Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde** que nos auxiliou em diversas análises realizadas neste estudo. A **Faculdade de Engenharia Civil (FECIV)** que esteve a disposição no auxílio com os testes de resistência mecânica das fibras. Ao técnico **Rafael Ramos Heilbuth**, por sua paciência e disposição em todos os momentos durante as análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A todos os integrantes do laboratório NUCBIO da FEQUI, e em especial a alguns alunos que foram companheiros durante essa jornada estando sempre dispostos a ajudar em momentos difíceis, no decorrer desta pesquisa: Flávia Magalhães, Eduardo Ferreira, Franz Berbet, Marlon Bindes, Fernanda Arzani, Luis Henrique Menêzes, Carla Sousa, Felipe Santos, Igor Costa, Larysse Caixeta, Olga Santos, Stella Ramos, Taciana Soares, Lucas Gomes, Letícia Rade, Dyovani Bruno, Isadora Torres, Arthur Godoy, Thamirys Coutinho, Camila Lamanes, Ana Carolina Mota, Atyene Freitas, Tais Abrantes e Bruna Cabral.

Agradeço também ao apoio financeiro: CAPES, FAPEMIG e CNPq.

“Fé é o pássaro que sente a luz e canta quando a madrugada é ainda escura.”

(Rabindranath Tagore)

“Continue a nadar, continue a nadar...”

(Dory, Procurando Nemo)

---

---

# SUMÁRIO

---

---

LISTA DE FIGURAS .....	9
RESUMO .....	12
ABSTRACT .....	13
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	14
1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1. Objetivos .....	15
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1. Processos de separação por membranas.....	17
2.2. Síntese de membranas .....	20
2.2.1. Alternativas para produção de membranas cerâmicas .....	20
2.2.2. Inversão de Fases .....	27
2.2.3. Fundamentos da Sinterização.....	31
2.2.4. Método de inversão de fases seguido de sinterização .....	32
2.3. Material cerâmico utilizados na fabricação de membranas .....	35
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	38
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	38
3.1. Material .....	38
3.2. Preparação das fibras ocas .....	38
3.3. Reutilização da alumina .....	43
3.4. Adição de camada polimérica pelo método dip-coating.....	44
3.5. Caracterizações .....	45
3.5.1. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
3.5.2. Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) .....	46
3.5.3. Espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX) .....	46

3.5.4. Análise granulométrica .....	47
3.5.5. Resistência mecânica .....	47
3.5.6. Permeabilidade à água.....	47
3.5.7. Solubilidade em água .....	47
3.5.8 Análises estatísticas .....	48
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	49
4.1. Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca de alumina .....	49
4.2. Influência da granulometria do material cerâmico nas fibras de alumina .....	53
4.3. Produção de membranas compostas por alumina e PESf .....	56
4.4. Reutilização da alumina .....	63
4.5. Fibras ocas produzidas utilizando dolomita como material cerâmico .....	64
4.6. Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca com dolomita e alumina .....	81
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	94
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	94
5.1. Conclusões .....	94
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	95
APÊNDICE A .....	97
REFERÊNCIAS .....	101



---

---

# LISTA DE FIGURAS

---

---

Figura 1 – Classificação das membranas sintéticas quanto a morfologia, geometria e material de fabricação.....	18
Figura 2 – Representação de etapas e processos gerais envolvidos na produção de membranas cerâmicas. ....	21
Figura 3 - Esquematização da aplicação do método slip casting para produção de uma membrana tubular. ....	22
Figura 4 - Esquematização da etapa de extrusão para formação de membrana tubular cerâmica: 1- suspensão cerâmica; 2 – suporte tubular e 3 – seção transversal tubular formada na membrana (Adaptado de LI, 2007). ....	23
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura de uma membrana composta, formada por um suporte cerâmico e uma camada de paládio obtida por TONG et al. (2008). ....	26
Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura da estrutura de uma membrana composta formada por um suporte cerâmico de mullite (1) e uma camada externa de titânio (2), produzida por ZHU et al. (2016). ....	27
Figura 7 - Fieira utilizada na extrusão da suspensão cerâmica para formação da geometria fibra oca (Adaptado de HABERT et al. (2006)). ....	33
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura das estruturas das fibra ocas de alumina verificadas sem a presença de air-gap e com air-gap de 15 cm, por KINGSBURY e LI (2009). ....	34
Figura 9 - Fibras ocas por LI et al. (2016) com diferentes vazões de coagulante interno.....	35
Figura 10 - Procedimento realizado na fabricação da suspensão cerâmica.....	39
Figura 11 - Esquematização da unidade experimental de produção de fibras ocas. 1 e 2 – controladores de vazão; 3 e 4 – bombas seringas do coagulante interno e da suspensão cerâmica, respectivamente; 5 – extrusora; 6 – air-gap; 7 – banho coagulante externo; 8 – fibra oca. ....	39
Figura 12 - Fluxograma com as fibras produzidas utilizando alumina pura e os parâmetros avaliados. ....	41
Figura 13 - Fluxograma com as temperaturas avaliadas nas fibras produzidas utilizando dolomita pura e misturas de dolomita e alumina em sua composição. ....	43

Figura 14 - Procedimento realizado para a deposição da camada de PESf na superfície externa da Fibra B para formação de uma fibra composta.....	45
Figura 15 - MEV das estruturas das fibras produzidas com os solventes: (a) NMP (Fibra A), (b) DMSO (Fibra B).....	49
Figura 16 - Imagens do MEV das estruturas na seção transversal e na superfície externa das fibras: (a) Fibra B-50 e (b) Fibra B-20. ....	54
Figura 17 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para diferentes concentrações da suspensão polimérica (PESF) utilizadas na formação da camada composta da Fibra B. ....	57
Figura 18 - Variação da viscosidade com a concentração da suspensão polimérica para uma taxa de cisalhamento fixa de 66 s <sup>-1</sup> .....	58
Figura 19 - Estruturas na seção transversal e na superfície externa da Fibra B camada polimérica nas concentrações de 70, 80, 100, 125 e 150 g/L, conforme apresentado na Fig. 12.....	58
Figura 20 - Estrutura na seção transversal e na superfície externa da Fibra B50-P150. ....	61
Figura 21 - MEV da morfologia, seção transversal e superfície externa da Fibra C produzida com alumina reutilizada.....	63
Figura 22 - MEV do pó de dolomita natural. ....	65
Figura 23 - Distribuição granulométrica do pó de dolomita natural. ....	66
Figura 24 - Curvas de TGA e DTA do pó de dolomita. ....	66
Figura 25 - Espectro de DRX do (a) pó de dolomita e (b) pó de dolomita sinterizado a diferentes temperaturas.....	69
Figura 26 - Imagens do MEV da seção transversal das fibras de dolomita sinterizadas à diferentes temperaturas: (a) sem sinterização (precursor da fibra), (b) 400°C, (c) 1250°C e (d) 1350°C.....	72
Figura 27- Comparação das estruturas verificadas entre as Fibras B e D, sinterizadas a 1350°C. ....	75
Figura 28 - Concentrações de íons cálcio (Ca <sup>2+</sup> ) e de íons (Mg <sup>2+</sup> ) na água em contato com a fibra no decorrer do tempo. ....	78
Figura 29 - Valores das resistências das Fibras D sinterizadas a 400, 1250 e 1350 °C após o contato com água, no decorrer do tempo.....	79
Figura 30 - Massas das Fibras D sinterizadas a 400, 1250 e 1350 °C após o contato com água, no decorrer do tempo.....	80

Figura 31 - Imagens do MEV das morfologias da membrana e da superfície externa da Fibra D- 75 obtidas com o tratamento térmico: (a) sem sinterização, (b) 400°C, (c) 1100°C, (d) 1250°C e (e) 1350 °C.....	81
Figura 32- Análise de DRX da Fibra D-75 nas temperaturas de sinterização: 800°C, 1000°C, 1100°C, 1250°C e 1350°C. ....	84
Figura 33 - MEV da morfologia na espessura e da superfície externa da Fibra D-50 obtida com os tratamentos térmicos: (a) sem sinterização (b) 1100°C, (c) 1250°C e (d) 1350 °C. ....	88
Figura 34 - Análise de DRX da Fibra D-50 nas temperaturas de sinterização: 800°C, 1000°C, 1100°C, 1250°C e 1350°C.....	89
Figura 35 - MEV da morfologia da espessura e da superfície externa da fibra D-25 obtida à diferentes temperaturas de sinterização: (a) sem sinterização, (b) 400°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1250 °C e (f) 1350°C. ....	90
Figura 36 - Análise de DRX da Fibra D-25 nas temperaturas de sinterização: 800°C, 1000°C, 1100°C, 1250°C e 1350°C.....	93

## RESUMO

O processo de separação por membranas tem ganhado destaque para purificação de diferentes fluidos em diversas aplicações. Devido às vantagens das membranas inorgânicas cerâmicas (maiores resistências química, térmica e mecânica) com relação às membranas orgânicas poliméricas, diversos estudos tem se direcionado na produção de membranas cerâmicas. Uma das dificuldades encontradas no uso generalizado das membranas cerâmicas está no elevado custo do material cerâmico. Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi produzir membranas do tipo fibra oca pelo método de inversão de fases seguido de sinterização utilizando diferentes materiais cerâmicos. A morfologia da membrana fabricada depende diretamente da composição da suspensão cerâmica preparada e dos parâmetros de extrusão aplicados. Assim, dois solventes (dimetilsulfóxido (DMSO) e N-metil-2-pirrolidona (NMP)) foram avaliados para preparar a suspensão cerâmica com alumina de baixa granulometria (1  $\mu\text{m}$ ). Foi possível observar que o uso de DMSO como solvente proporciona uma maior densidade de filamentos na estrutura das membranas, quando comparado ao NMP. Avaliou-se também a possibilidade de adicionar alumina com maior granulometria ( $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ ) na suspensão cerâmica com alumina fina (1  $\mu\text{m}$ ) a fim de reduzir o custo da membrana. Foi então verificado que um incremento de 20% de alumina grossa reproduz a estrutura da fibra produzida apenas com alumina fina e promove um aumento de 18,32% na permeabilidade à água pela fibra. A fibra de alumina fina foi aplicada como suporte cerâmico na produção de membranas compostas formadas por uma camada interna de alumina e uma camada externa de polietersulfona (PESf). Nesta etapa do estudo avaliou-se a influência da concentração de PESf nas estruturas das membranas compostas obtidas. Sugere-se a aplicação de uma camada polimérica na concentração de 125 g/L a fim de garantir uma camada uniforme e seletiva sobre a fibra. Além disso, foi avaliada a produção de membranas de fibras ocas utilizando apenas dolomita e fibras ocas com proporções de dolomita em alumina na composição do material cerâmico. As fibras produzidas utilizando apenas dolomita permitiram a obtenção de estruturas macroporosas devido à maior granulometria do material cerâmico utilizado ( $D_{50} = 25,4 \mu\text{m}$ ). As fibras de dolomita sinterizadas a 400 °C, que ainda apresentam polímero nos interstícios do material cerâmico apresentaram resistência mecânica satisfatória ( $4,22 \pm 0,23 \text{ MPa}$ ) e foram sugeridas para separações que envolvam soluções aquosas. A sinterização das fibras de dolomita a 1350°C elimina completamente o polímero, mas promove a sinterização do material e garante assim, uma resistência mecânica também satisfatória ( $5,55 \pm 0,78 \text{ MPa}$ ). Contudo, a dolomita quanto aquecida a 1350°C transforma-se em doloma, que é um material solúvel em água. A solubilidade em água da fibra de dolomita sinterizada a 1350°C foi confirmada por cromatografia de íons que detectou magnésio e cálcio nas concentrações de 0,056 e 2,714 ppm, respectivamente, após contato da fibra com água por 56 h. Assim, a fibra de dolomita sinterizada a 1350°C foi sugerida para aplicações como suporte cerâmico para formação de membranas compostas que envolvam separação de gases. As membranas produzidas com diferentes proporções de dolomita em alumina fina (75%, 50% e 25%, % mássica de dolomita) na composição do material cerâmico sofreram transformações químicas que resultaram na formação do aluminato de magnésio (espinélio) nas estruturas das membranas quando estas foram submetidas a altas temperaturas. As composições iniciais do material cerâmico formado por alumina e dolomita geraram, a diferentes temperaturas de sinterização, diferentes estruturas nas membranas que podem ser adaptadas, a depender da aplicação requerida.

Palavras - chave: processo de separação por membranas, membranas cerâmicas, fibras ocas, dolomita, alumina.

## ABSTRACT

The membrane separation process has received great attention for the purification of different fluids in several applications. Due to the advantages of ceramic inorganic membranes (greater chemical, thermal and mechanical resistances) compared to polymeric membranes, several studies have been proposed for the production of ceramic membranes. One of the main challenges for the widespread use of ceramic membranes are related to the high cost of the ceramic material. In this context, the main objective of this study was to produce hollow fiber membranes by the phase inversion method followed by sintering using different ceramic materials. The morphology of the fabricated membrane depends directly on the composition of the prepared ceramic suspension and the applied extrusion parameters. Thus, two solvents (dimethylsulfoxide (DMSO) and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)) were evaluated for preparing the ceramic suspension with pure alumina of 1  $\mu\text{m}$ . The use of DMSO as a solvent provided a higher density of filaments in the membrane structure when compared to NMP. The possibility of adding alumina with higher particle size ( $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ ) in the ceramic suspension with thin alumina (1  $\mu\text{m}$ ) was also evaluated in order to reduce the membrane cost. Addition of 20wt% of thick alumina ( $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ ) reproduced the structure of the fibre that was produced only with thin alumina and increased in 18.32% the water permeability through the fiber. The fiber produced with thin alumina was then applied as a ceramic support for the production of composite membranes formed by an inner layer of alumina and an outer layer of polyethersulfone (PESf). The influence of the polymeric solution concentration on the structures of the composite membranes was evaluated. It was suggested the application of a polymeric layer in the concentration of 125 g/L in order to guarantee a uniform and selective layer on the fiber. In addition, we evaluated the production of hollow fiber membranes using only dolomite and a mixture of dolomite and alumina in the composition of the ceramic material. The fibers produced using only dolomite presented macroporous structures due to the greater particle size ( $D_{50} = 25,4 \mu\text{m}$ ) of the used ceramic material. The sintering process of dolomite fibers at 400 °C, which still have polymer in the interstices of the ceramic material, presented satisfactory mechanical strength ( $4,22 \pm 0,23 \text{ MPa}$ ) and were suggested for separations involving aqueous solutions. The sintering of the dolomite fibers at 1350 °C completely eliminates the polymer, but promotes the sintering of the material and thus guarantees a satisfactory mechanical resistance ( $5,55 \pm 0,78 \text{ MPa}$ ). However, the sintering of dolomite material at 1350 °C results in doloma, which is a water-soluble material. The water solubility of the dolomite fiber sintered at 1350 °C was confirmed by ion chromatography that detected magnesium and calcium at the concentrations of 0,056 e 2,714 ppm, respectively, after contact of the fiber with water for 56 h. Thus, the dolomite fiber sintered at 1350 °C was suggested for applications as ceramic support for formation of composite membranes involving gas separations. Membranes produced with different proportions of dolomite in fine alumina (75%, 50% and 25%, wt% of dolomite) in the composition of the ceramic material resulted in the formation of magnesium aluminate (spinel) in the membrane structures when these were subjected to high temperatures. The initial compositions of the ceramic material formed by alumina and dolomite have generated, at different sintering temperatures, different structures in the membranes that can be adapted, depending on the required application.

**Keywords:** membrane separation process, ceramic membranes, hollow fibers, dolomite, alumina.

---

---

# CAPÍTULO 1

---

---

## 1. INTRODUÇÃO

A aplicação de membranas tem ganhado destaque em processos que envolvem separação/purificação, como no tratamento de água e dessalinização de águas, remoção de bactérias, separação de gases e reações catalíticas (LI et al., 2016). A eficiência dos processos de separação por membranas depende de diferentes parâmetros tais como, o método utilizado na fabricação da membrana, a escolha do material utilizado na sua composição e a configuração da mesma. Devido à alta proporção de área superficial/volume adquirida com a configuração de membranas de fibras ocas, o desempenho dessas membranas pode exceder as outras configurações de membranas (THUMER et al., 2009). Com relação ao material de fabricação, as membranas sintéticas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas, sendo as orgânicas representadas pelas membranas poliméricas e as inorgânicas pelas cerâmicas e metálicas. Dentro destes dois tipos, as membranas inorgânicas geralmente apresentam maior resistência térmica, química e mecânica, o que faz destas uma alternativa atrativa comparadas às poliméricas. A capacidade de operar a altas temperaturas e pressões, e em ambientes corrosivos, permite que as membranas cerâmicas sejam utilizadas numa vasta gama de aplicações. No entanto, o alto custo do material e a complexidade do processo de preparação da membrana representam algumas limitações para o uso generalizado de membranas cerâmicas.

Nesse sentido, vários estudos foram recentemente apresentados com a finalidade de propor materiais de baixo custo com base em minerais e resíduos industriais para a produção de membranas inorgânicas (CAO et al., 2014; CHEN et al., 2017; HUBADILLAH et al., 2016). A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um material cerâmico que oferece uma boa combinação entre suas propriedades elétrica e térmica, além de poder ser utilizada para fabricação de membranas em diferentes percentuais de pureza e/ou formar compósitos cerâmicos. No caso da alumina, o alto custo está relacionado principalmente à baixa granulometria do material que geralmente é utilizado na fabricação de membranas. A dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) é um mineral utilizado como tijolo refratário para a produção de vidro, tijolos, cerâmica e em várias outras aplicações (SADIK et al., 2016). Este material tem sido relatado na literatura como um agente incorporado em cinzas de carvão e caulim para melhorar a porosidade de membranas (LIU et al., 2016; ZHOU et al., 2010). Por ser um mineral natural, a dolomita apresenta baixo custo agregado

quando comparada à alumina, por exemplo, e não há estudos relatando o uso de dolomita pura na composição de membranas. Além dos materiais cerâmicos alguns estudos têm relatado a produção de membranas compostas por materiais cerâmicos e poliméricos, nas quais uma fina camada de polímero é depositada sobre o suporte cerâmico através do método *dip-coating*. Estas membranas compostas permitem a obtenção de valores de permeabilidade e seletividade de acordo a aplicação desejada, além de boa estabilidade mecânica (BIRON et al., 2015).

O método de inversão de fase seguido de sinterização, utilizado na produção de membranas cerâmicas, tem apresentado vantagens com relação aos métodos tradicionais, pois além de produzirem membranas assimétricas em apenas uma etapa, juntamente com o tratamento térmico, também pode ser utilizado em uma vasta configuração de membranas diferentes, como discos planos, membranas de fibra ocas, membranas tubulares, etc. A flexibilidade na combinação dos métodos de inversão de fase e de sinterização permite a produção de estruturas na seção transversal das fibras ocas que podem ser concebidas e adaptadas conforme o desejado. Sendo assim, a depender dos parâmetros utilizados durante a produção destas membranas, tais como, composição da suspensão cerâmica, parâmetros de extrusão e temperaturas de sinterização, estas membranas podem apresentar diferentes estruturas que podem ser utilizadas para diversas aplicações, tais como: nas áreas de separação/purificação, no tratamento de água, dessalinização de água, purificação de água potável, separação de gases, formação de emulsões e também em reações catalíticas (LEE et al., 2015; LI et al., 2016).

### 1.1. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi produzir membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando como materiais cerâmicos alumina e dolomita e variando a composição da suspensão cerâmica e os processos de extrusão e de sinterização a fim de obter membranas com diferentes morfologias.

Com relação aos objetivos específicos, foram avaliados na produção de membranas de fibra oca os seguintes tópicos:

- Influência do uso dos solventes N- metil-2-pirrolidona (NMP) e Dimetilsulfóxido (DMSO) na fabricação de fibras produzidas com alumina;

- Influência da granulometria da alumina nas características das fibras produzidas;
- Preparação e caracterização de membranas compostas por alumina e polietersulfona (PESf) através do método *dip-coating*;
- Produção e caracterização de membranas utilizando dolomita como material cerâmico;
- Produção e caracterização de membranas com misturas de dolomita e alumina na composição do material cerâmico.



---

---

# CAPÍTULO 2

---

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados alguns fundamentos da área de processos de separação por membranas, juntamente com a descrição das metodologias utilizadas na produção de membranas cerâmicas. Por fim, será descrita uma breve apresentação dos tipos de materiais propostos para a fabricação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca.

### 2.1. Processos de separação por membranas

As membranas podem ser descritas como uma barreira fina na qual ocorre a transferência de massa por diversas forças motrizes como gradiente de concentração, pressão, temperatura e potencial elétrico; sendo a permeabilidade e o fator de separação, os indicadores de sua performance em processos de separação (LI, 2007).

As membranas podem ser classificadas em biológicas, que estão relacionadas aos micro-organismos, e sintéticas, que surgem com a tentativa de imitar as membranas naturais quanto à seletividade e à permeabilidade para aplicações em diversas áreas no setor industrial (HABERT et al., 2006).

Com relação às membranas sintéticas, existe a classificação quanto à geometria, à estrutura e ao material de fabricação, conforme se observa na Figura 1. As membranas classificadas quanto à morfologia podem ser simétricas, apresentando um perfil uniforme de estrutura ao longo do eixo transversal da membrana; ou assimétricas, que são compostas por duas ou mais estruturas de morfologia ou composição distintas (BAKER, 2004; GHOSH, 2006).

Além disso, as membranas simétricas podem ser porosas ou densas. Nas membranas porosas, o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em fase líquida contínua. Quando as membranas simétricas são utilizadas em processos de microfiltração e ultrafiltração,

a escolha do material é determinada principalmente pelos requerimentos de fabricação, pela tendência de entupimento e pelas estabilidades térmica e química (MULDER, 1996). Já nas membranas densas, o transporte envolve uma etapa de dissolução e difusão através da membrana. Membranas densas são muito usadas na separação de gases, e a escolha do material utilizado é um fator determinante de sua performance com relação ao fluxo e a seletividade (HABERT et al., 2006; MULDER, 1996).

As membranas assimétricas, quando formadas por duas ou mais estruturas porosas, são classificadas como porosas, mas se uma das estruturas que compõe a membrana assimétrica apresentar morfologia densa, a membrana será classificada como assimétrica densa. As membranas assimétricas densas ainda podem ser classificadas quanto à composição do material que as compõe, sendo que, se for formada por um único material, é classificada como assimétrica densa integral; e caso apresente material diferente ao longo de sua estrutura, será classificada como assimétrica densa composta (HABERT et al., 2006)

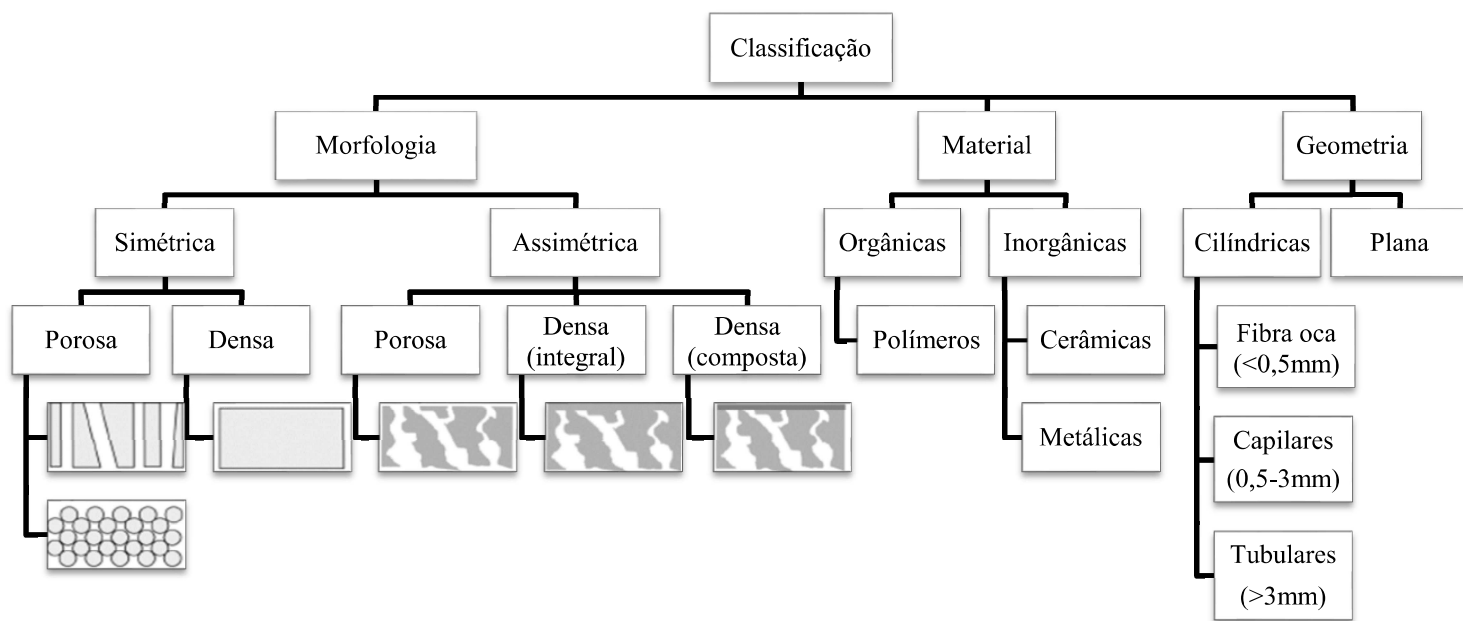


Figura 1 – Classificação das membranas sintéticas quanto a morfologia, geometria e material de fabricação.

No que se refere ao material de fabricação, as membranas podem ser orgânicas ou inorgânicas. As membranas orgânicas são produzidas tanto a partir de polímeros sintéticos (polisulfona, polipropileno, poliamida etc.), como a partir de materiais naturais (celulose). Com relação ao grupo dos polímeros, as polisulfonas (PSf) e as polietersulfonas apresentam boa estabilidade química e térmica, sendo utilizadas como materiais básicos para membranas de ultrafiltração ou como materiais de suporte para formação de membranas compostas. Estudos têm relatado inúmeras aplicações para essas membranas, tais como: dessalinização, separação gasosa, pervaporação, reações bioquímicas, etc. (HABERT et al., 2006; LI, 2007).

Já as membranas inorgânicas (cerâmicas ou metálicas) são sugeridas para diversas aplicações, em especial, as que envolvem resistência química (ou seja, meios de alta alcalinidade ou alta acidez) das soluções de alimentação, além de aplicações que envolvam altas temperaturas. As membranas cerâmicas são geralmente compostas por várias camadas de um ou mais materiais cerâmicos diferentes. Exemplos de materiais cerâmicos comumente utilizados na produção de membranas são  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , ou uma combinação desses materiais (LI et al., 2007).

Com relação às membranas metálicas, estas são produzidas a partir de metais de transição como paládio, prata, tungstênio e molibdênio. Esses metais podem ser empregados puros ou em ligas de níquel, rádio e outros. Devido às características dos metais, como altas condutividades, plasticidade e resistência mecânica, estas membranas são utilizadas, principalmente, para fins catalíticos, e podem ser densas ou porosas (HABERT et al., 2006). Outra aplicação para membranas metálicas que tem se desenvolvido relaciona-se à purificação de hidrogênio em misturas gasosas através do paládio, visto que, o paládio apresenta alta permeseletividade ao hidrogênio (TERRA et al., 2016). Como as membranas metálicas são caras e operam a altas temperaturas, geralmente são aplicadas em menor escala (BAKER, 2004).

Com relação à geometria, as membranas podem ser divididas em cilíndricas ou planas. As cilíndricas, por sua vez, são classificadas quanto ao tamanho do diâmetro da membrana da seguinte forma: fibras ocas ( $D < 0,5$  mm), capilares ( $D = 0,5$ -3 mm) ou tubulares ( $D > 3$  mm) (HABERT et al., 2006). A vantagem das fibras ocas (com relação às capilares, tubulares e planas) ocorre em virtude de apresentarem maior área superficial/volume requerido, o que promove maior desempenho durante as filtrações.

## 2.2. Síntese de membranas

A técnica utilizada na fabricação de membranas depende do tipo de material que irá compor a membrana e da estrutura desejada. Para a fabricação de membranas poliméricas existem diversas técnicas de preparo, sendo as mais comuns: inversão de fases, polimerização interfacial, estiramento, gravação (*track-etching*) e *electrospinning* (LALIA et al., 2013). Dentre as técnicas citadas para a produção de membranas poliméricas, será dada maior atenção apenas no método de inversão de fases, visto que, além de ser o método mais utilizado na produção de membranas poliméricas, também é aplicado como uma das etapas da fabricação de membranas cerâmicas.

A seguir, serão apresentadas, em um contexto mais geral, algumas técnicas utilizadas na produção de membranas cerâmicas, o detalhamento do método de inversão de fases, alguns fundamentos da etapa de sinterização e, por fim, a combinação do método de inversão de fases seguido de sinterização, que foi o método utilizado para a produção das membranas cerâmicas no decorrer deste estudo.

### 2.2.1. Alternativas para produção de membranas cerâmicas

O processo de fabricação das membranas cerâmicas geralmente é realizado em três etapas: formação da suspensão de partículas cerâmicas, empacotamento da suspensão em um molde de formato específico (a depender da geometria desejada para a membrana) e finalização com tratamento térmico a altas temperaturas.

Durante a fabricação das membranas cerâmicas, o material cerâmico passa por quatro estágios: (1) pó cerâmico, (2) suspensão cerâmica, (3) membrana precursora e (4) membrana cerâmica. Na passagem do estágio do pó cerâmico para a suspensão cerâmica, geralmente, solventes e aditivos são adicionados ao pó cerâmico. A membrana precursora seria a suspensão cerâmica no formato da geometria desejada para a membrana, mas sem o tratamento térmico. Para que o material cerâmico passe do estágio suspensão cerâmica para o de membrana precursora existem quatro técnicas de moldagem (apresentadas na Figura 2) que podem ser utilizadas: moldagem por deslizamento (*slip casting*), moldagem por fita (*tape casting*), extrusão e compressão (LI, 2007). Por fim, a passagem do estágio de membrana precursora para

o estágio de membrana cerâmica ocorre através da etapa de sinterização, na qual a membrana precursora é submetida a altas temperaturas desenvolvendo um rearranjo molecular das partículas cerâmicas e permitindo com que as membranas adquiram resistência mecânica.

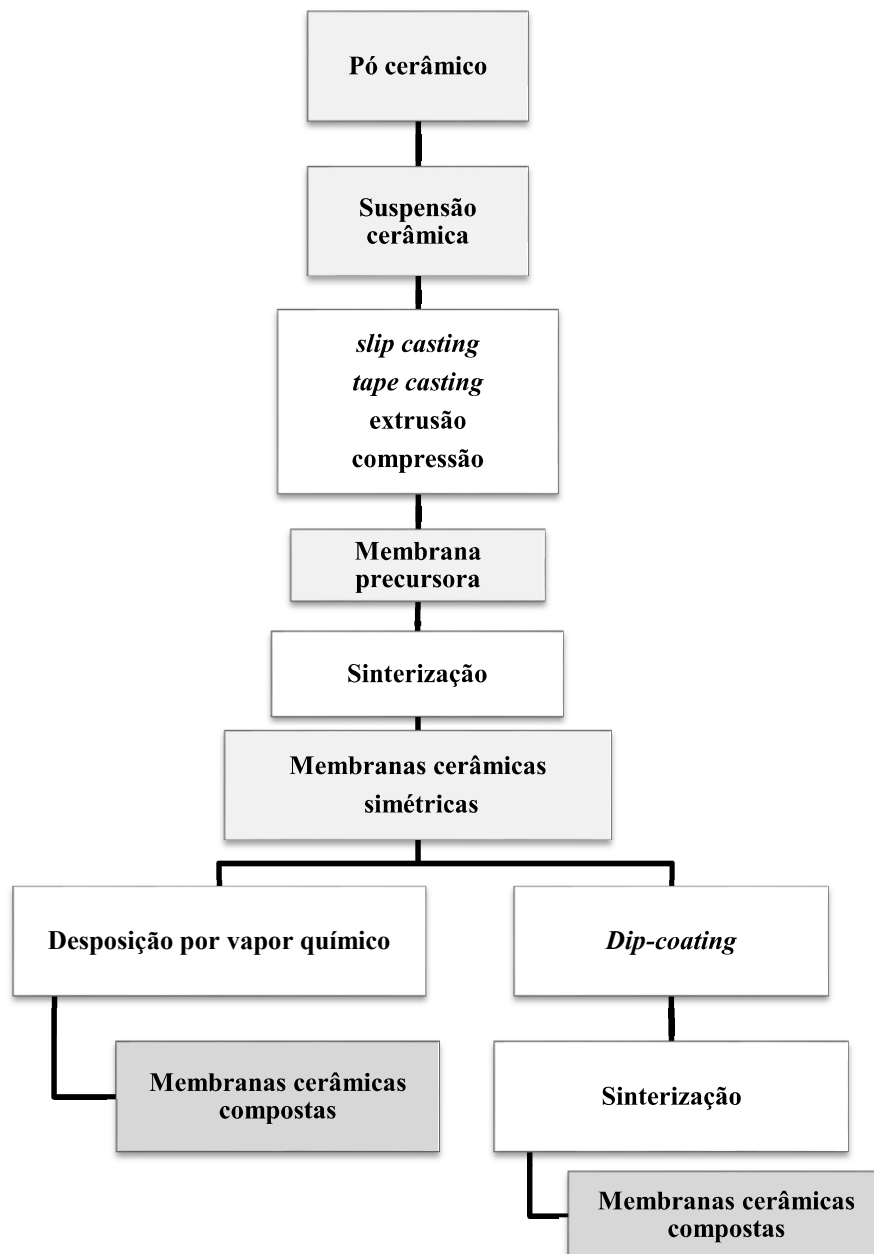


Figura 2 – Representação de etapas e processos gerais envolvidos na produção de membranas cerâmicas.

As técnicas apresentadas na Figura 2 até o estágio de formação das membranas cerâmicas são utilizadas para produção de membranas cerâmicas simétricas. Após a formação das membranas simétricas, estas podem (ou não) ser submetidas as etapas de deposição por vapor

químico (DVQ) ou *dip-coating*. Estas etapas permitem a adição de uma nova camada nas superfícies das membranas cerâmicas simétricas para formação de uma membrana composta (LI, 2007; BIRON et al., 2015).

As técnicas de moldagens utilizadas para produção de membranas cerâmicas simétricas e os métodos utilizados na produção de membranas compostas, citados no fluxograma da Figura 2, serão apresentados nos tópicos a seguir.

#### 2.2.1.1. Moldagem por deslizamento (*Slip Casting*)

Este método se baseia basicamente no derramamento da suspensão cerâmica dentro de um molde poroso, conforme esquematizado na Figura 3, no qual o solvente da suspensão é extraído pelos poros do molde devido a sucção dos capilares. Assim, as partículas ficam consolidadas na superfície do molde, formando uma camada de partículas ou uma camada de gel. É importante que o processo de consolidação da camada seja rápido o suficiente para não permitir a entrada da suspensão de partículas nos poros do molde. Este método geralmente requer um tempo de processo relativamente longo, sendo que o controle da espessura é uma das dificuldades apresentadas na sua aplicação (LI, 2007).

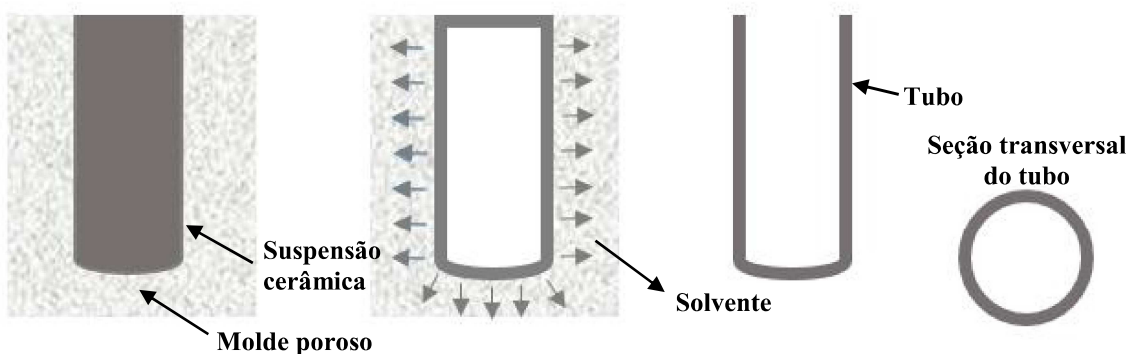


Figura 3 - Esquematização da aplicação do método *slip casting* para produção de uma membrana tubular.

### 2.2.1.2. Moldagem por fita (*Tape Casting*)

Esta técnica é utilizada para produção de membranas com geometria plana, podendo ser aplicada na moldagem de suspensões para produção tanto de membranas poliméricas quanto cerâmicas. Basicamente, a suspensão é colocada dentro de um reservatório e um suporte na forma de lâmina é movido ao longo da superfície da suspensão em estado estacionário. À medida que o suporte laminar se movimenta, a solução converte-se à forma de fita ou filme cerâmico. Após a moldagem da suspensão, o reservatório é levado a uma zona de secagem para a evaporação dos solventes. As variáveis importantes deste processo são: profundidade do reservatório, velocidade do suporte laminar, viscosidade da suspensão cerâmica e posição na qual o suporte laminar é ajustado. Dentre estas variáveis, a mais importante é a posição do suporte laminar com relação ao reservatório, visto que determinará a espessura das membranas planas obtidas (HABERT et al., 2006; LI, 2007).

### 2.2.1.3. Extrusão

A moldagem pela técnica de extrusão baseia-se na compactação da suspensão cerâmica contra um suporte que apresente algum orifício para a saída da suspensão se conformando na geometria desejada. Um exemplo de extrusão está esquematizado na Figura 4, na qual apresenta a produção de uma membrana cerâmica tubular através da compactação da suspensão cerâmica contra um suporte tubular. Outro exemplo de extrusão está ilustrado na Figura 7, através de uma fieira, na qual ocorre a entrada da suspensão cerâmica juntamente com um coagulante interno para a formação de uma membrana cerâmica na geometria de fibra oca (HABERT et al., 2006).



Figura 4 - Esquematização da etapa de extrusão para formação de membrana tubular cerâmica: 1- suspensão cerâmica; 2 – suporte tubular e 3 – seção transversal tubular formada na membrana (Adaptado de LI, 2007).

Um requisito para utilização deste método é que a pasta precursora deve apresentar comportamento plástico, isto é, em tensões mais baixas deve-se comportar como um sólido rígido e se deformar somente quando o estresse atinge determinado valor, que é denominado estresse de rendimento (LI, 2007). Este requisito é necessário, porque após a extrusão da suspensão, a membrana deverá permanecer na geometria obtida até que ocorra a etapa de sinterização.

#### **2.2.1.4. Compressão**

Este método geralmente é aplicado para a moldagem de membranas cerâmicas planas, e baseia-se na aplicação de uma força utilizando uma máquina de pressão. A máquina geralmente aplica pressões superiores a 100 MPa e permite a produção de membranas com espessuras superiores a 0,5 mm (LI, 2007).

#### **2.2.1.5. Deposição por vapor químico (DVQ)**

Conforme visualizado na Figura 2, a deposição por vapor químico (DVQ) é uma das formas de produzir membranas cerâmicas compostas a partir de uma membrana cerâmica simétrica. O DVQ baseia-se na formação da camada composta por meio de reações químicas em um meio gasoso submetido a altas temperaturas. Para aplicação do DVQ é necessário uma câmara de reação aquecida, um sistema para medição da entrada de gases e um sistema para eliminação e tratamento dos gases de escape. A deposição química por vapor pode ocorrer de diversas formas, como por exemplo: deposição térmica, oxidação, hidrólise, etc., conforme apresentado na Tabela 1 (LI, 2007).



Tabela 1 – Exemplos de deposição química por vapor (LI, 2007).

Reações	Equações
Decomposição térmica	$2\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
Oxidação	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$
Hidrólise	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$

### 2.2.1.6. *Dip-Coating*

O revestimento por imersão (*dip-coating*) também é uma técnica utilizada no preparo de membranas compostas. Assim como o DVQ, no método *dip-coating* a camada composta é depositada também sobre uma membrana cerâmica simétrica já produzida e previamente calcinada. O *dip-coating* baseia-se na imersão de uma membrana em uma suspensão/solução formada pelo material que irá compor a estrutura de uma nova camada na superfície da membrana. Este material pode ser cerâmico ou polimérico. E à medida que a membrana é retirada da suspensão/solução, esta é depositada na superfície da membrana, formando, assim, uma membrana com estrutura composta.

Os principais fatores que influenciam este processo são a viscosidade da suspensão cerâmica, a velocidade com que a membrana é submersa e retirada da suspensão, e o tempo de imersão. O processo de secagem da suspensão/solução na superfície do suporte inicia-se imediatamente após o banho de imersão, no momento em que a fibra composta entra em contato com o ar.

Após a calcinação da primeira camada, o ciclo completo de imersão, secagem e calcinação podem ser repetidos para a deposição de mais camadas na superfície da membrana (LI, 2007).

A formação de membranas compostas ocorre tanto com o intuito de produzir membranas assimétricas, como também com o de produzir membranas de menor custo e otimizar o processo de separação. Conforme visualizado na Figura 5, as membranas de paládio suportadas em alumina (que são utilizadas para purificação de  $\text{H}_2$ ) correspondem a um bom exemplo (TERRA et al., 2016; TONG et al., 2008). Geralmente, no que se refere ao processo de purificação de hidrogênio, uma espessura menor de paládio é necessária para que ocorra um aumento na

permeabilidade de  $H_2$  através da membrana. Porém, a diminuição da espessura diminui também a resistência mecânica das membranas dificultando, consequentemente, o seu manuseio. Dessa forma, a alternativa encontrada foi o uso de membranas compostas, formadas por um suporte poroso de alumina com uma camada externa fina de paládio, o que proporciona uma membrana de menor custo, visto que o paládio apresenta alto valor agregado, e uma maior permeabilidade. Além disso, o suporte cerâmico proporciona uma resistência mecânica adicional à membrana composta com paládio.

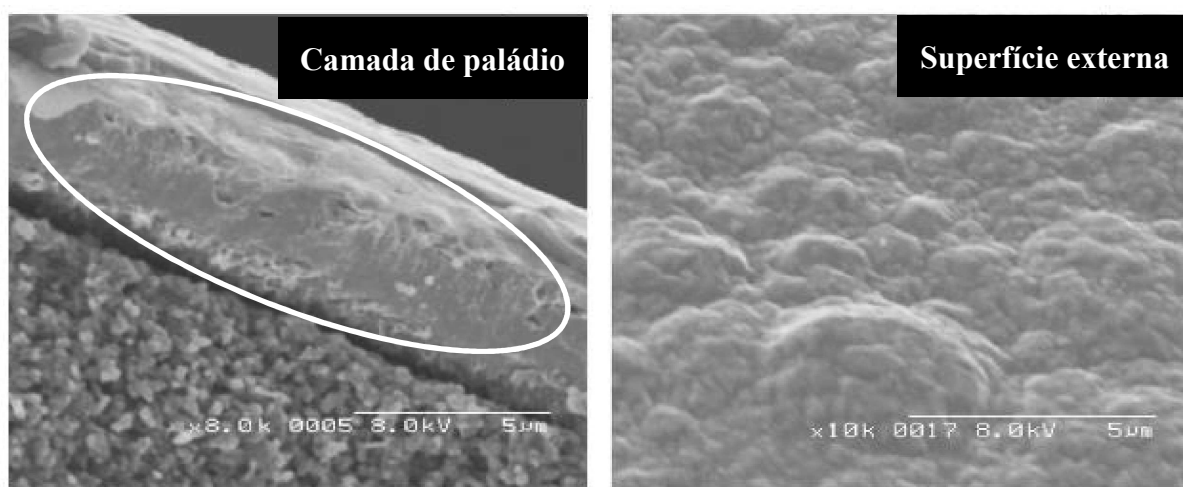


Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura de uma membrana composta, formada por um suporte cerâmico e uma camada de paládio obtida por TONG et al. (2008).

ZHU et al. (2016) utilizaram o método *dip-coating* no preparo de membranas compostas de mullite, material cerâmico à base de sílica e alumina, e depositaram em sua superfície uma camada de titânio ( $TiO_2$ ), conforme visualizado na Figura 6, para aplicações em processos de separação de óleo residual presente em água. Neste caso, além da formação da camada composta vir com o intuito de produzir uma membrana composta cerâmica assimétrica, a escolha do material ( $TiO_2$ ) utilizado na composição da camada externa foi feita de acordo com a aplicação requerida para a membrana. Visto que, o titânio apresenta uma característica hidrofílica o que proporciona a este material uma capacidade de repelir compostos à base de óleo.

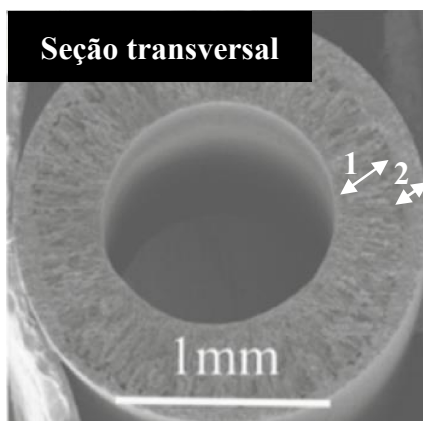


Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura da estrutura de uma membrana composta formada por um suporte cerâmico de mullite (1) e uma camada externa de titânio (2), produzida por ZHU et al. (2016).

O preparo de membranas compostas por materiais orgânicos e inorgânicos, nas quais uma fina camada de polímero é depositada na superfície de um suporte cerâmico, também tem chamado atenção por apresentarem alta seletividade e uma boa estabilidade mecânica (BIRON et al., 2015). Um dos principais parâmetros a serem avaliados na deposição de camadas poliméricas na superfície de suportes cerâmicos é a viscosidade das soluções poliméricas que formarão a camada composta. DONG et. al. (2014) demonstraram que essa viscosidade está intimamente relacionada com a microestrutura e o desempenho de separação das membranas compostas.

LI et al. (2016) produziram membranas compostas formadas por um suporte cerâmico e uma camada polimérica utilizando soluções de poliéter bloque amida (PEBA) através do método *dip-coating*. Estas membranas compostas produzidas apresentaram-se promissoras para a separação de n-butanol de soluções aquosas, enquanto que, na ausência da camada polimérica as membranas apresentaram alto fluxo, o que compromete o fator de separação.

### 2.2.2. Inversão de Fases

A inversão de fases pode ser descrita como um processo de desestabilização pelo qual uma solução polimérica, inicialmente homogênea, é transformada de um estado líquido para o

estado sólido. Esta transformação é controlada pelo polímero que compõe a solução (DRIOLI e GIORNO, 2009).

No caso da produção de membranas poliméricas, uma suspensão deve ser formada, principalmente, pela presença de um solvente e um polímero, assim, esta solução será moldada na configuração geométrica desejada, podendo ser plana ou cilíndrica. Exemplos de métodos já citados neste estudo que podem ser aplicados para estas moldagens são: moldagem por fita e extrusão.

Quando a solução polimérica se encontra na geometria desejada (membrana polimérica precursora), a massa que compõe a membrana será desestabilizada através da indução ao estado de supersaturação (HABERT et al., 2006). Sendo assim, a solução torna-se termodinamicamente instável, tendendo a se separar em duas fases, sendo uma fase com alta concentração polimérica e a outra com baixa concentração. Esta desestabilização originará a morfologia da membrana (densa ou porosa). Assim sendo, a fase altamente concentrada em polímero irá compor a estrutura da membrana e a fase com baixa concentração polimérica será responsável pela formação dos poros da membrana.

A formação de membranas poliméricas pelo método de inversão de fases pode ocorrer das seguintes formas: separação de fases por indução térmica, separação de fases induzida por evaporação, separação de fases induzida por vapor, e precipitação por imersão. Os métodos menos usuais são, separação de fases induzida por vapor e separação de fases por indução térmica, sendo que este promove desestabilização através do aumento da temperatura, o que induz a saída do solvente; já aquele promove a desestabilização através da exposição da solução polimérica a vapores de não-solvente, de modo que a difusão destes vapores na solução induz a precipitação e a formação das membranas (MULDER, 1996; LALIA et al., 2013).

Os métodos de separação de fases induzida por evaporação e precipitação por imersão serão mais detalhadas a seguir.

#### **2.2.2.1. Separação de fases induzida por evaporação**

É uma das técnicas mais simples de produzir membranas por inversão de fases. No caso de membranas densas, adiciona-se a solução de solvente com polímero em um suporte

adequado, e deixa-se o solvente evaporar em uma atmosfera inerte, e assim, à medida que o solvente vai evaporando a membrana vai se formando. O solvente e o polímero devem ser solúveis em toda faixa de concentração, para que não ocorra mudança de fase, garantindo que a membrana não fique porosa (HABERT et al., 2006). A ausência do não-solvente faz com que não ocorra a formação da fase com baixa concentração de polímero, que de fato, é responsável pela formação dos poros.

Já no caso da produção de membranas porosas, utiliza-se uma solução polimérica contendo um não-solvente e um solvente, sendo que o solvente deve ser mais volátil que o não-solvente. À medida que solvente evapora, a concentração de polímero na solução aumenta até que ocorre a precipitação, visto que há presença do não-solvente (LALIA et al., 2013).

A morfologia ao longo da espessura das membranas formadas em solução pode ser controlada utilizando diferentes solventes com diferentes pontos de ebulição, sendo assim, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para avaliar essas possíveis variações morfológicas. NGUYEN et al. (2010), por exemplo, desenvolveram membranas poliméricas porosas de fluoreto polivinilideno (PVDF), policloreto de vinila (PVC) e acetato de polivinila (PVAc), utilizando diferentes solventes com o intuito de avaliar a influência dos solventes na estrutura das membranas e nos tamanhos/formas dos poros. Já KIM et al. (2007) prepararam membranas porosas de poliestireno usando polietilenoglicol (PEG) como agente formador de poros, avaliando diferentes concentrações de poliestireno/PEG.

#### **2.2.2.2. Precipitação por imersão**

No método de precipitação por imersão a solução polimérica, em um primeiro momento, é moldada de acordo com a geometria desejada e, na sequência, é imersa em um banho de coagulação composto pelo não-solvente, onde ocorre uma troca de solvente e não-solvente, promovendo a desestabilização termodinâmica e a inversão de fases, permitindo a formação da membrana (LALIA et al., 2013).

O processo de troca de solvente/não-solvente ocorre de modo que o solvente difunde-se para o banho de coagulação a um fluxo  $J_2$  enquanto o não-solvente se difunde para a suspensão que a um fluxo  $J_1$ . Geralmente  $J_2 > J_1$ , mas a diferença nos valores destes fluxos está diretamente relacionada com os tipos de pares solventes/não-solventes e com as concentrações destes na

suspensão polimérica e no banho coagulante (LEE et al., 2015). Essas diferenças nos valores dos fluxos influenciam na estrutura resultante das membranas, e estão relacionadas com a distribuição e o tamanho dos poros formados (WEYTEN et al., 2000).

LALIA et al. (2013) explicam que nos processos de inversão de fase com precipitação por imersão, quando  $J_2 > J_1$  as membranas com tamanho de poros entre 10-300 Å podem ser aplicadas em processos de ultrafiltração, enquanto nos casos em que  $J_2 = J_1$ , é verificada a produção de membranas com tamanhos de poros entre 0,2-0,5 µm, que podem ser aplicadas em processos de microfiltração. Além disso, também é relatado que a baixa miscibilidade do polímero no solvente leva à fabricação de uma membrana não porosa, enquanto as membranas mais porosas são obtidas quando a miscibilidade é alta.

PINNAU e FREEMAN (1999) sugerem o uso de solventes apróticos, nos quais não há átomos de hidrogênio capazes de contribuir para a ligação de hidrogênio, tais como: N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida ou dimetilsulfóxido, para preparação de membranas. Este grupo de pesquisa explica que solventes apróticos permitem uma precipitação mais rápida após a imersão das membranas na água (não-solvente), produzindo membranas assimétricas com elevada porosidade.

Além dos pares solvente/não-solventes, diversos outros parâmetros (que influenciam diretamente na estrutura da fibra resultante) devem ser avaliados nesse processo de produção de membranas cerâmicas, tais como: o tipo de polímero utilizado, aditivos, tempo de precipitação, temperatura do banho coagulante, entre outros.

A técnica de precipitação por imersão pode ser utilizada tanto para a produção de membranas planas quanto cilíndricas. Porém, os processamentos utilizados na fabricação de cada geometria (plana, fibra oca ou tubulares) são bem distintos.

No caso do preparo de membranas planas, o polímero é dissolvido em um solvente ou mistura de solventes. Esta mistura é colocada em um suporte adequado para a geometria plana, e imersa em um banho coagulante de não-solvente, no qual ocorre a precipitação do polímero. Neste processo a inversão de fases ocorre apenas a partir de um lado da membrana. Já nas membranas tubulares, a solução com polímero é colocada em um material de suporte tubular oco, e na sequência, um tubo poroso é movido verticalmente, de forma mecânica ou por gravidade, para que um filme poroso seja formado. Este filme irá compor a camada da

membrana tubular é finalmente adicionado em um banho coagulante para que ocorra a inversão de fase (HABERT et al., 2006).

Por fim, com relação ao preparo das membranas de fibras ocas ocorre o bombeamento da solução polimérica através de uma fieira, e um fluido para formação do furo é bombeado através do tubo interior da fieira. Após um curto tempo de permanência no ar (*air-gap*) ou numa atmosfera controlada, a fibra é imersa em um fluido não-solvente coagulante externo, que promoverá a inversão de fases a partir da superfície externa da membrana (HABERT et al., 2006). Um melhor detalhamento da produção de membranas de fibras ocas por inversão de fases será dado no tópico 2.2.4.

### **2.2.3. Fundamentos da Sinterização**

A sinterização trata-se do processo que ocorre ao final da fabricação tanto de membranas quanto de outras estruturas à base de materiais cerâmicos. Este processo consiste no transporte de matéria em escala atômica através do aquecimento do material, promovendo um rearranjo estrutural que diminui a porosidade do material. Esse rearranjo estrutural oferece ao material cerâmico uma resistência mecânica adequada para suas aplicações (ROCHA, 2011).

Geralmente a sinterização ocorre a uma temperatura que exceda dois terços da temperatura de fusão do material. Esta temperatura de sinterização é suficiente para que ocorra a difusão dos átomos, para o caso de sinterização em estado sólido, ou o fluxo através de um líquido presente na estrutura do material cerâmico, no caso de sinterização em fase líquida (LI, 2007)

O aquecimento do material se divide em três etapas: pré-sinterização, termólise e sinterização final. Na pré-sinterização ocorre a vaporização de água quimicamente combinada nas superfícies das partículas ou formada dentro de fases inorgânicas. Geralmente a pré-sinterização se desenvolve até a temperatura de 200°C. A termólise trata-se do processo de queima dos componentes orgânicos, como aglutinantes, dispersantes, etc., sendo esta, uma importante etapa, visto que a remoção incompleta dos compostos orgânicos pode proporcionar defeitos na estrutura do material final produzido. Por fim, ocorre a sinterização final, na qual os poros formados nas estruturas cerâmicas atingem suas formas de equilíbrio e sofrem encolhimento à medidas que cruzam os limites dos grãos das partículas cerâmicas (LI, 2007).

Após a sinterização final, incrementos na temperatura proporcionam o encolhimento dos poros, que podem ir diminuindo até desaparecerem completamente.

Para cada tipo de material um programa de temperatura é utilizado durante a sinterização, visto que, cada material apresenta um ponto de fusão específico. Além disso, alguns materiais podem, além das etapas de aquecimento, sofrer reações de decomposição dos componentes cerâmicos, aditivos ou das impurezas presente na estrutura, formando composições finais diferentes das composições apresentadas antes do aquecimento.

#### **2.2.4. Método de inversão de fases seguido de sinterização**

Os processos para fabricação de membranas cerâmicas, apresentados na Figura 2, não são adequados para a produção de fibras na geometria de fibra oca. Justamente pela ausência de métodos para a produção de membranas cerâmicas com esta geometria, diversos estudos (TERRA et al., 2016; LIU et al., 2003; LI et al., 2016; LEE et al., 2014) têm-se desenvolvido recentemente com o intuito de produzi-las utilizando o método de inversão de fases seguido de sinterização.

Este método é formado pela adaptação do método de inversão de fases (muito utilizado na produção de membranas poliméricas) com a etapa de sinterização (que geralmente é aplicada na formação de estruturas à base de cerâmica) para a produção de membranas cerâmicas com a geometria de fibra oca. Primeiramente ocorre a preparação da suspensão cerâmica, na sequência esta é submetida a extrusão para formação da geometria fibra oca. À medida que ocorre a extrusão, as fibras entram em contato com o banho coagulante externo para que haja a inversão de fases e por fim, estas são submetidas a altas temperaturas para a sinterização.

A suspensão cerâmica será formada principalmente pelo material cerâmico, aditivos e solvente. Além destes componentes, também estará presente na suspensão um componente orgânico, geralmente polímero, que irá promover a inversão de fases da suspensão. Porém este polímero será queimado durante a sinterização e não irá compor a estrutura final da fibra oca.

A quantidade de polímero presente na suspensão cerâmica deve ser a mais baixa possível, sem afetar a capacidade da suspensão cerâmica de inverter fases (LI, 2007). Isso ocorre pois, quanto maior a quantidade de polímero na fibra precursora, mais espaços vazios ao longo da



estrutura da fibra serão formados à medida que o polímero é queimado, o que poderá comprometer a sinterização das partículas inorgânicas na estrutura da fibra.

A presença de aditivos na composição da suspensão cerâmica é necessária para garantir a dispersão das partículas do material cerâmico, evitando aglomerações que prejudiquem a porosidade final da membrana, além de manter a suspensão homogênea. À medida que a suspensão mantém as partículas cerâmicas separadas, o solvente forma uma camada de separação entre as partículas que irá permitir com que o aglutinante polimérico envolva cada partícula cerâmica separadamente promovendo, assim, uma maior densificação na membrana precursora (LI, 2007).

Dessa maneira, primeiramente é adicionado o aditivo no solvente, para que este dissolva, na sequência, é adicionada as partículas cerâmicas no solvente com o aditivo para garantir a dispersão das partículas, e, por fim, ocorre a adição do aglutinante polimérico. Depois de pronta a suspensão cerâmica será submetida à extrusão em uma fieira conforme apresentada na Figura 7. Para produção de membranas poliméricas na geometria fibra oca é utilizado o mesmo esquema de extrusão, apresentado da Figura 7, porém, nas entradas da suspensão cerâmica será utilizada a suspensão polimérica.

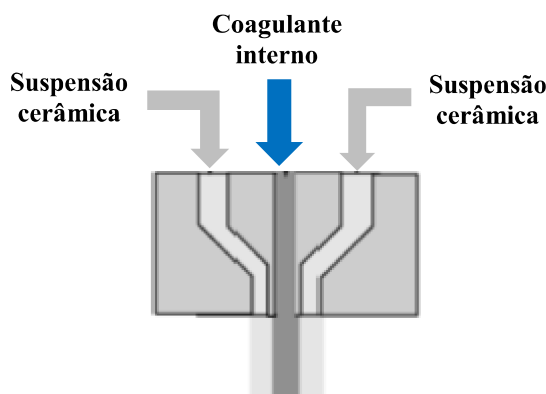


Figura 7 - Fieira utilizada na extrusão da suspensão cerâmica para formação da geometria fibra oca (Adaptado de HABERT et al. (2006)).

Após a extrusão, as fibras são imersas em um banho coagulante externo geralmente composto por água, para a inversão de fases. A distância entre a saída da extrusora e a superfície do banho coagulante externo é denominada *air-gap*. O *air-gap* é um parâmetro importante,

devendo ser ajustado durante o processo de extrusão, visto que influenciará a estrutura final da fibra.

KINGSBURY e LI (2009) produziram membranas do tipo fibra oca utilizando alumina, N-metil-2-pirrolidona (solvente), polietersulfona (polímero) e arlacel (aditivo), para avaliar a influência do *air-gap* nas estruturas das membranas. Conforme apresentado na Figura 8, este grupo de pesquisa pode observar que, na ausência do *air-gap*, foi verificada a formação de estruturas filamentosas tanto a partir da região externa da fibra, quanto da região interna. Porém, quando o valor do *air-gap* foi elevado para 15 cm, foi possível observar a formação de filamentos oriundos apenas a partir da superfície interna da membrana.

Além dos pares solvente/não-solvente, da composição da suspensão cerâmica e do tamanho do *air-gap* utilizado no processo, as vazões de coagulante interno e da suspensão cerâmica também influenciam diretamente tanto na estrutura quanto nas dimensões das membranas cerâmicas de fibra oca.

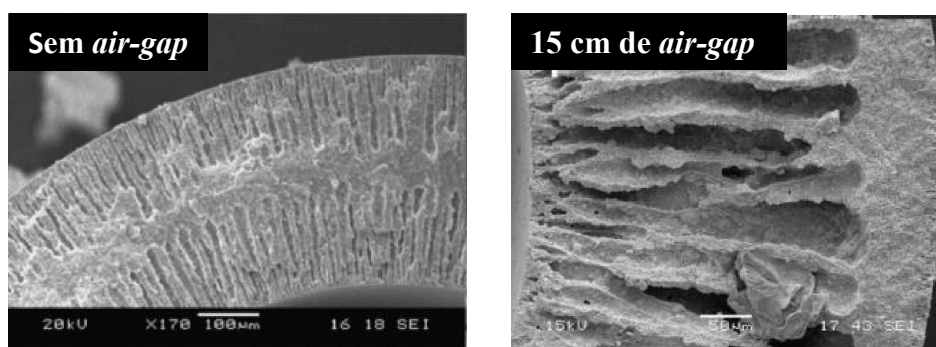


Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura das estruturas das fibra ocas de alumina verificadas sem a presença de *air-gap* e com *air-gap* de 15 cm, por KINGSBURY e LI (2009).

LI et al. (2016) também produziram membranas do tipo fibra oca através do método de inversão de fases seguido de sinterização, com o intuito de avaliar a influência de diferentes vazões de coagulante interno. A suspensão cerâmica foi composta por bauxita (material cerâmico), N-metil-2-pirrolidona (solvente) e arlacel (aditivo). Conforme apresentado na Figura 9, verificou-se que existe uma vazão mínima do coagulante interno necessária para gerar uma força contra a suspensão cerâmica durante a fiação, o que resulta na formação de uma espessura homogênea ao longo da membrana. No caso das membranas à base de bauxita, produzidas por este grupo de pesquisa, vazão mínima necessária foi de 20 mL/min.

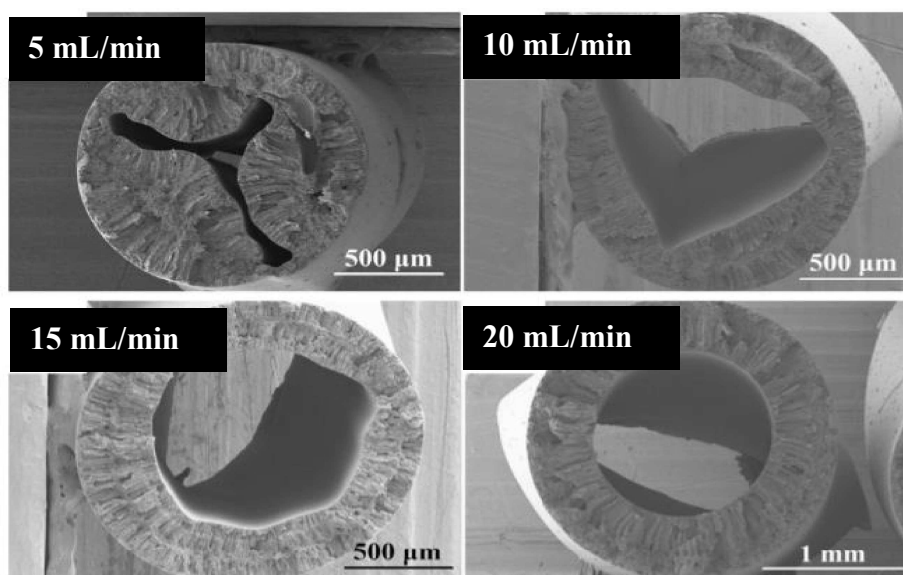


Figura 9 - Fibras ocas por LI et al. (2016) com diferentes vazões de coagulante interno.

Outro fator que influencia consideravelmente as características das membranas cerâmicas é o tipo e tamanho de partículas do material cerâmico utilizado na sua fabricação. Este assunto será tratado de forma mais detalhada no item 2.3.

### **2.3. Material cerâmico utilizados na fabricação de membranas**

Os componentes da suspensão cerâmica, tais como solventes, aglutinantes e aditivos, são utilizados apenas para predefinir a morfologia das membranas e, no caso das fibras ocas produzidas por inversão de fases seguida de sinterização, facilitar a fiação e inversão de fases da fibra precursora. Durante a sinterização, estes materiais são queimados e a membrana obtida após a sinterização final é composta apenas pelo material cerâmico (LI, 2007).

A distribuição granulométrica e o grau de pureza das partículas cerâmicas estão fortemente relacionados com o grau de compactação da estrutura da membrana à medida que ocorre a etapa de sinterização. Porém, para baixas granulometrias de partículas cerâmicas ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ) e alto grau de pureza, o material geralmente apresenta alto custo, o que inviabiliza a produção de membranas cerâmicas para uso generalizado.

Diversos estudos têm sido relatados na literatura utilizando alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com baixas granulometrias ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ), na produção de membranas cerâmicas de diversas geometrias (KINGSBURY et al., 2009; LEE et al., 2016; LIU et al., 2003). A alumina se trata de um composto químico de alumínio e oxigênio, apresentando como forma cristalina mais comum o corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), na qual suas principais propriedades são: alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química. Porém, uma das dificuldades enfrentadas no uso da alumina está no seu alto custo. Sendo assim, tem despertado interesse, a busca por materiais alternativos que apresentem um menor valor agregado para a fabricação de membranas garantindo as propriedades necessárias, em termos de resistência mecânica, permeabilidade e seletividade.

Nesse sentido, vários estudos foram recentemente apresentados para propor materiais de baixo custo com base em minerais e resíduos industriais para a produção de membranas inorgânicas (CAO et al., 2014; CHEN et al., 2017; HUBADILLAH et al., 2016; KOURAS et al., 2017). A utilização destes materiais também permite a possibilidade de aplicar temperaturas de sinterização inferiores a  $1500^\circ\text{C}$  que são normalmente utilizadas para membranas à base de alumina.

Como mencionado no item 2.2.4, LI et al. (2016) produziram membranas do tipo fibra oca utilizando bauxita como material cerâmico, que se trata de um mineral rico em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e com pequenas quantidades de dióxido de silício e outros óxidos metálicos vestigiais como impurezas. As fibras produzidas apresentaram resultados interessantes, visto que apresentaram maior resistência mecânica utilizando menor temperatura de sinterização, comparadas as fibras obtidas com alumina pura.

HUBADILLAH et al. (2017) produziram membranas de fibras ocas utilizando caolim, material formado por alumina e sílica, que se trata de um composto barato e disponível em diversos países. Apesar de as membranas terem apresentado uma baixa permeabilidade à água, foram aplicadas no processo de separação de água e óleo, em que foi possível verificar uma elevada taxa de rejeição de águas residuais oleosas, fato que as torna, consequentemente, uma alternativa promissora para esse tipo de aplicação.

LI et al. (2015) utilizaram attapulgite, material composto por silicato de alumínio e magnésio hidratado cristalino, para a produção de membranas do tipo fibra oca utilizando o método de inversão de fases seguido de sinterização. Neste estudo, foi verificado um alto fluxo

de água através das membranas, sugerindo estas, como sendo uma alternativa atraente para aplicações que envolvam microfiltração líquida.

A dolomita é um mineral composto de carbonato de cálcio e de magnésio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) com quantidades variadas de impurezas incluindo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Este mineral é usado como tijolo refratário, para a produção de magnésia, como ingrediente na produção de vidro, tijolos, cerâmica e várias outras aplicações (SADIK et al., 2016). Além disso, a dolomita apresenta um menor custo quando comparada a alumina.

A decomposição de dolomita ocorre a partir de 900 °C, na qual uma mistura de CaO e MgO (doloma) é produzida com liberação de  $\text{CO}_2$ . Devido a esta liberação de  $\text{CO}_2$ , LIU et al. (2016) e ZHOU et al. (2010) propuseram a incorporação de dolomita em cinzas de carvão e caulim, respectivamente, para melhorar a porosidade de membranas cerâmicas. No entanto, o uso de dolomita pura ou da sua incorporação na alumina para a produção de membranas cerâmicas ainda não foi relatado. O efeito da temperatura de sinterização aplicada nas características da membrana com base em dolomita deve ser investigado, uma vez que o material é susceptível de várias transformações durante o aquecimento, incluindo a liberação de gás e o mecanismo de sinterização de fase líquida (LORENTE-AYZA et al., 2015).

---

---

# CAPÍTULO 3

---

---

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

A seguir serão descritos o material e equipamentos utilizados, e as metodologias aplicadas em cada etapa realizada neste estudo.

### 3.1. Material

No decorrer deste estudo foram utilizados dois tipos de óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com diferentes granulometrias, a alumina fina (fase alfa, 99,9% (base metálica), área superficial de 6-8  $\text{m}^2/\text{g}$ ) com tamanhos de partículas inferior a 1  $\mu\text{m}$ , adquirida da Alfa Aesar; e a alumina grossa (99,1% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,03% de  $\text{SiO}_2$ , 0,027% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e área superficial de 1,7  $\text{m}^2/\text{g}$ ) com a seguinte distribuição granulométrica:  $D_{10}$ : 2  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$ : 4  $\mu\text{m}$  e  $D_{90}$ : 23  $\mu\text{m}$ . O pó de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) foi fornecido pela HMX Chemical Specialties (Brasil), e sua caracterização será apresentada no item 4.5.1 deste estudo. A poliétersulfona (PESf, Verdal 3000P, Solvay), o Dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec, Brasil) e o N-metil-2-pirrolidona (NMP, Vetec Sigma-Aldrich) e o Arlacel (Croda, Brasil) foi o material utilizado como aglutinante, solventes e aditivo, respectivamente, para a produção da suspensão cerâmica.

### 3.2. Preparação das fibras ocas

As fibras ocas foram produzidas pelo método de inversão de fase/sinterização seguindo a metodologia descrita por KINGSBURY e LI (2009). A suspensão cerâmica foi preparada, conforme representado na Figura 10, em que, primeiro o aditivo (Arlacel) foi dissolvido no solvente (DMSO), sob agitação magnética, seguida pela adição da quantidade necessária de material cerâmico. Em seguida, a suspensão cerâmica foi agitada num moinho de bolas durante 48 h. O polímero (PESf) foi então adicionado à suspensão cerâmica, e esta suspensão cerâmica final foi agitada durante mais 48 h.

A composição final da suspensão cerâmica das fibras produzidas foi de: 60% em peso de material cerâmico; 33,6% em peso de solvente (DMSO ou NMP); 0,4% em peso de Arlcel e 6% em peso de PESf. Esta composição foi baseada nos estudos de LEE et al. (2016).

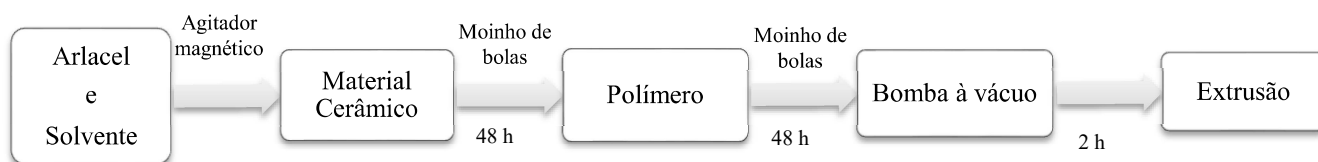


Figura 10 - Procedimento realizado na fabricação da suspensão cerâmica.

Antes da extrusão, a suspensão cerâmica foi desgaseificada usando uma bomba de vácuo a 850 mmHg para a remoção completa do ar da suspensão (por aproximadamente 2 h). A suspensão foi então submetida a uma extrusora com fiação de tubo em orifício (DO 3 mm; DI 1,2 mm), e imersa em um banho coagulante externo, conforme representado na Figura 11. Em todos os experimentos foi utilizado um *air-gap* de 5 cm e água pura como coagulantes interno e externo das fibras.

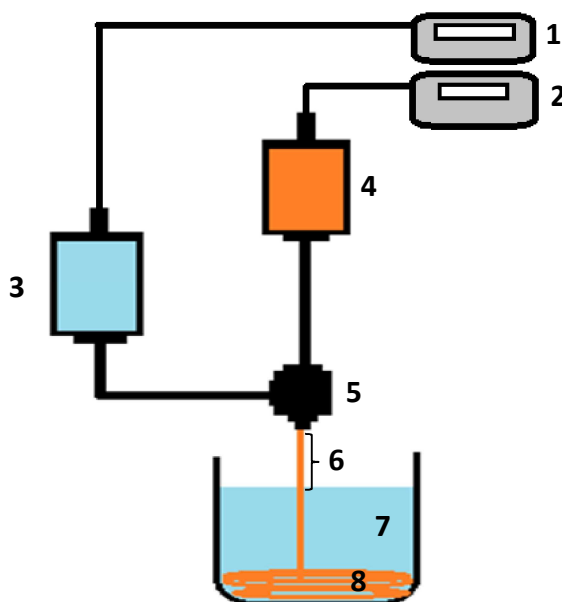


Figura 11 - Esquematização da unidade experimental de produção de fibras ocas. 1 e 2 – controladores de vazão; 3 e 4 – bombas seringas do coagulante interno e da suspensão cerâmica, respectivamente; 5 – extrusora; 6 – *air-gap*; 7 – banho coagulante externo; 8 – fibra oca.

Durante a extrusão os fluxos da suspensão cerâmica e do coagulante interno foram controlados utilizando bombas individuais (Harvard Apparatus, modelo XHF). Estas bombas estão esquematizadas na Figura 11 (3 e 4), na qual estão conectadas a dois controladores (Fig. 11 (1 e 2)) das vazões do coagulante interno e da suspensão cerâmica. As fibras ocas foram deixadas no banho coagulante externo durante 48 h para garantir a completa inversão de fases. Na sequência, as fibras foram cortadas manualmente até o comprimento requerido, lavadas para a retirada de todo solvente e, por fim, colocadas em um suporte para a secagem à temperatura ambiente ( $28 \pm 3$  °C) durante aproximadamente 48 h.

Para a sinterização das fibras foi utilizado um forno tubular (Carbolite, modelo TZF 15) e, para todos os testes, não foi controlada a atmosfera de sinterização. Neste estudo, as fibras produzidas apenas com alumina pura, apresentadas no fluxograma exposto na Figura 12, foram sinterizadas à 1350°C. A literatura sugere a sinterização de membranas de alumina à 1300-1350 °C (TERRA et al., 2016; LEE et al., 2014), embora estudos posteriores tenham sugerido temperaturas ainda maiores (LEE et al., 2016; LI et al., 2016). A redução da temperatura de sinterização é favorável para aumentar a permeabilidade da membrana e para diminuir o seu custo.

No estudo das fibras que apresentaram dolomita na composição do pó precursor cerâmico, apresentadas no fluxograma exposto na Figura 13, foram avaliadas diferentes temperaturas (na faixa entre 400 e 1350°C) no tratamento térmico das fibras. Para a temperatura de 400°C foi utilizada a seguinte rampa no tratamento térmico: a temperatura ambiente ( $28 \pm 3$ °C) foi elevada a uma taxa de 1 °C/min até 400 °C e mantida nesta por 5 h; em seguida, a temperatura foi reduzida a taxa de 2 °C/min até a temperatura ambiente. Para as temperaturas mais elevadas foi utilizada a seguinte rampa para sinterização: da temperatura ambiente até 300°C a taxa de 2°C/min; de 300 a 600°C a taxa de 1°C/min com manutenção de 60 min (para garantir a remoção do polímero); e de 600°C para a temperatura desejada a taxa de 10°C/min, na qual as fibras se mantiveram por 5 h; e, por fim, as fibras diminuíram sua temperatura até a temperatura ambiente à taxa de 2 °C/min. Esta rampa de temperatura foi baseado nos estudos de KINGSBURY e LI (2009).

Os fluxogramas apresentados nas Figuras 12 e 13 foram elaborados com o intuito de mostrar, de maneira mais clara, as membranas de fibra oca que foram desenvolvidas no decorrer desta pesquisa, as nomenclaturas utilizadas para cada uma delas e os parâmetros que foram avaliados ao longo dos experimentos. Primeiramente, conforme apresentado na Figura 12,



foram realizados testes utilizando alumina fina ( $1\mu\text{m}$ ) como material cerâmico, vazão do coagulante interno (Vc) de 15 mL/min e da suspensão cerâmica (Vs) de 7 mL/min, nos quais foram avaliadas a influência dos solventes NMP e DMSO na composição da suspensão cerâmica, dando origem às fibras A e B (Fig. 12), respectivamente. As Fibras A e B foram caracterizadas e comparadas quanto a estrutura, dimensões, permeabilidade à água e resistência mecânica. Além disso, com o material residual utilizado na fabricação da Fibra A, foi avaliada a possibilidade de sua reutilização, resultando na Fibra C. A Fibra C foi produzida e caracterizada com os mesmos parâmetros de extrusão e rampa de sinterização que as Fibras A e B ( $1350^{\circ}\text{C}$ ) para comparação.

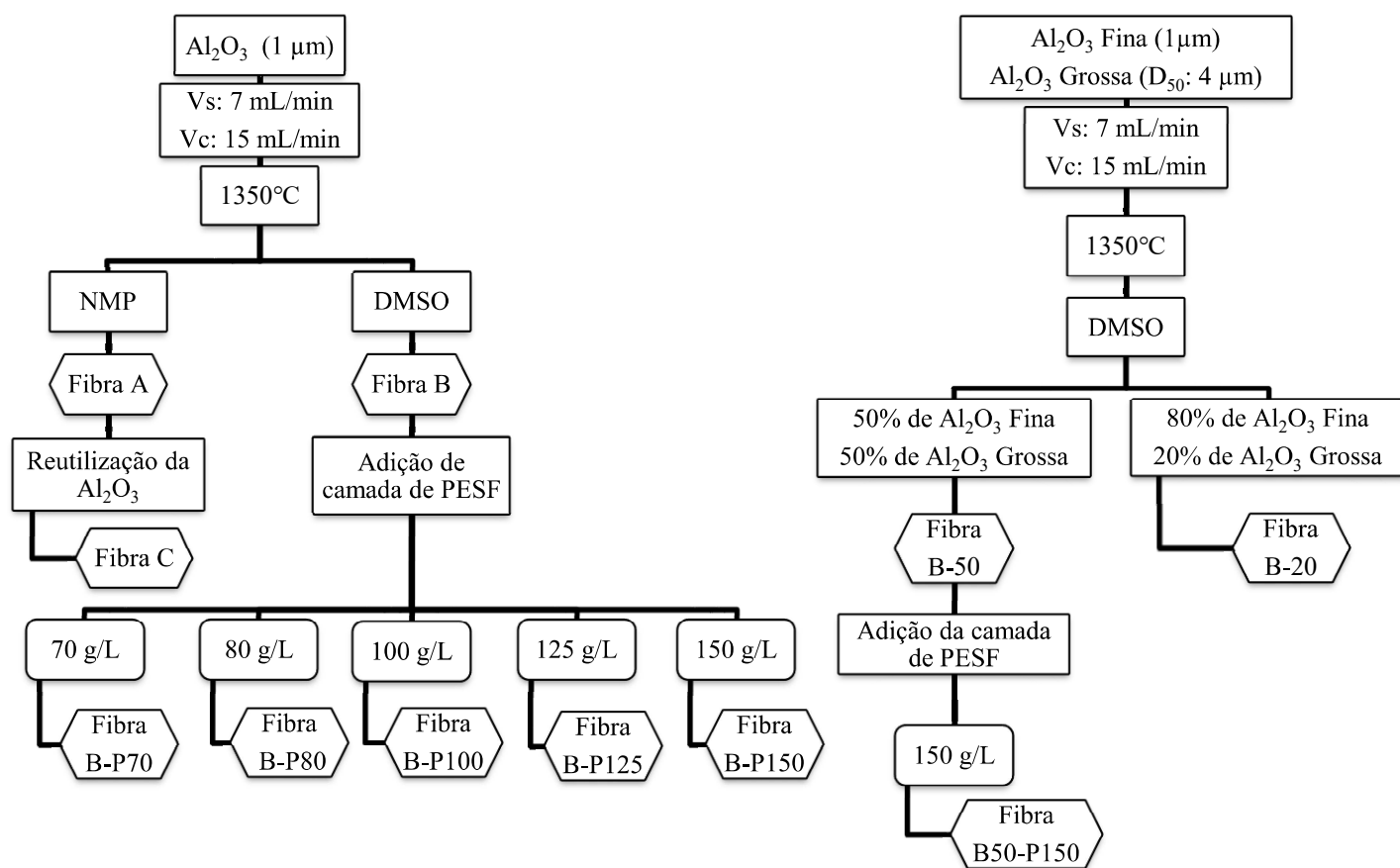


Figura 12 - Fluxograma com as fibras produzidas utilizando alumina pura e os parâmetros avaliados.

Além da avaliação da influência do solvente, observada através da Fibra B, esta fibra também foi utilizada no estudo da produção de membranas com camadas compostas por alumina e polietersulfona (PESf), através do método *dip-coating*. Neste estudo foi avaliada a influência das concentrações de PESf da solução polimérica nas estruturas das fibras, através da microscopia eletrônica de varredura, e na permeabilidade à água pelas fibras, para comparação com a Fibra B, sem a presença de camada polimérica. As concentrações de PESf das soluções poliméricas avaliadas neste estudo foram de 70, 80, 100, 125 e 150 g/L, que resultaram nas Fibras B-P70, B-P80, B-P100, B-P125 e B-P150, respectivamente, conforme apresentado na Figura 12.

Utilizando ainda a alumina pura como material cerâmico precursor das fibras, foi avaliada a influência da utilização de alumina de maiores granulometrias como material cerâmico, conforme apresentado na Figura 12. Neste estudo foram produzidas duas fibras, nos mesmos parâmetros de extrusão e com o mesmo solvente usados na Fibra B, porém, uma delas composta por 50% de alumina fina e 50% de alumina grossa ( $D_{50}$ : 4  $\mu\text{m}$ ), e outra com 80% de alumina fina e 20% de alumina grossa, resultando nas Fibras B-50 e B-20, respectivamente. Além disso, foi avaliada a deposição de uma camada composta de PESf na Fibra B-50, com uma concentração de 150 g/L de PESf, resultando na Fibra B50-P150. Todas estas fibras foram avaliadas quanto a estrutura, dimensões, permeabilidades de água e resistência mecânica.

As aplicações de dolomita na composição do pó cerâmico precursor de fibra oca foram inicializadas produzindo a Fibra D, apresentada no fluxograma representado na Figura 13, na qual foram utilizados os mesmos parâmetros de extrusão das Fibras A e B, porém, além da temperatura de 1350°C, também foi avaliada a influência das temperaturas de 1250 e 400 °C na fabricação da Fibra D.

Por fim, foi estudada a possibilidade da aplicação de uma mistura cerâmica composta por dolomita e alumina, em diferentes proporções, na composição do pó precursor das fibras ocas. Neste estudo, foram realizados testes em que o pó composto apenas por alumina fina foi incrementado com 75%, 50% e 25% em peso de dolomita na sua composição, resultando nas Fibras D-75, D-50 e D-25, respectivamente. Nesta etapa, o *air-gap* foi mantido o mesmo de todos os outros experimentos já citados, com o valor de 5 cm, porém as vazões de suspensão cerâmica ( $V_s$ ) e de coagulante interno ( $V_c$ ) foram reajustadas para 15 e 25 mL/min, respectivamente. Esses reajustes ocorreram com a tentativa de garantir uma espessura mais uniforme ao longo da seção transversal das fibras. Todas as fibras produzidas com diferentes

porcentagens de alumina fina e dolomita foram avaliadas quanto a estrutura, quando sinterizadas a diferentes temperaturas, sendo estas: 1000, 1100, 1250 e 1350 °C, conforme representado na Figura 13.

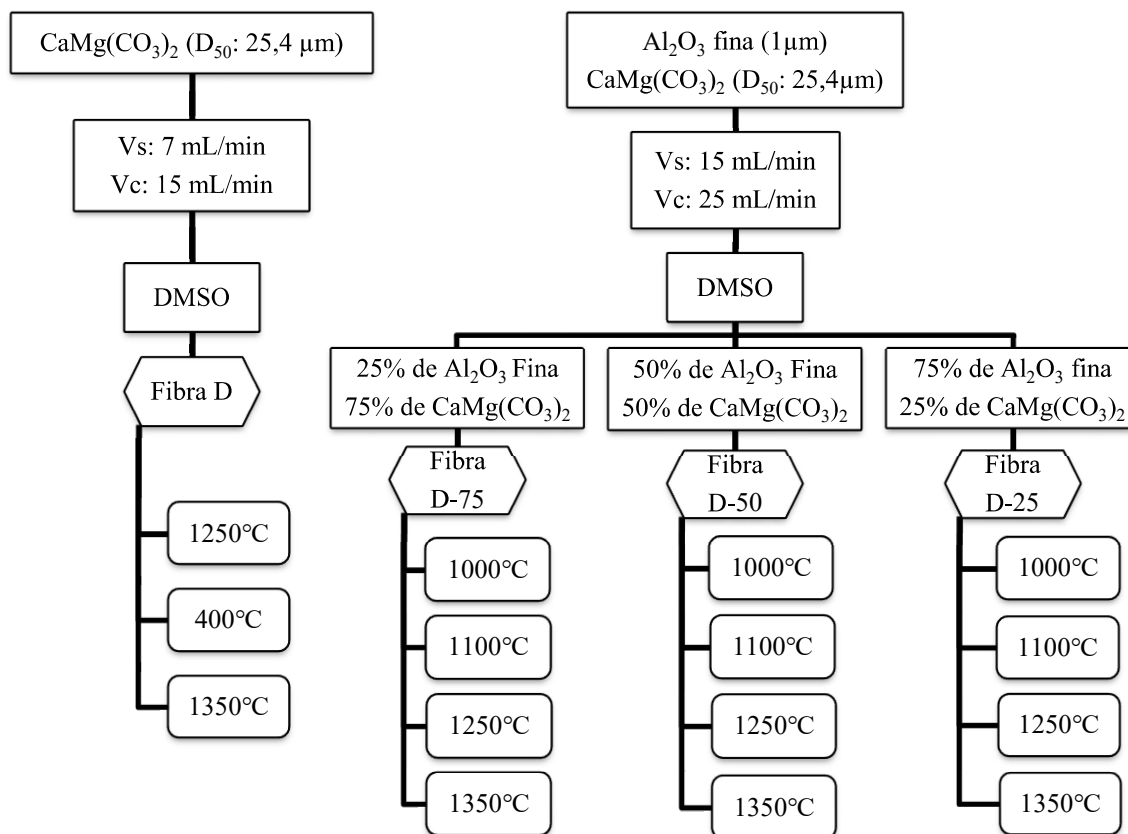


Figura 13 - Fluxograma com as temperaturas avaliadas nas fibras produzidas utilizando dolomita pura e misturas de dolomita e alumina em sua composição.

### 3.3. Reutilização da alumina

Durante a produção das fibras, uma parte da suspensão cerâmica geralmente é desperdiçada no decorrer da extrusão devido a não formação da geometria fibra oca. Após a extrusão, as fibras ocas precursoras que estão presentes no banho coagulante externo são separadas da massa cerâmica suspensão que inverteu fases, mas não formou a geometria fibra oca, sendo este um precursor cerâmico. Neste estudo foi então, avaliada a possibilidade de recuperação da alumina presente neste precursor cerâmico, para produção de novas fibras da

seguinte forma: a massa cerâmica que não produziu fibras é submetida a temperatura de 800°C no forno para garantir a retirada do polímero, na sequência o material retirado do forno foi moído manualmente e peneirado para garantir a dispersão das partículas. A medida que o material não passava na peneira, era moído novamente, até que pudesse ser peneirado. Por fim, a alumina obtida com o peneiramento foi utilizada para a produção de uma nova fibra, sendo esta a Fibra C, apresentada na Figura 12. A produção da Fibra C seguiu o mesmo procedimento, parâmetros de produção, reagentes e temperatura de sinterização aplicados na produção da Fibra B, para comparação.

#### **3.4. Adição de camada polimérica pelo método dip-coating**

Neste estudo foram produzidas fibras compostas pela Fibra B, como suporte cerâmico, e camadas poliméricas de PESf na superfície externa da Fibra B. A produção da Fibra B já foi descrita no item 3.2, e depois da Fibra B já sinterizada, foi realizada a deposição da camada polimérica pelo método *dip-coating*, explicado no item 2.2.1.6. As suspensões poliméricas foram preparadas sob agitação magnética nas concentrações de 70, 80, 100, 125 e 150 g/L de PESf, utilizando como solvente o DMSO. Estas concentrações resultaram nas Fibras compostas B-70, B-80, B-100, B-125 e B-150, conforme esquematizado na Figura 12.

A aplicação do método *dip-coating* ocorreu conforme esquematizado na Figura 14. Primeiramente, as laterais das fibras foram vedadas com cola para que estas fossem imersas na solução polimérica. Após a imersão as fibras foram imediatamente retiradas e deixadas em contato com o ar por aproximadamente 10 s, para dar tempo da suspensão polimérica escorrer sobre a superfície da fibra. Na sequência, a fibra foi imersa em um banho coagulante externo de água destilada, durante 30 min, para que ocorresse a inversão de fases e, assim, fosse produzida a camada composta de PESf. Após o primeiro banho, a água do banho coagulante externo foi trocada 2 vezes, totalizando em 3 banhos de 30 min cada, para garantir a saída de todo solvente da camada polimérica formada. Por fim, as fibras compostas produzidas foram secadas no forno à 110°C durante 24 h.

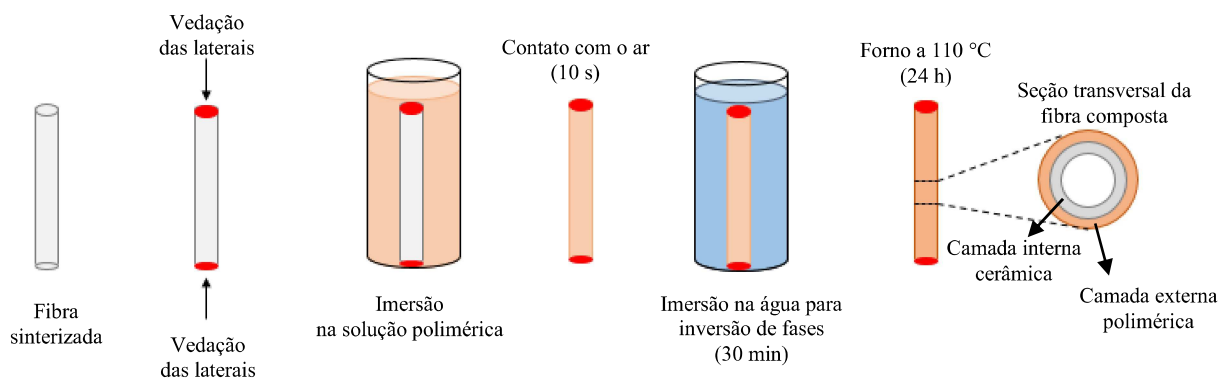


Figura 14 - Procedimento realizado para a deposição da camada de PESf na superfície externa da Fibra B para formação de uma fibra composta.

Na Figura 14, está representada também a seção transversal da fibra formada com a camada cerâmica internamente e a camada polimérica na superfície externa da fibra.

### 3.5. Caracterizações

Em geral, como já foi mencionado, as membranas de fibra oca foram caracterizadas quanto à estrutura, resistência mecânica e permeabilidade à água. Porém, as fibras que utilizaram a dolomita na composição do pó cerâmico precursor (Figura 13), apresentaram mudanças nas suas composições químicas. Sendo assim, ao material cerâmico à base de dolomita foram incorporadas as análises de Difração de Raio X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA), para o estudo das mudanças relacionadas a composição química, decomposição e mudanças de fases do material utilizado nas fibras. Além disso, as partículas de dolomita também foram caracterizadas quanto a granulometria e as fibras produzidas com dolomita, quanto a solubilidade em água.

### **3.5.1. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises morfológicas das fibras foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss, modelo EVO MA 10. E a espectroscopia de dispersão de energia (EDS) Oxford, modelo 51- ADD0048 foi feita com a finalidade de determinar a microanálise quantitativa das fibras ocas preparadas. As amostras foram metalizadas em um metalizador LEICA EM SCD050, com uma corrente de 50 mA por um tempo de 120 s. Através das imagens obtidas com o MEV juntamente com o auxílio do software ImageJ, foi possível avaliar também as dimensões das fibras e das partículas de dolomita.

### **3.5.2. Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)**

As análises, tanto termogravimétrica (TGA) quanto a térmica diferencial (DTA), usadas para avaliar a decomposição do material dolomítico e suas mudanças de fases, foram realizadas utilizando uma termobalança Shimadzu modelo DTG-60H sob atmosfera de nitrogênio (20 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 30 a 1200°C.

### **3.5.3. Espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX)**

A composição química do material dolomítico foi examinada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) Oxford, modelo 51-ADD0048. E a fase cristalina do material precursor das fibras compostas por dolomita foram sinterizados e caracterizados por difração de raio X (DRX) em um difratômetro Shimadzu, modelo XDR600, com um tubo de raios-X contendo ânodo de cobre, comprimento de onda Cu-K $\alpha$ , a uma taxa de varredura de 2°/min, 2 $\Theta$  variando de 10° a 80° com passo de 0,02°, tensão a 40 kV e corrente a 30 mA.

#### 3.5.4. Análise granulométrica

Como já mencionado o tamanho médio das partículas foram avaliados através do MEV e já a distribuição do tamanho de partículas do pó dolomítico foi realizada através do analisador do tamanho de partícula a laser Malvern Mastersizer 2000.

#### 3.5.5. Resistência mecânica

As resistências das fibras foram medidas através do teste de flexão de três pontos utilizando o equipamento Intron Model 9600 acoplado com uma célula de 5kN e usando fibras ocas com comprimento de 30 mm. A resistência mecânica ( $\sigma_F$ ) de cada fibra oca foi calculada utilizando a Equação 1 (LIU et al., 2003):

$$\sigma_F = \frac{8FLD}{\pi(D^4 - d^4)} \quad (1)$$

Sendo F a força medida em que a fratura ocorreu, L o comprimento da fibra, D e d são os diâmetros externo e interno da fibra oca, respectivamente.

#### 3.5.6. Permeabilidade à água

A permeabilidade à água das fibras produzidas foi medida à temperatura ambiente ( $28 \pm 3$  °C) e em diferentes pressões transmembranares. Para estas medidas de fluxo de água, o módulo com a fibra oca foi conectado a um sistema de bombeamento automático Convergence Inspector Minus e foram realizadas filtrações *dead-end*.

#### 3.5.7. Solubilidade em água

Foram investigadas para as fibras produzidas com material cerâmico composto por apenas dolomita (Fibra D) as dissoluções de cálcio e magnésio na água. As fibras foram mantidas em água até 56 h na proporção de 4 pedaços de fibra de 4 cm cada em 10 mL de água

deionizada. Após o tempo requerido, as concentrações de cálcio e magnésio em água foram medidas por cromatografia de íons. As análises foram conduzidas em um cromatógrafo de íons equipado com um detector de condutividade (Metrohm modelo 881 Compact IC Pro) e uma coluna de troca de cátions (Metrosep C4, 250 mm de comprimento, 4,0 mmID). A eluição isocrática foi realizada utilizando soluções de ácido dipicolínico e nítrico a 1,7 e 0,7 mmol/L, respectivamente. A vazão foi de 0,9 mL/min e a temperatura do forno foi ajustada para 40°C. A calibração linear foi realizada utilizando soluções multielementares com analitos de cálcio e magnésio em concentrações de 0,1 e 2 ppm. Os valores da resistência mecânica e massa das fibras após o contato com a água também foram avaliados.

### **3.5.8 Análises estatísticas**

As medidas de espessura, permeabilidade à água e resistência mecânica foram realizadas em triplicada e os resultados são apresentados como média  $\pm$  desvio padrão. As diferenças entre médias foram avaliadas pela análise de variância (ANOVA), utilizando o teste de Tukey, com significância de 5%.



---

# CAPÍTULO 4

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca de alumina

Inicialmente foi avaliada a influência dos solventes NMP e DMSO nas estruturas das fibras, empregando as Fibras A e B, respectivamente, sendo os parâmetros de extrusão já especificados na Figura 12. As morfologias obtidas nas membranas A e B, foram avaliadas através das imagens obtidas com o MEV, apresentadas na Figura 15.

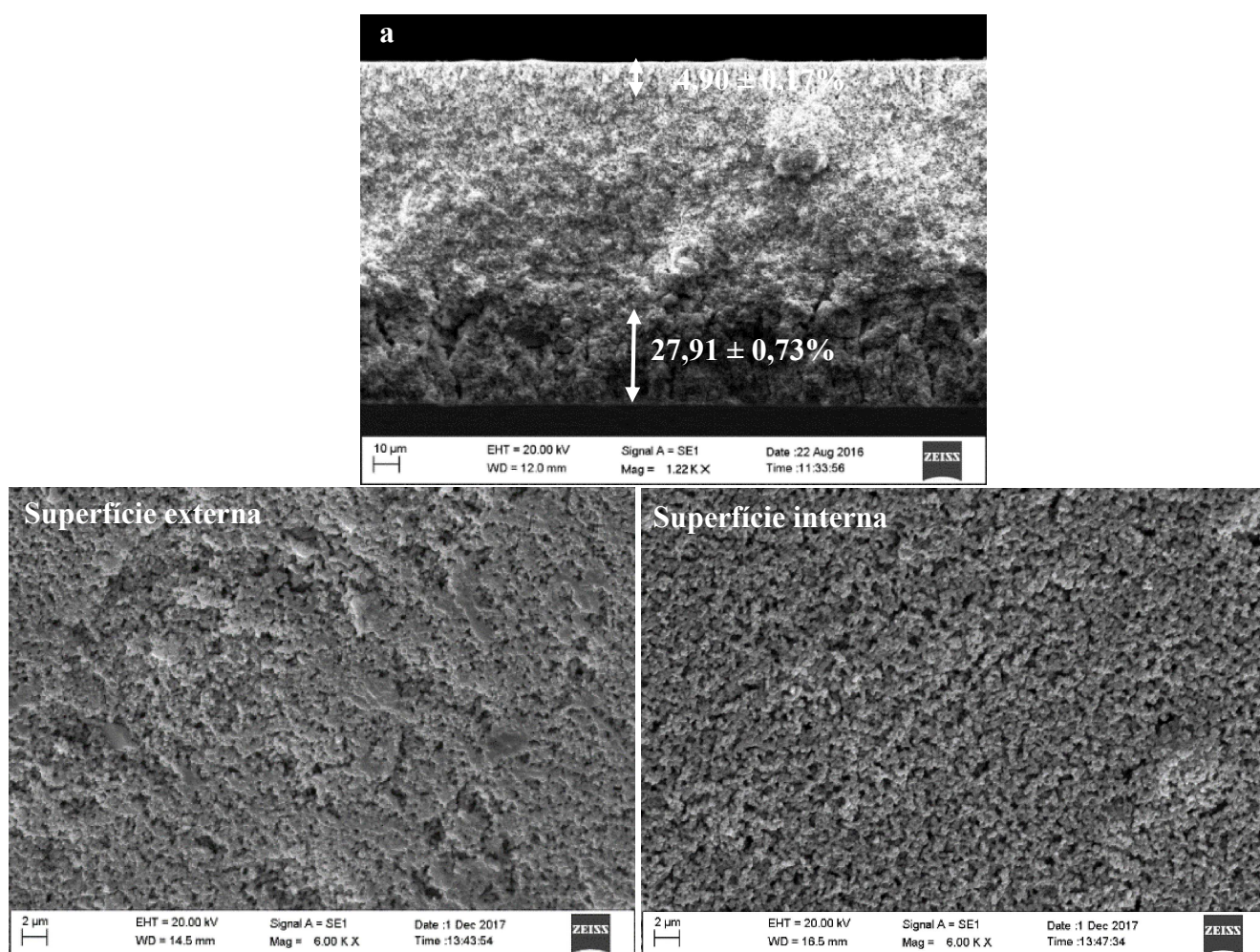


Figura 15 - MEV das estruturas das fibras produzidas com os solventes: (a) NMP (Fibra A), (b) DMSO (Fibra B).

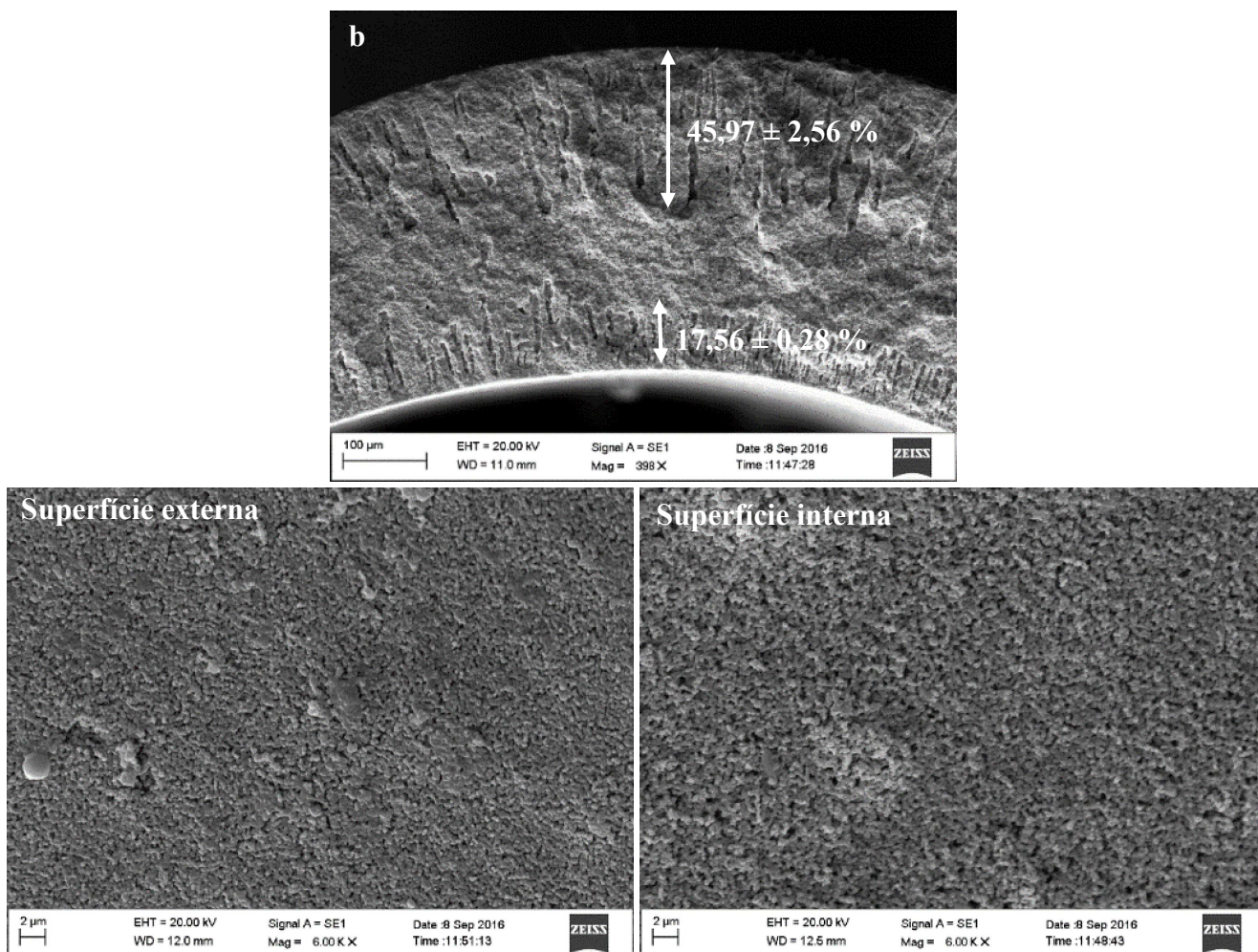


Figura 15 – MEV das estruturas das fibras produzidas com os solventes: (a) NMP (Fibra A), (b) DMSO (Fibra B). (Continuação)

Na estrutura de ambas as fibras (A e B) foi verificada a presença de filamentos oriundos tanto da superfície externa, quanto da superfície interna das fibras. Isso ocorre por que, durante a fabricação das fibras, foi desenvolvida uma instabilidade interfacial a medida que as superfícies das membranas entram em contato com o não-solvente (água). Segundo a hipótese de Rayleigh-Taylor, a instabilidade interfacial é formada devido às diferenças de densidade, viscosidade e composição na interface suspensão cerâmica/coagulante, o que induz a transferência de massa, ocorrendo a extração do solvente e a precipitação do polímero (LEE et al., 2015; TAN et al., 2011).

A presença do *air-gap* faz com que ocorra o aumento da viscosidade da suspensão na superfície externa da fibra enquanto a fibra se mantém em contato com o ar. A medida que as fibras entram no banho com o coagulante externo essa superfície mais viscosa acaba

dificultando a formação dos filamentos, já que o coagulante externo deverá deslocar uma interface suspensão/coagulante externo mais densa (devido a maior viscosidade) para que os filamentos sejam formados.

A fibra produzida com NMP foi mais influenciada pela presença do *air-gap*, visto que esta apresentou menor porcentagem de filamentos oriundos da superfície externa, quando comparada a fibra produzida com DMSO (Fig. 15). As porcentagens de filamentos oriundos da superfície externa das Fibras A e B foram avaliadas estatisticamente pelo teste de Tukey, sendo possível verificar uma diferença significativa nestes valores. O NMP apresenta maior peso molecular (99,13 g/mol) que o DMSO (78,13 g/mol), o que pode justificar a menor região filamentosa na Fibra A, já que o NMP apresenta maior dificuldade para se deslocar da membrana para o banho coagulante externo (URSIN et al., 1995).

A fibra produzida com DMSO (Fig. 15 (b)) apresentou uma maior densidade de filamentos na região externa da fibra. Essa densidade de filamentos foi diminuindo ao longo da espessura da fibra até a região mais central, na qual foi formada uma camada densa. A energia responsável pelo fluxo de água (coagulante externo) para o interior da massa cerâmica é dissipada durante o processo de formação dos filamentos, devido à viscosidade da suspensão, e à medida que ocorre a troca solvente/não-solvente, a viscosidade da suspensão cerâmica aumenta. Essa dissipação de energia limitou o crescimento dos filamentos da Fibra B a aproximadamente  $45,97 \pm 2,56\%$  da espessura, a partir da superfície externa, e a  $17,56 \pm 0,28\%$ , oriunda da superfície interna, formando entre estas duas regiões filamentosas uma camada densa. Esta camada densa é a principal responsável pela seletividade e resistência das membranas.

Com relação à forma dos filamentos produzidos na Fibra B, esta apresentou filamentos longos com estrutura cilíndrica e estreita, além disso, foi verificado o aumento nos diâmetros dos filamentos (Fig. 15 (b)) à medida que estes foram formados das superfícies, tanto externas quanto internas, até a região densa da membrana. LEE et al. (2015) explicam que, durante a formação dos filamentos a viscosidade da parede lateral aumenta mais rapidamente que a viscosidade da extremidade interna do filamento devido ao maior gradiente de concentração de solvente, o que proporciona, uma troca mais rápida entre solvente/não-solvente. E é justamente essa diferença nas taxas de troca solvente/não-solvente que explicam tanto a estrutura longa e estreita, verificada na Fibra B, como o aumento do diâmetro dos filamentos.



Apesar dos filamentos oriundos da superfície externa das membranas produzidas com NMP terem sido praticamente desprezíveis, quando comparados aos formados pela fibra produzida com DMSO, os filamentos formados a partir da superfície interna (Fig. 15 (a)) apresentaram uma estrutura menos estreita e que ocupou uma maior região ( $27,91 \pm 0,73\%$  da espessura total), quando comparada a região filamentosa da Fibra B ( $17,56 \pm 0,28\%$  a espessura total), sendo estas porcentagens diferentes entre si, conforme a análise estatística de Tukey. Isso ocorre devido a menor energia dissipada durante a formação dos filamentos produzidos com NMP, visto que este, apresenta menor viscosidade (1,67 cP) quando comparado ao DMSO (2,0 cP) (URSIN et al., 1995). A menor viscosidade do NMP permite uma precipitação mais lenta do polímero na suspensão cerâmica, tanto na parede do filamento quanto em sua extremidade interna, permitindo assim, a produção de filamentos mais longos e menos estreitos, oriundos da superfície interna, que os obtidos com a suspensão composta por DMSO.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para as caracterizações das Fibras A e B. Como já foi mencionado, a Fibra A apresentou uma menor região filamentosa total ( $32,81 \pm 0,71\%$ ) quando comparada com a região da Fibra B ( $63,53 \pm 2,59\%$ ). Essa diferença nas porcentagens de região filamentosa reflete nas caracterizações das membranas no que concerne à permeabilidade à água e resistência mecânica, visto que, quanto maior a região filamentosa e menor a região densa, menor resistência a membrana terá à passagem de água e maiores serão os valores de permeabilidade; ao mesmo tempo, menor resistência mecânica a fibra suportará. Diante disso, observa-se, por meio da Tabela 2, que a Fibra B apresentou uma resistência mecânica 49,39% menor que a Fibra A, e uma permeabilidade à água 137,42% maior que a Fibra A. A diferença nos valores de resistência mecânica e permeabilidade à água entre as Fibras A e B foram comprovadas estatisticamente, de acordo com o teste de Tukey.

Tabela 2–Caracterizações das fibras A e B quanto aos parâmetros: dimensão, estrutura, resistência mecânica e permeabilidade à água.

Caracterizações	Fibra A	Fibra B
Diâmetro externo (cm)	0,207 <sup>a</sup> ±0,001	0,211 <sup>b</sup> ±0,003
Espessura (cm)	0,021 <sup>a</sup> ±0,001	0,028 <sup>b</sup> ±0,003
Região filamentosa total (%)	32,81 <sup>a</sup> ±0,71	63,53 <sup>b</sup> ±2,59
Resistência mecânica (MPa)	58,70 <sup>a</sup> ±0,64	29,71 <sup>b</sup> ±3,27
Permeabilidade à água (L/hm <sup>2</sup> kPa)	6,20 <sup>a</sup> ±0,01	14,72 <sup>b</sup> ±0,81
Coefficiente de determinação (R <sup>2</sup> ) para a reta obtida na obtenção da permeabilidade à água	0,992	0,997

\*Letras diferentes em uma mesma linha indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras (p≤0,05).

LEE et al. (2015) produziram membranas cerâmicas de alumina utilizando os solventes DMSO e NMP, porém com estrutura plana, mas que também permitiram observar que, quando utilizado o DMSO como solvente, foi verificada uma maior densidade de filamentos, quando comparado ao NMP, e que estes filamentos produzidos com o DMSO também apresentaram forma mais estreita e longa na estrutura da membrana. Além disso, LEE et al. (2015) também verificaram uma permeabilidade à água maior (54,4 L/hm<sup>2</sup>kPa) utilizando o DMSO, do que quando foi utilizado o NMP (10,10 L/hm<sup>2</sup>kPa) como solvente.

#### 4.2. Influência da granulometria do material cerâmico nas fibras de alumina

Além da avaliação do solvente, também foi analisada a influência do tamanho das partículas de alumina na estrutura das fibras produzidas, já que materiais com maiores tamanhos de partículas apresentam um custo mais baixo para serem utilizados na produção de membranas. Assim, neste estudo, foram produzidas duas fibras: Fibra B-20 com 20% de alumina grossa e 80% de alumina fina, e a Fibra B-50 com 50% de alumina grossa e 50% de alumina fina na composição do material cerâmico. Visando compará-las com a Fibra B (Fig. 15 (b)), utilizou-se os mesmos parâmetros de extrusão e composição da suspensão cerâmica, conforme

apresentado na Figura 12. As morfologias obtidas pelas imagens do MEV estão apresentadas na Figura 16. As porcentagens de alumina grossa na composição do pó cerâmico das fibras, juntamente com as caracterizações das fibras estão especificadas na Tabela 3.

A Fibra B-50 produzida com 50% de alumina grossa (Fig. 16 (a)), apresentou uma estrutura simétrica, na qual não houve formação de filamentos ao longo de sua estrutura. Porém, também não apresentou uma estrutura densa, havendo apenas a formação de poros abertos ao longo de toda sua espessura.

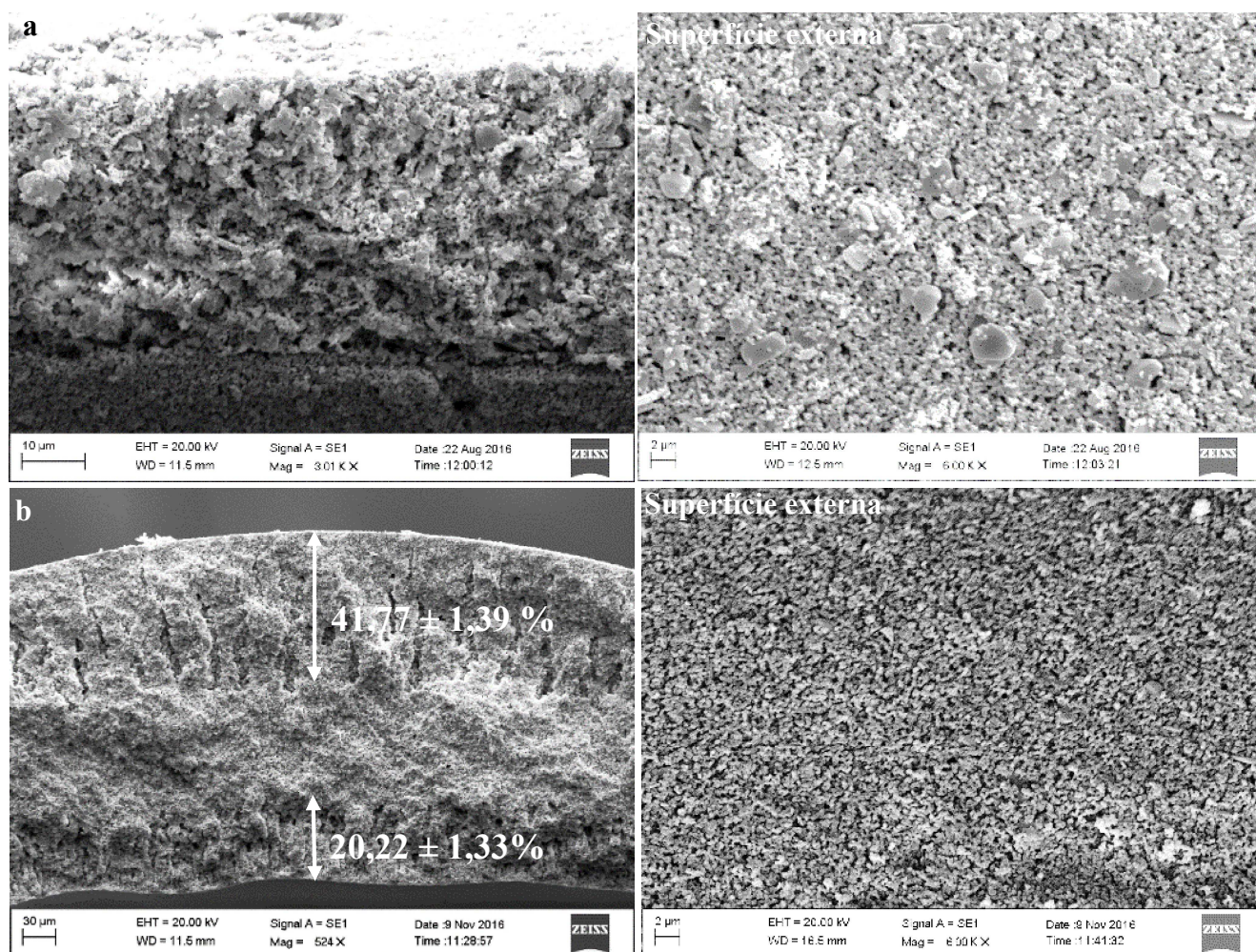


Figura 16 - Imagens do MEV das estruturas na seção transversal e na superfície externa das fibras: (a) Fibra B-50 e (b) Fibra B-20.

A presença de 50% de alumina grossa na Fibra B-50 diminuiu em 49,38% sua resistência mecânica (Tabela 3) quando esta é comparada com a Fibra B, formada apenas por alumina fina.

A diferença nos valores das resistências das Fibras B e B-50 foram comprovadas estatisticamente, através do teste de Tukey. Esse decréscimo substancial na resistência mecânica não permitiu a medição da permeabilidade a água para a Fibra B-50, pois, durante a medição, as fibras são submetidas a um aumento gradual de pressão. A baixa resistência mecânica da Fibra B-50 está relacionada com o menor empacotamento das partículas durante a sinterização devido à presença de maiores partículas de alumina na proporção de 50%. Além disso, o incremento na proporção de partículas maiores também promoveu uma redução de 53,57% na espessura da Fibra B-50, quando esta é comparada a fibra produzida com 100% de alumina fina (Fibra B). LI (2007) explica que a viscosidade das suspensões cerâmicas dependem da granulometria das partículas que as compõem, e que esta, também está diretamente relacionada com as formas das fibras produzidas por inversão de fases seguida de sinterização. Sendo assim, a presença de partículas com maiores granulometrias na suspensão cerâmica também altera as dimensões das fibras, visto que a suspensão cerâmica torna-se menos viscosa resultando em fibras com espessuras mais finas.

Tabela 3 – Caracterizações das fibras B-50 e B-20, e comparações com a Fibra B quanto aos parâmetros: dimensão, estrutura, resistência mecânica e permeabilidade à água.

<b>Composição pó cerâmico</b>	<b>Fibra B</b>	<b>Fibra B - 20</b>	<b>Fibra B - 50</b>
Porcentagem de alumina grossa (%)	0	20	50
<b>Caracterizações</b>	<b>Fibra B</b>	<b>Fibra B - 20</b>	<b>Fibra B - 50</b>
Diâmetro externo (cm)	0,211 <sup>a</sup> ±0,003	0,213 <sup>a</sup> ±0,001	0,196 <sup>b</sup> ±0,002
Espessura (cm)	0,028 <sup>a</sup> ±0,003	0,028 <sup>a</sup> ±0,003	0,013 <sup>b</sup> ±0,002
Região filamentosa total (%)	63,53 <sup>a</sup> ±2,59	61,98 <sup>a</sup> ±1,84	-
Resistência mecânica (MPa)	29,7 <sup>a</sup> ±3,27	20,28 <sup>b</sup> ±0,76	15,04 <sup>c</sup> ±0,47
Permeabilidade à água (L/h.m <sup>2</sup> .kPa)	14,72 <sup>a</sup> ±0,81	17,50 <sup>b</sup> ±0,20	-
Coefficiente de determinação (R <sup>2</sup> )	0,997	0,996	-

\*Letras diferentes em uma mesma linha indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras (p≤0,05).



A Fibra B-20 reproduziu a estrutura da Fibra B de maneira interessante, já que, apresentou regiões filamentosas distribuídas ao longo de sua espessura em proporções próximas as obtidas com a Fibra B, verificadas nas Figuras 16 (b) e 15 (b), para as fibras B-20 e B, respectivamente. Além das estruturas filamentosas, as dimensões das fibras B-20 e B também se apresentaram próximas, como observado na Tabela 3.

Apesar da estrutura filamentosa e das dimensões das fibras B e B-20 serem semelhantes, a resistência mecânica da Fibra B-20 diminuiu em 31,74%, e a permeabilidade à água aumentou em 18,32%; quando comparadas com a resistência mecânica e a permeabilidade da Fibra B. A diferença nestes valores de resistência mecânica e permeabilidade à água entre as Fibras B e B-20 foram confirmadas pela análise estatística de Tukey. Essa diminuição na resistência mecânica e aumento na permeabilidade à água ocorreram devido a menor densificação das partículas durante a sinterização, pois estas apresentam formas e tamanhos não homogêneos, quando comparadas as partículas que compuseram a Fibra B. De forma geral, o incremento de alumina grossa na fina, que formou a Fibra B-20, proporcionou uma estrutura bem próxima a verificada na Fibra B, sendo assim, uma alternativa mais viável economicamente, já que a alumina grossa apresenta menor custo que a alumina fina, e ainda aumentou a permeabilidade à água em relação a Fibra B, podendo sugerir a aplicação desta membrana em processos de microfiltração.

### 4.3. Produção de membranas compostas por alumina e PESf

Com relação aos testes realizados na produção de membranas compostas através do método *dip-coating*, foram avaliadas diferentes concentrações de PESf nas composições das soluções poliméricas, que formaram a camada composta. Nestes testes, a Fibra B foi utilizada como suporte para deposição da camada polimérica em sua superfície externa. As diferentes concentrações de polímero e as nomenclaturas utilizadas para cada membrana composta formada, foram especificadas no fluxograma apresentado na Figura 12. Já as imagens do MEV com as estruturas das membranas estão apresentadas na Figura 19.

Na Figura 17 é apresentado o gráfico das taxas de cisalhamento em função das tensões de cisalhamento das soluções de PESf formadas com as diferentes concentrações de PESf avaliadas, sendo estas: 70, 80, 100, 125 e 150 g/L. Este gráfico permite verificar que todas as



soluções poliméricas de PESf nas diferentes concentrações apresentadas podem ser classificadas como fluido newtoniano, visto que todas apresentaram comportamento linear.

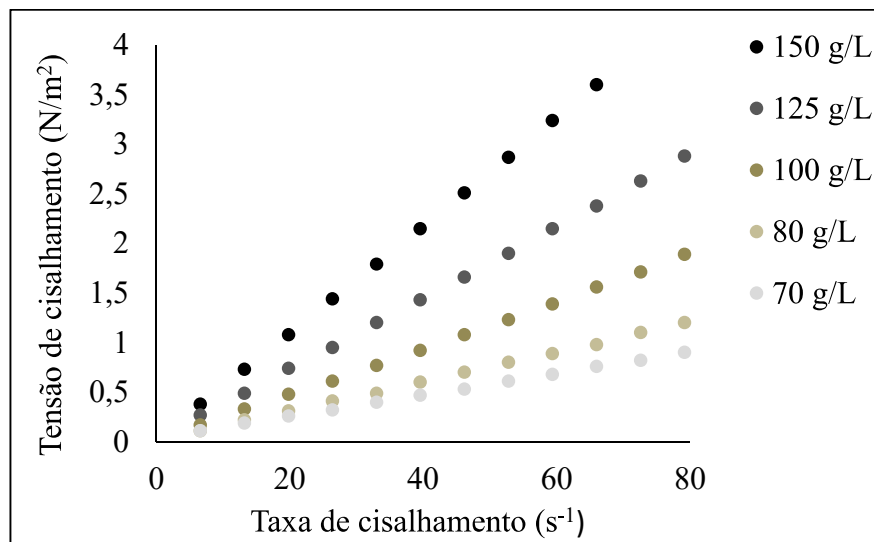


Figura 17 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para diferentes concentrações da suspensão polimérica (PESf) utilizadas na formação da camada composta da Fibra B.

Além da classificação das suspensões também foi plotado o comportamento da viscosidade das suspensões em função das concentrações de PESf, representado pela Figura 18, na qual foi verificada, uma tendência de crescimento aproximadamente exponencial para a viscosidade, à medida que a concentração da PESf é incrementada.

As imagens obtidas com o MEV das fibras compostas (Figura 19) permitiram observar a estrutura, distribuição e adesão da camada polimérica ao longo da superfície da Fibra B. Para a Fibra B-P70 não foi possível verificar com nitidez a presença da camada polimérica, o que indica que a suspensão polimérica numa concentração de 70 g/L de PESf é ineficaz para a formação de uma camada polimérica uniforme na superfície da Fibra B. Além disso, a superfície externa da fibra não foi alterada após a deposição do polímero. Apesar de não ser verificada a presença da camada polimérica na Fibra B-P70, o valor da sua permeabilidade à água reduziu em 19,66% (Tabela 4) quando comparada com a Fibra B (Tabela 2), o que indica que, provavelmente, o polímero penetrou para o interior da Fibra B-P70 promovendo, assim, uma diminuição na quantidade de poros abertos.

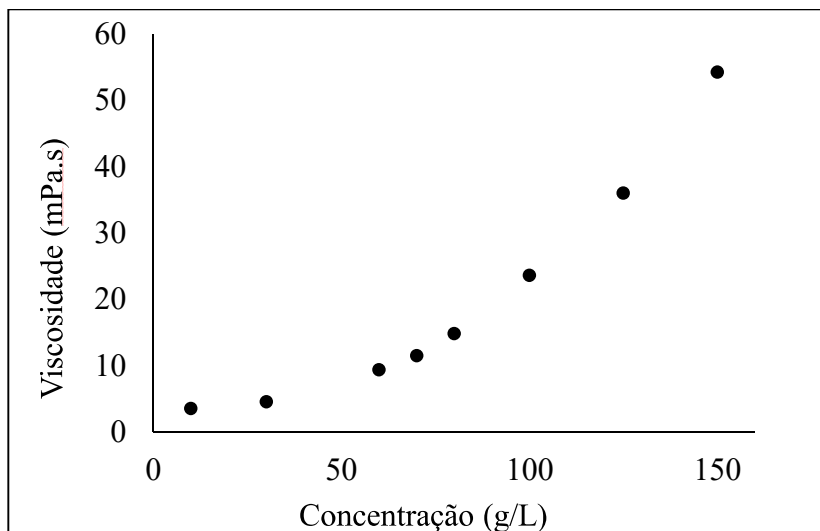


Figura 18 - Variação da viscosidade com a concentração da suspensão polimérica para uma taxa de cisalhamento fixa de 66 s-1.

No caso da Fibra B-P80 (Figura19) foi detectada a presença da camada polimérica na superfície da membrana, porém, esta camada polimérica não aderiu de maneira satisfatória na fibra. Além disso, o MEV de sua superfície externa mostra a não homogeneidade na distribuição dessa camada polimérica.

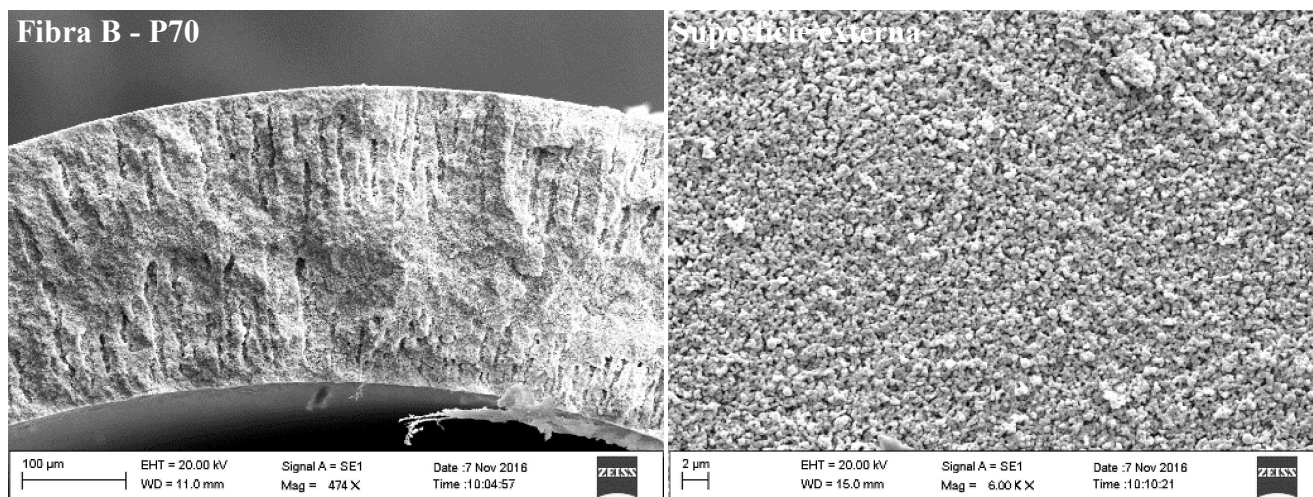


Figura 19 - Estruturas na seção transversal e na superfície externa da Fibra B camada polimérica nas concentrações de 70, 80, 100, 125 e 150 g/L, conforme apresentado na Fig. 12.



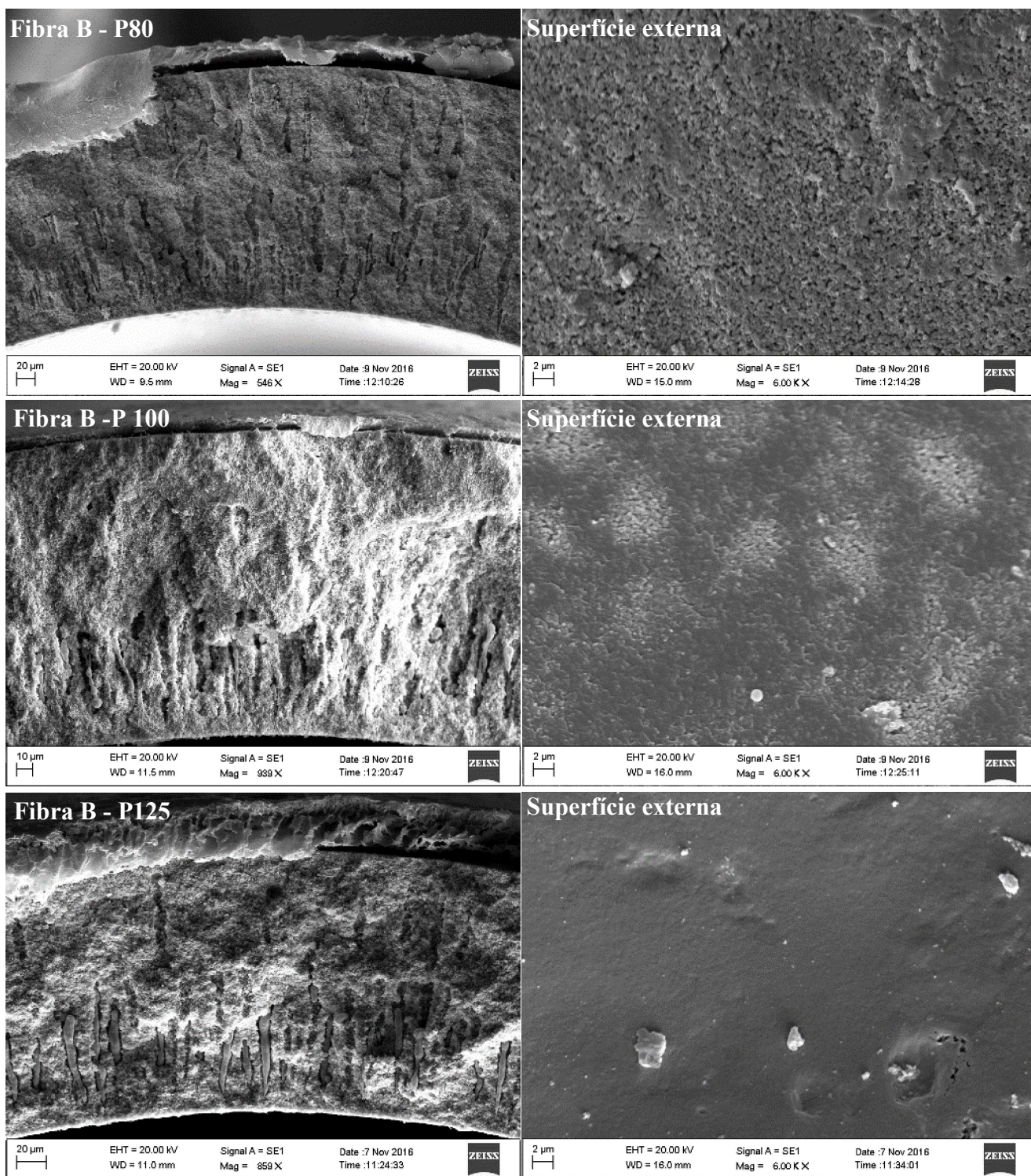


Figura 19 - Estruturas na seção transversal e na superfície externa da Fibra B com camada polimérica nas concentrações de 70, 80, 100, 125 e 150 g/L. (Continuação)

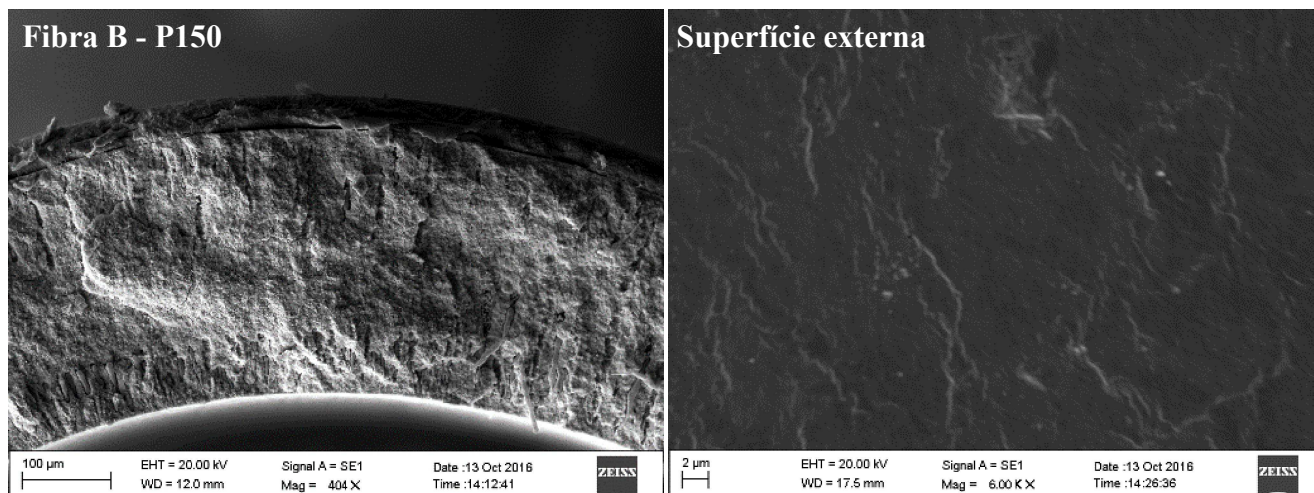


Figura 19 – Estruturas na seção transversal e na superfície externa da Fibra B com camada polimérica nas concentrações de 70, 80, 100, 125 e 150 g/L. (Continuação)

Com a concentração de 100 g/L na suspensão polimérica, foi verificado na Fibra B – P100 (Fig. 19) uma melhor adesão e distribuição da camada polimérica na superfície da alumina, quando comparada a Fibra B – P80. Porém, no MEV da superfície externa da Fibra B – P100 ainda existem alguns pontos, nos quais é possível observar a descontinuidade da camada polimérica.

No caso do uso das concentrações de PESf nos valores de 125 e 150 g/L (Fibra B-P125 e B-P150) a camada polimérica aderiu a superfície da Fibra B e se distribuiu de forma uniforme. Foram verificadas espessuras das camadas de PESf com valores de aproximadamente  $30,64 \pm 0,99 \mu\text{m}$  para a Fibra B-P125 e  $35,79 \pm 0,26 \mu\text{m}$  na Fibra B-P150. Além disso, a morfologia da camada polimérica da Fibra B-P150 apresentou menos porosa, quando comparada a morfologia verificada na Fibra B-P125 (Fig. 19). Com relação a permeabilidade à água (Tabela 4), na Fibra B-P125 foi verificada uma redução de 68,95%, comparada a Fibra B, que não apresenta camada polimérica. Ainda para a Fibra B-P125, foi medida a resistência mecânica ( $50,10 \pm 0,73 \text{ MPa}$ ), na qual foi verificado um incremento de 68,63%, quando comparada a Fibra B ( $29,71 \pm 3,27 \text{ MPa}$ ).



Tabela 4 – Permeabilidades de água obtidas nas membranas compostas pela Fibra B e as camadas de PESF, nas diferentes concentrações.

Fibras	Permeabilidade à água (L/m <sup>2</sup> .h.kPa)	Coefficiente de determinação (R <sup>2</sup> )
Fibra B	14,72 ± 0,81	0,994
Fibra B-P70	11,56	0,992
Fibra B-P80	9,92	0,990
Fibra B-P100	7,41	0,984
Fibra B-P125	4,57	0,987
Fibra B-P150	2,28	0,990

Por fim, pode-se concluir que a concentração de 125 g/L é a concentração mínima necessária de PESf na suspensão polimérica, para que seja possível a formação de uma camada composta uniforme ao longo da superfície da Fibra B, e que, a partir dessa concentração, a tendência é a obtenção de camadas poliméricas mais espessas e que promovam decréscimos na permeabilidade à água nas fibras compostas.

A partir dos resultados verificados sobre a deposição de uma camada composta polimérica sobre a Fibra B, foi analisada a possibilidade do uso de uma solução com uma concentração de 150g/L de PESf para deposição de uma camada composta na Fibra B-50, dando origem a Fibra composta B50 – P150 (Figura 20).

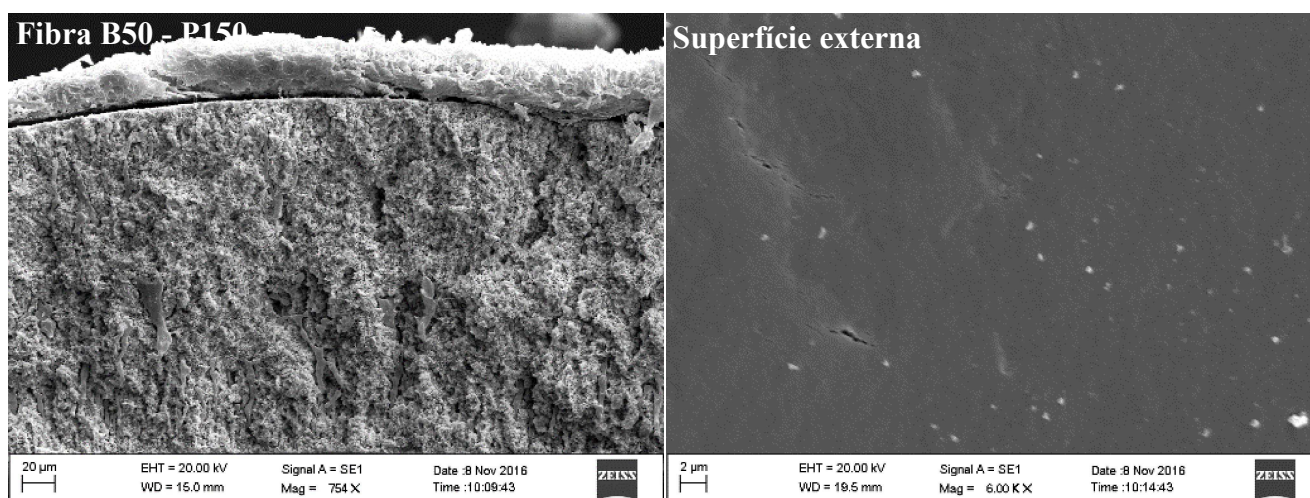


Figura 20 - Estrutura na seção transversal e na superfície externa da Fibra B50-P150.

A Fibra B50-P150 apresentou uma espessura na camada polimérica de  $35,86 \pm 0,77 \mu\text{m}$ . A espessura da camada polimérica na Fibra B50-P150 não apresentou diferença estatística quando comparada a Fibra B-150, através do teste de Tukey. Além disso, na Fibra B50-P150 foram coletados os dados para medição da permeabilidade à água, que apresentou um valor de  $3,58 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa}$  (Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,749). Sendo assim, apesar da Fibra B-50 ter apresentado uma estrutura mais aberta que a Fibra B (a ponto da impossibilidade da medição dos dados de permeabilidade à água), para a Fibra B50-P150 foi possível a coleta dos dados de permeabilidade, sendo este valor, 57,01% maior que o valor da permeabilidade à água na Fibra B-P150.

BIRON et al. (2015) aplicaram o método *dip-coating* para formação de uma camada polimérica (Poliamida 66) na superfície interna de um suporte cerâmico a base de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A concentração da solução polimérica usada foi de 5% em peso/volume e o solvente utilizado foi o ácido fórmico. Neste estudo BIRON et al. (2015) puderam verificar uma redução na permeabilidade à água em 72,31% quando foi adicionada a camada polimérica no suporte cerâmico. Além disso, BIRON et al. (2015) também observaram uma redução nos tamanhos dos poros do suporte cerâmico de  $0,68 \mu\text{m}$  (na ausência de camada composta de poliamida) para  $0,35 \mu\text{m}$  (com a camada composta) promovendo assim, um incremento na seletividade das membranas.

LI et al. (2016) avaliaram a estrutura formada por uma membrana cerâmica do tipo fibra oca com a deposição de uma camada polimérica de poliéter bloque amida (PEBA), formada por diferentes viscosidades nas soluções de PEBA. Neste estudo, foi possível verificar que com o aumento da temperatura de  $25^\circ\text{C}$  para  $60^\circ\text{C}$  houve uma diminuição na viscosidade de 20,3 para 62,6 mPa.s, e um aumento na espessura da camada polimérica de 2 para  $5 \mu\text{m}$ . As variações nas viscosidades das soluções de PEBA com a temperatura apresentaram comportamento aproximadamente linear. Diferentemente das soluções de PESf, no presente estudo, em que foi verificado um aumento aproximadamente exponencial nos valores das viscosidades das soluções de PESf à medida que a concentração de PESf nas soluções poliméricas foram incrementadas.

#### 4.4. Reutilização da alumina

Para os testes de reutilização da alumina foi produzida a Fibra C, na qual sua morfologia, seção transversal e superfície externa estão apresentadas na Figura 21 e suas caracterizações estão apresentadas na Tabela 5.

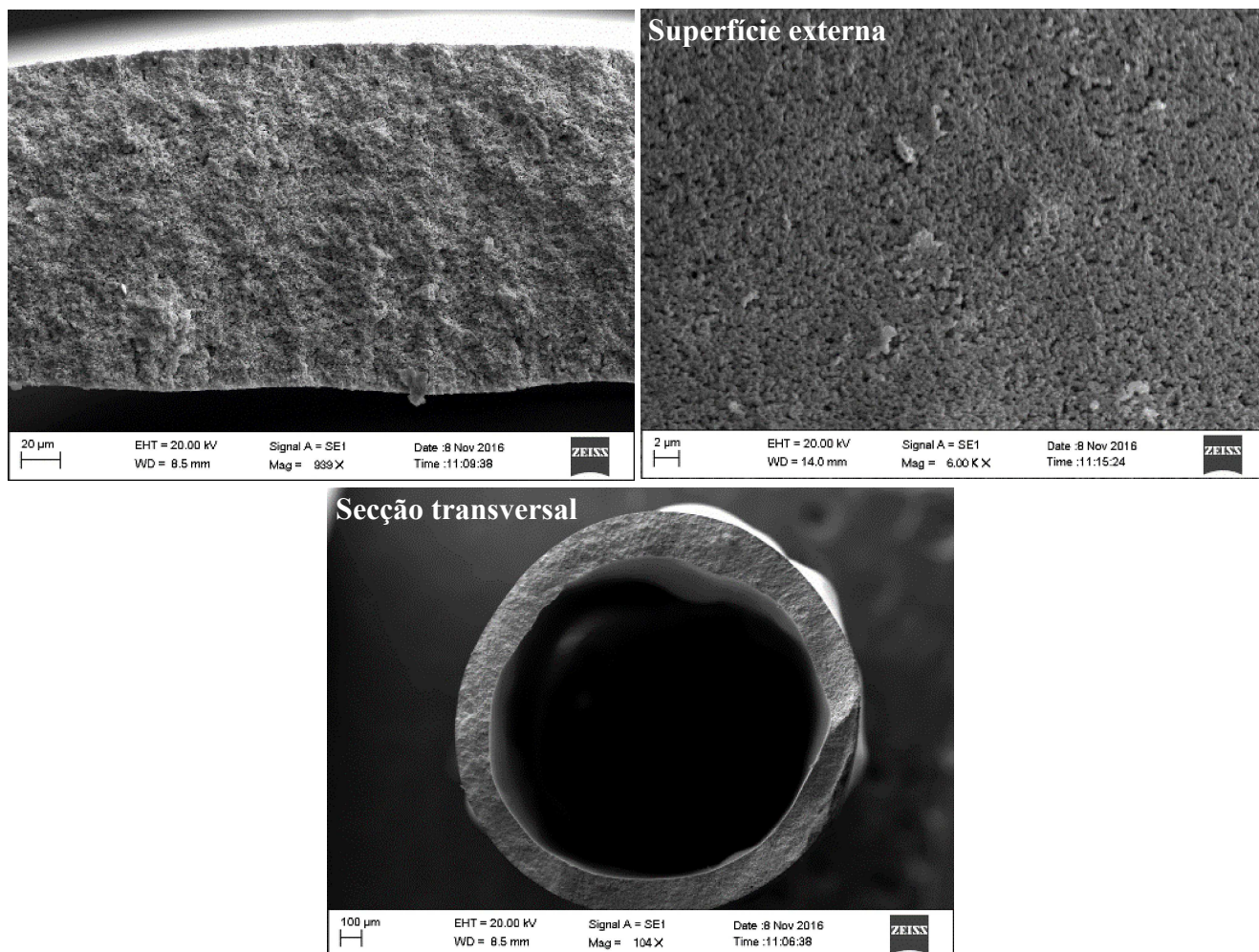


Figura 21 - MEV da morfologia, secção transversal e superfície externa da Fibra C produzida com alumina reutilizada.

A Fibra C foi produzida com os mesmos parâmetros de extrusão e proporções na suspensão cerâmica que a Fibra A. Porém, diferentemente da Fibra A (Fig. 15), a estrutura ao longo da Fibra C (Fig. 21) não apresentou filamentos. Além disso, a Fibra C apresentou uma espessura menor ( $0,017 \pm 0,001$  cm) que a espessura verificada na Fibra A ( $0,021 \pm 0,001$  cm), sendo estas espessuras diferentes entre si de acordo com o teste de Tukey. Apesar da ausência

de filamentos na estrutura da Fibra C, a menor espessura da Fibra C proporcionou uma resistência mecânica 11,50% menor que a resistência mecânica da Fibra A (Tabela 2). Já a permeabilidade à água Fibra C ( $7,15 \pm 0,42$  L/h.m<sup>2</sup>.kPa) não apresentou diferença estatística, de acordo com o teste de Tukey, quando comparada com a permeabilidade à água da Fibra A ( $6,20 \pm 0,01$  L/h.m<sup>2</sup>.kPa).

Tabela 5 – Caracterizações da Fibra C e comparações com a Fibra A quanto as dimensões, resistência e permeabilidade à água.

Caracterizações	Fibra C	Fibra A
Diâmetro externo (cm)	$0,193^a \pm 0,002$	$0,207^b \pm 0,001$
Espessura (cm)	$0,017^a \pm 0,001$	$0,021^b \pm 0,001$
Região filamentosa total (%)	-	$32,81 \pm 0,71$
Resistência mecânica (MPa)	$51,95^a \pm 0,57$	$58,70^b \pm 0,64$
Permeabilidade à água (L/h.m <sup>2</sup> .kPa)	$7,15^a \pm 0,42$	$6,20^a \pm 0,01$
Coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> )	0,995	0,992

\*Letras diferentes em uma mesma linha indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras ( $p \leq 0,05$ ).

Estes resultados mostram que é possível a reutilização da alumina através da queima dos compostos orgânicos e aditivos presentes nas fibras precursoras que, durante o processo de extrusão, não formaram a geometria fibra oca. Porém, os parâmetros de produção da fibra produzida com a massa de alumina reutilizada (Fibra C) devem ser ajustados para que esta fibra possa reproduzir a estrutura verificada nas fibras produzidas com alumina precursora (Fibra A) da alumina reutilizada.

#### 4.5. Fibras ocas produzidas utilizando dolomita como material cerâmico

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização da dolomita e com a produção e caracterização de membranas cerâmicas do tipo fibras ocas utilizando dolomita como material cerâmico.



#### 4.5.1. Caracterização da dolomita

Nas Figuras 22 e 23 são apresentados a imagem do MEV e a distribuição do tamanho de partículas do pó de dolomita utilizado nesta pesquisa, respectivamente.

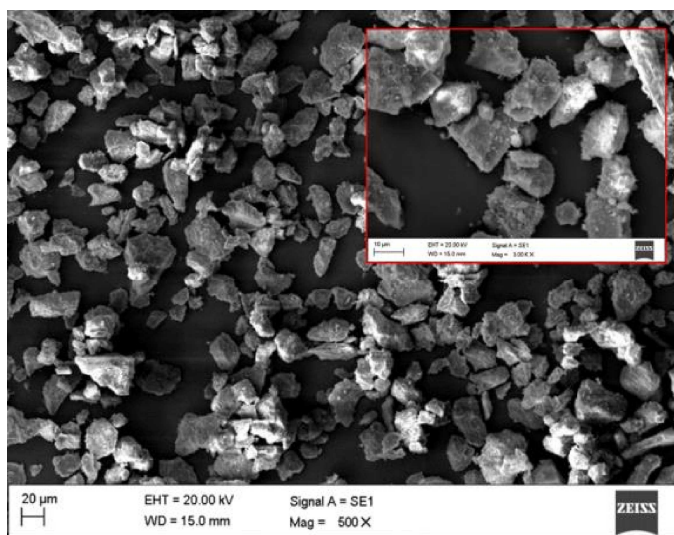


Figura 22 - MEV do pó de dolomita natural.

A Figura 22 mostra que o pó de dolomita apresenta partículas com formas e tamanhos irregulares, como também foi observado por GUNASEKARAN e ANBALAGAN (2007) para partículas de dolomita antes do tratamento térmico. Na imagem do MEV do pó de dolomita foi verificado que as partículas apresentaram medidas de diâmetro na faixa de 9 a 54 µm (medidas obtidas com o software Image J). Esta ampla distribuição no tamanho das partículas, verificada pelo MEV, também foi observada através da análise do tamanho de partícula a laser, conforme apresentado na Figura 23, na qual temos um  $D_{50}$  de 25,4 µm e partículas de 11,3-47,2 µm ( $D_{10}$ - $D_{90}$ ).

As membranas cerâmicas geralmente são fabricadas utilizando material de menor tamanho e que apresentem uma distribuição granulométrica mais estreita. No entanto, o uso da dolomita natural com essa faixa granulométrica atípica, na produção de membranas cerâmicas de fibras oca através do método de inversão de fases seguido de sinterização resultou em membranas com características interessantes, apresentadas a seguir.

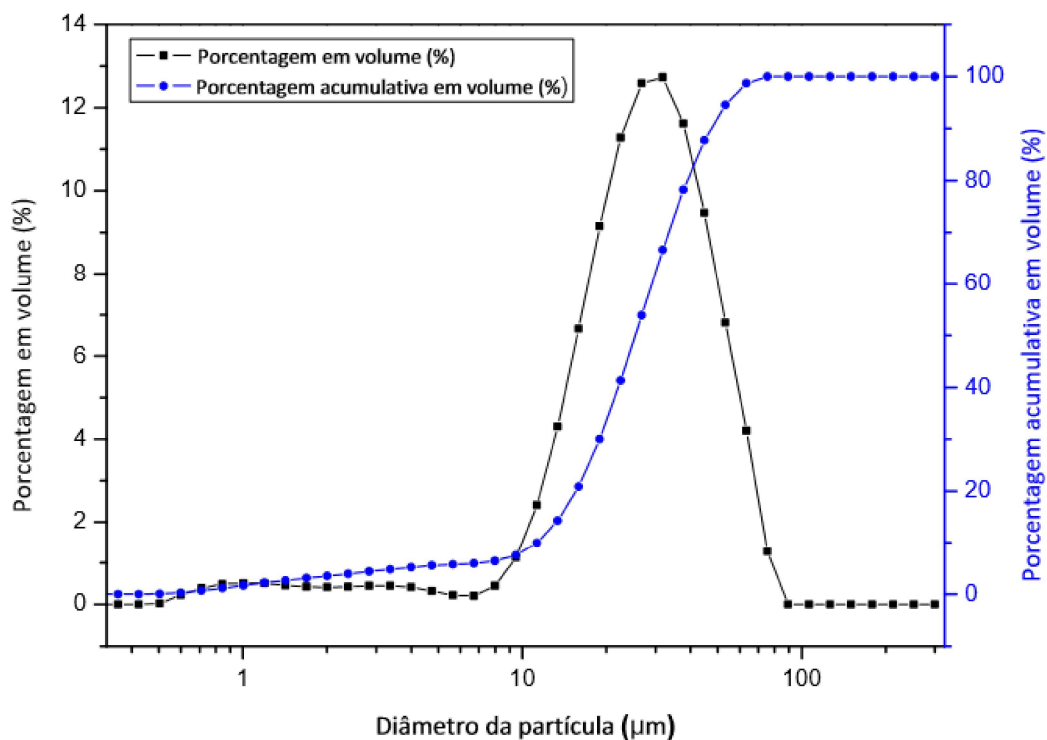


Figura 23 - Distribuição granulométrica do pó de dolomita natural.

A análise térmica do pó de dolomita foi avaliada pelas curvas de TGA-DTA, conforme apresentado na Figura 24.

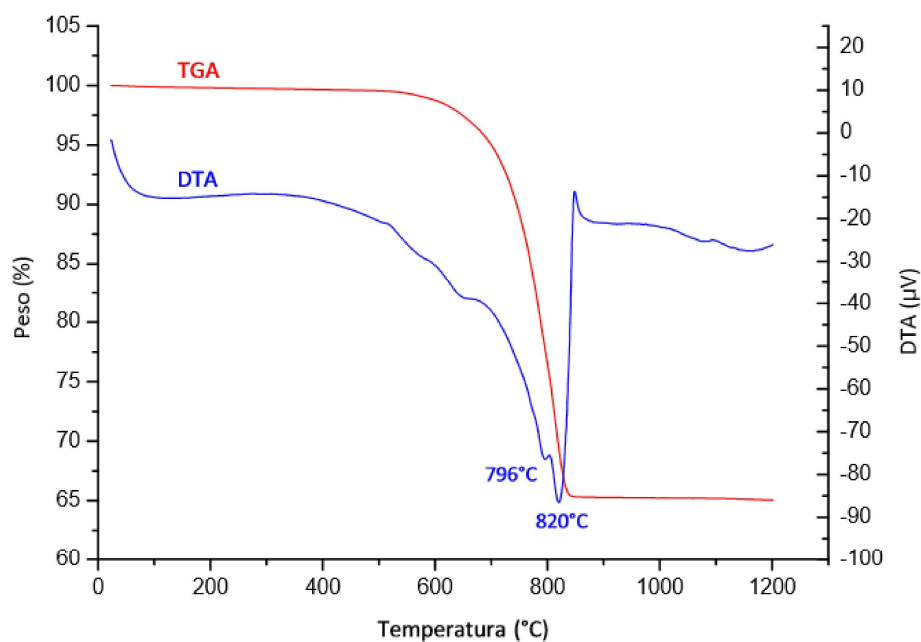


Figura 24 - Curvas de TGA e DTA do pó de dolomita.

A curva de TGA mostrou que a decomposição da dolomita ocorreu entre 550 e 850 °C, com uma perda mássica de 33,7% do total. Na curva de DTA foi verificado que esta decomposição ocorreu em duas etapas principais. A primeira decomposição ocorreu a 796 °C e pode ser atribuída a decomposição da dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) em calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), periclase ( $\text{MgO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), como pode ser observado na reação 1. Já na segunda etapa, ocorre a decomposição da calcita em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono em torno de 820 °C, como verificado da reação 2.



A mistura formada por  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  é geralmente chamada de doloma, a qual é obtida através da calcinação da dolomita acima de 900 °C. Nenhuma outra transformação foi observada com o aumento da temperatura até 1200 °C. O comportamento térmico do material dolomítico utilizado neste estudo é consistente com os resultados relatados por LINGLIND e MIN (2004); XIE et al. (2016) e SAMTANI et al. (2002).

A perda mássica observada pelo material de dolomita pode representar uma preocupação na preparação das fibras ocas, visto que estas podem, com o aumento da temperatura, apresentar uma diminuição na sua espessura. Por outro lado, a liberação do gás  $\text{CO}_2$  durante o tratamento térmico pode atuar como um agente na formação de poros (LIU et al., 2016; ZHOU et al., 2010).

A composição química da dolomita dada em porcentagem de peso a base de óxidos, obtida através da análise de FRX, está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química em porcentagem de peso da dolomita, à base de óxidos.

CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	LOI
34,73	22,45	16,60	1,62	1,40	0,23	0,15	0,14	0,09	0,07	32,6

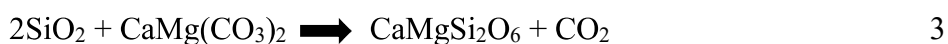
Conforme apresentado na Tabela 6, a dolomita é principalmente constituída por óxidos a base de cálcio e magnésio, que está de acordo com a composição teórica (33,43% em peso para o  $\text{CaO}$ , 21,74% em peso para o  $\text{MgO}$ ). No entanto, a dolomita utilizada neste trabalho

apresentou maior índice de impurezas, como SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando comparada a composição de materiais de dolomita relatados em ZHOU et al. (2010) e, GUNASEKARAN e ANBALAGAN (2007). Essas impurezas provavelmente estão relacionadas com a origem sedimentar da rocha utilizada na extração da dolomita. O valor elevado de LOI (perda por ignição) do material dolomita de 32,6% em peso, está de acordo com outros estudos publicados e está relacionado à decomposição de dolomita em carbonato (LIU et al., 2016).

Na Figura 25 estão representados os espectros de DRX da dolomita bruta utilizada, bem como após a sinterização a diferentes temperaturas. Durante as formações sedimentares naturais, a dolomita e a calcita estão tipicamente associadas GUNASEKARAN e ANBALAGAN (2007), como observado no espectro do DRX da matéria prima (Fig. 25 (a)), na qual a dolomita (romboédrica, PDF# 36-426) e calcita (romboédrica, PDF# 86-2334) foram observadas.

Os espectros do DRX da dolomita sinterizada a temperaturas superiores a 1000°C mostraram a presença de novos minerais, conforme apresentado na Figura 25 (b). A periclase (MgO, cúbica, PDF# 43-1022) foi detectada em todas as temperaturas avaliadas, que foi obtida através da primeira etapa de decomposição da dolomita, como verificado na reação 1.

Além disso, a 1000 °C foram também detectadas três fases metaestáveis: diopsida (CaMgSiO<sub>6</sub>, monoclinica, PDF# 19-239), fosterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ortorrômbica, PDF# 7-74) e portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>, hexagonal, PDF# 1-1079). GUNASEKARAN e ANBALAGAN (2007) também verificaram a ocorrência de portlandite quando a dolomita foi submetida a altas temperaturas. Já a diospide foi formada a partir da reação entre a dolomita e a sílica (reação 3), enquanto a fosterite originou-se da reação entre diospide e periclase com a formação de óxido de cálcio (reação 4). Estas reações também foram relatadas por TRINDADE et al. (2009) para transformações de dolomita após sinterização a diferentes temperaturas.



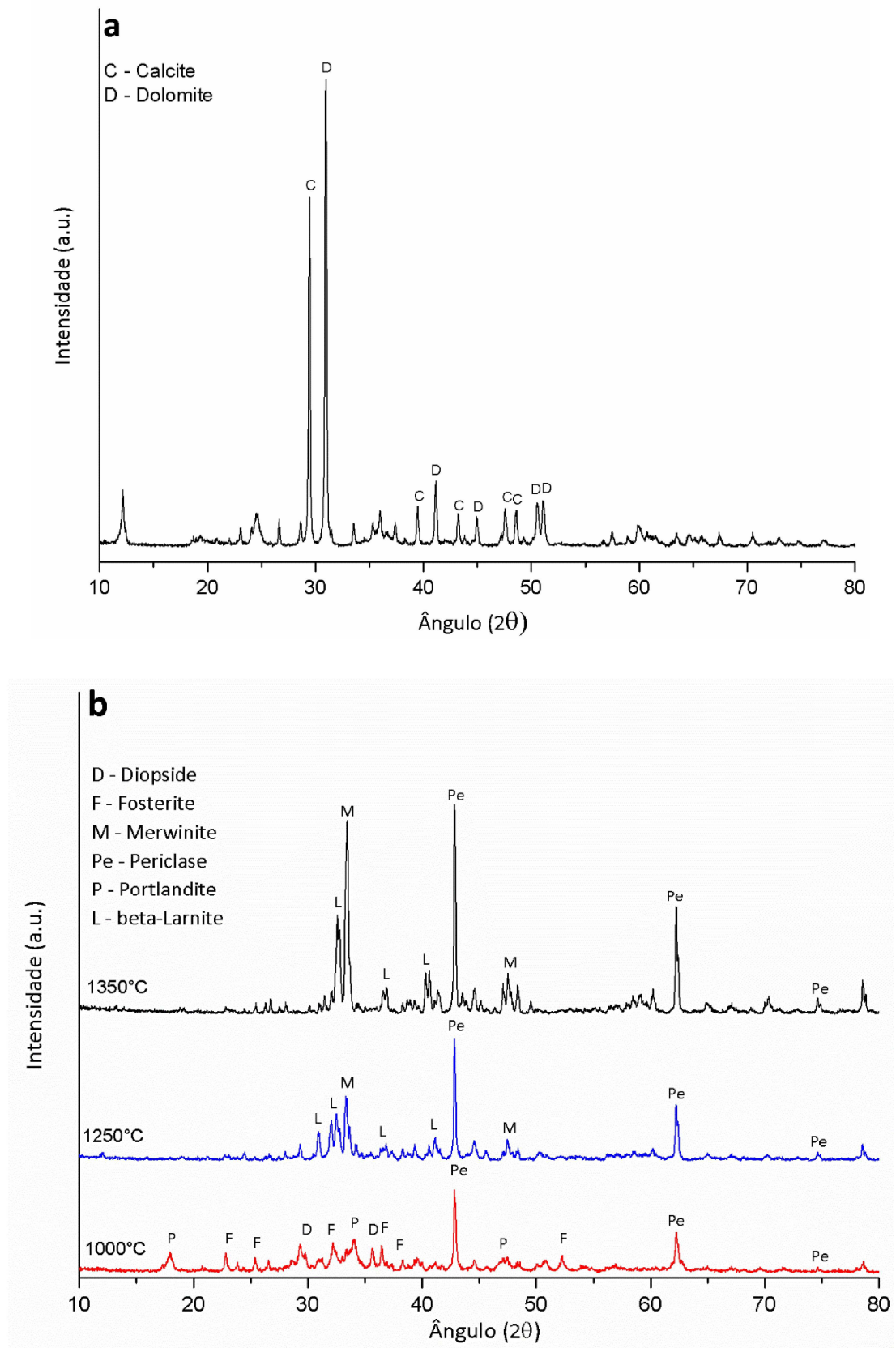
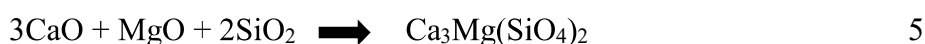


Figura 25 - Espectro de DRX do (a) pó de dolomita e (b) pó de dolomita sinterizado a diferentes temperaturas.

Nas temperaturas de 1250 e 1350°C, foram observadas apenas as fases de periclase, merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , monoclinico, PDF# 74-382) e larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , monoclinico, PDF# 83-461). Ambas as novas fases (merwinite e larnite) ocorreram a partir de reações com sílica, bem como com diopside e fosterite. A formação da merwinite ocorreu a partir da reação entre óxidos de cálcio e magnésio com sílica (reação 5), enquanto que a larnite foi formada pela reação óxido de cálcio com sílica (reação 6) (TRINDADE et al. (2009) e NEUVONEN (1952). Os picos referentes a periclase, merwinite e larnite foram aumentados devido ao progresso das reações relacionadas.



#### 4.5.2. Caracterização das fibras ocas produzidas com dolomita

A Figura 26 apresenta as imagens do MEV das secções transversais e das superfícies externas das fibras ocas produzidas a partir de dolomita como material cerâmico e sinterizadas a diferentes temperaturas. Em membranas cerâmicas, o método de inversão de fase é principalmente aplicado para a obtenção de estruturas assimétricas, nas quais uma camada esponjosa é formada para contribuir na seletividade da membrana e na resistência mecânica, enquanto os filamentos são formados ao longo da espessura da membrana. Estes filamentos são produzidos devido à troca solvente/não-solvente que leva à precipitação da fase polimérica (KINGSBURY e LI, 2009).

A Figura 26 (a) mostra a morfologia da fibra de dolomita sem sinterização, na qual ocorreu a precipitação da fase polimérica, mas o polímero solidificado preencheu os interstícios entre cada partícula de pó de dolomita, uma vez que o tamanho da partícula que compõe o pó foi relativamente alto ( $> 10 \mu\text{m}$ ). Durante a fabricação da fibra oca, foi possível visualizar um fluxo de solvente da fibra para o banho assim que o precursor da fibra entrou em contato com o banho de água. No entanto, mesmo que a troca de solvente/não-solvente tenha ocorrido, não houve formação da estrutura filamentosa. Dois fatores podem ter contribuído para a não formação da

estrutura assimétrica: a distribuição do tamanho das partículas do material cerâmico usado e, consequentemente, a viscosidade da suspensão cerâmica formada.

Os filamentos são formados devido as instabilidades interfaciais que ocorrer quando a suspensão cerâmica está em contato com o não-solvente. Essas instabilidades interfaciais estão relacionadas a gradientes, tais como, gradientes de tensão interfacial (instabilidade de Marangoni), gradientes de viscosidade (indução viscosa) e gradientes de densidade (Instabilidade de Rayleigh-Taylor (IRT)) (LEE et al., 2015). A viscosidade da suspensão cerâmica é uma questão fundamental para promover esses gradientes, embora a característica não-newtoniana da suspensão cerâmica torne as medidas de viscosidade uma tarefa árdua (LEE et al., 2015; KINGSBURY et al. 2010).

Através da experiência na preparação de suspensões cerâmicas com pó de alumina de 1  $\mu\text{m}$ , é possível dizer que, devido ao alto tamanho de partículas do pó de dolomita utilizado, a suspensão de dolomita preparada não apresentou valor de viscosidade adequado. Esta baixa viscosidade relativa provavelmente não promoveu os gradientes necessários para formação dos filamentos em toda membrana. Assim, o tamanho das partículas do material de dolomita usado pode ter sido o principal fator para inibir as formações dos filamentos. Geralmente, o material cerâmico utilizado no preparo de membranas assimétricas apresenta tamanhos de partículas menores que 1  $\mu\text{m}$ , enquanto o pó de dolomita usado apresentou tamanhos de partículas superiores a 10  $\mu\text{m}$ , sendo assim, recomenda-se a moagem do material para tamanhos menores que 1  $\mu\text{m}$ . Contudo, deve-se considerar que este processo deverá aumentar substancialmente o custo da membrana.

De fato, o precursor da fibra oca formado apresenta características de uma membrana orgânica/inorgânica composta, com uma fina camada de polímero no lado externo da fibra e com polímero coagulado ao longo da espessura da fibra (Fig. 26 (a)). Esta membrana composta provavelmente apresentará características positivas relacionadas à seletividade da membrana, com aplicações potenciais para separação de líquidos a baixas temperaturas.



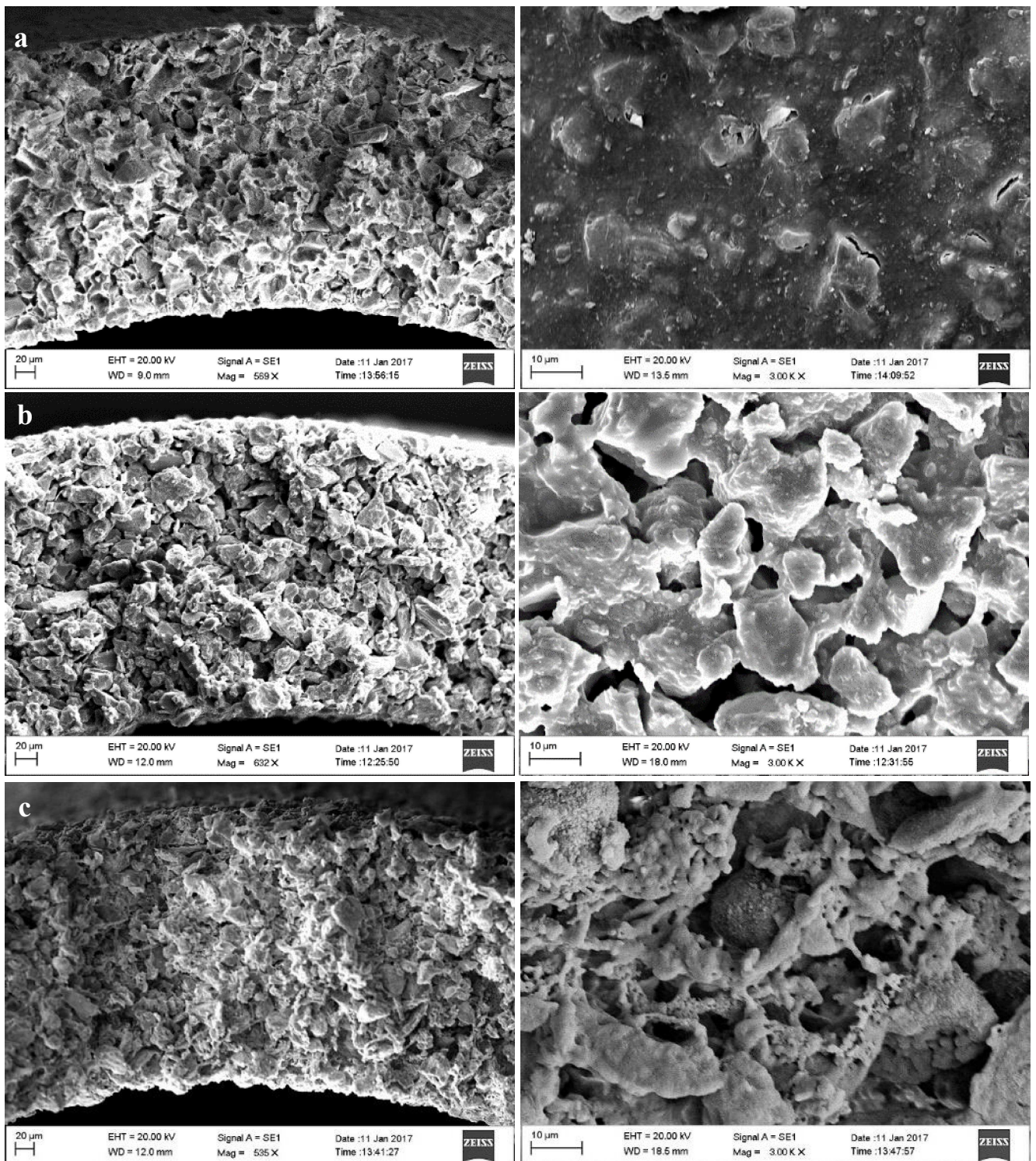


Figura 26 - Imagens do MEV da secção transversal das fibras de dolomita sinterizadas à diferentes temperaturas: (a) sem sinterização (precursor da fibra), (b) 400°C, (c) 1250°C e (d) 1350°C.



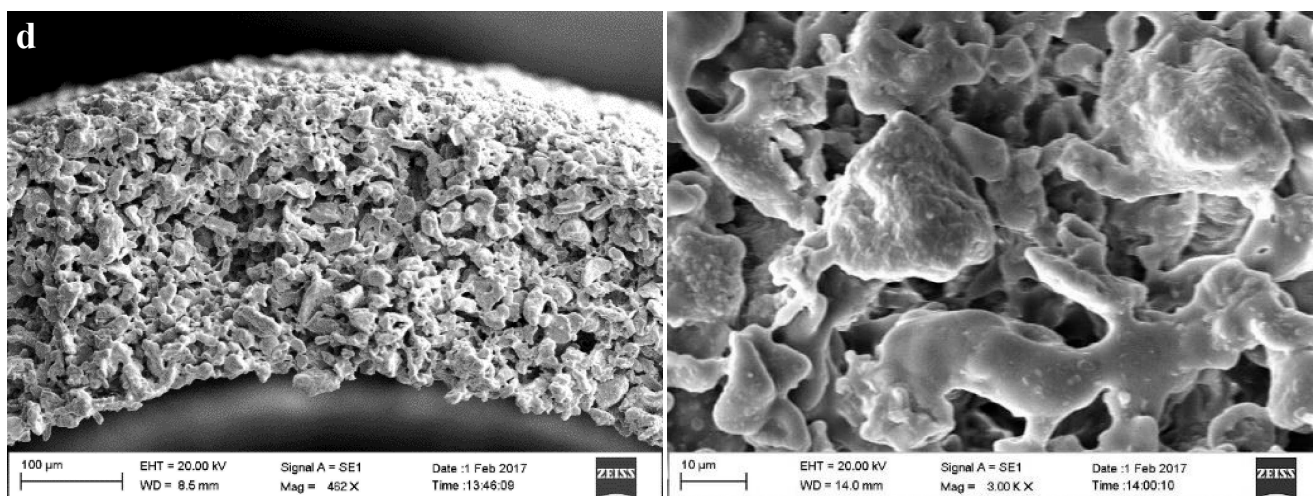


Figura 26 – Imagens do MEV da seção transversal das fibras de dolomite sinterizadas a diferentes temperaturas: (a) sem sinterização (precursor da fibra), (b) 400°C, (c) 1250°C e (d) 1350°C. (Continuação)

Quando a fibra precursora foi sinterizada a 400°C (Fig. 26 (b)), a transição de fase sólido-líquido ocorreu assim que o ponto de fusão da polietersulfona foi atingido. Conforme apresentado na Fig. 26 (b), as partículas sólidas do pó de dolomita estão cercadas pelo polímero derretido.

Incrementos na temperatura de sinterização até 1000°C não alteraram os aspectos morfológicos da fibra. A decomposição da dolomita ocorre a partir de 900 °C, em que uma mistura de óxidos de cálcio e magnésio é formada com a liberação de CO<sub>2</sub> (XIE et al., 2016). A fibra sinterizada a 1250°C (Fig. 26 (c)) apresentou uma estrutura com maior porosidade do que a fibra precursora (Fig. 26 (a)) e a fibra sinterizada a 400°C (Fig. 26 (b)) devido a essa liberação de gás. Após a sinterização da fibra a 1250°C, a fase polimérica já havia sido completamente eliminada e uma única fase cerâmica é apresentada. O aumento da temperatura de sinterização de 1250 para 1350°C produziu uma estrutura mais densa, conforme apresentado na Fig. 26 (d), uma vez que o tamanho dos poros diminuíram como consequência do mecanismo de sinterização em fase líquida (FALAMAKI et al., 2004).

O aumento nas temperaturas de sinterização também alterou o aspecto físico das membranas cerâmicas de fibras ocas de dolomita. A espessura da Fibra D precursora apresentou um valor de  $0,037 \pm 0,002$  cm, e na Fibra D sinterizada a 1350 °C este valor diminuiu para

0,026±0,001 cm, sendo estes valores diferentes entre si, de acordo com o teste de Tukey. Essa diminuição foi provavelmente associada à perda de massa observada na curva de TGA do material dolomítico em torno de 900°C (Fig. 24). HUBADILLAH et al. (2017) também observaram uma diminuição na espessura da fibra oca com o aumento da temperatura de sinterização para fibras produzidas a partir do caulim.

De acordo com os resultados de EDS (Figura 27 e Tabela 7), todas as fibras analisadas apresentaram quantidades consideráveis de cálcio e magnésio, além de vestígios de alumina, ferro e sílica, que estão de acordo com os resultados da análise de FRX apresentado na Tabela 6. A análise com EDS confirmou a presença do polímero coagulado na fibra precursora e na fibra de dolomita sinterizada a 400°C, visto que foi detectado enxofre nestas amostras, sendo este, um dos compostos presentes na composição da polietersulfona. As medidas das concentrações de enxofre foram de 1,98 e 0,61% (em peso) na fibra precursora e na fibra sinterizada a 400°C, respectivamente. A presença de enxofre não foi detectada nas fibras sinterizadas a 1250 e 1350°C, uma vez que o polímero foi completamente eliminado a estas altas temperaturas. As imagens de EDS são apresentadas no Apêndice A.

É possível comparar as estruturas das fibras produzidas com pó de dolomita (Fibra D) com as fibras ocas produzidas com alumina (Fibra B), através da Figura 27, com relação a estrutura assimétrica formada pela distribuição de poros ao longo da estrutura das membranas. Nesta comparação, observou-se que as partículas menores da alumina permitiram a formação de uma membrana assimétrica com filamentos porosos variando de 5 a 10 µm (observados nas imagens do MEV) e ocupando 63,53±2,59% da espessura da fibra além da camada esponjosa densa, enquanto a membrana de fibra oca de dolomita apresentou uma distribuição de poros simétrica. Além disso, para o material de alumina puro, nenhuma transição de fase está associada ao aumento da temperatura de sinterização, enquanto várias modificações foram observadas para o material de dolomita, incluindo a liberação de gás a partir de 900°C e o mecanismo de sinterização em fase líquida a partir de 1300°C.

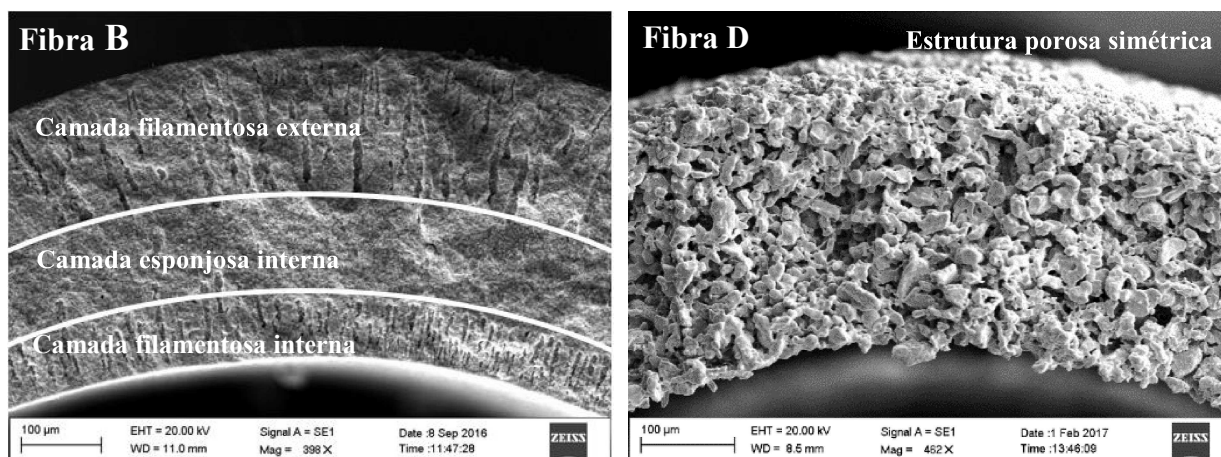


Figura 27- Comparação das estruturas verificadas entre as Fibras B e D, sinterizadas a 1350°C.

Tabela 7- EDS das porcentagens (%) dos elementos presentes nas fibras a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Ca	Mg	Si	S	Fe	Al	C	O
<b>Precursora</b>	10,99	7,19	4,60	1,98	0,44	-	30,16	44,63
<b>400°C</b>	6,14	7,21	4,03	0,61	0,13	3,48	26,43	51,97
<b>1250°C</b>	14,81	18,49	6,60	-	0,58	0,82	4,65	48,92
<b>1350°C</b>	16,17	18,57	6,79	-	0,99	1,07	3,50	44,09

A Tabela 8 apresenta os dados de resistência mecânica e de permeabilidade à água das fibras produzidas, além da comparação com os valores indicados na literatura para membranas produzidas a partir de diferentes materiais. A resistência mecânica das fibras ocas de dolomita diminuiu quando a temperatura de sinterização aumentou de 400 para 1250°C, provavelmente devido as transições de fase do material de dolomita que leva à liberação de gás e formação de uma estrutura macroporosa. Neste ponto, é importante considerar que o controle da atmosfera durante o processo de sinterização pode afetar a estrutura das fibras ocas de dolomita. RAT'KO et al. (2011) mostraram que a resistência mecânica dos grãos da dolomita é maior se o processo de aquecimento for realizado no ar que no argônio. Outras investigações são sugeridas para verificar se a resistência mecânica das fibras ocas de dolomita produzidas pode ser aumentada através da adição de um fluxo de gás durante o processo de sinterização. A permeabilidade à água da fibra oca sinterizada a 1250°C não foi medida devido à alta fragilidade desta membrana.

Os valores de resistência mecânica das fibras de dolomita sinterizadas a 400, 1250 e 1350°C apresentaram diferença estatística de acordo com o teste de Tukey, sendo a resistência mecânica da fibra obtida a 1350 °C, maior do que as resistências verificadas nas fibras sinterizadas às outras temperaturas. Este aumento na resistência mecânica pode estar associado ao mecanismo de sinterização da fase líquida do material a 1350°C, conforme observado nas imagens do MEV (Fig. 26 (d)). No entanto, mesmo que a resistência mecânica da fibra oca de dolomita sinterizada a 1350°C tenha sido ligeiramente maior do que a resistência mecânica da fibra oca de dolomita sinterizada a 400°C, a permeabilidade à água da fibra sinterizada a 1350°C foi 26 vezes maior do que a permeabilidade à água da fibra oca de dolomita, a 400°C. Assim, o aumento da temperatura de sinterização colaborou com o aumento da resistência mecânica da fibra e resultou em uma membrana com alta permeabilidade.

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostraram que a fibra oca de alumina produzida apresentou maior resistência mecânica, porém uma menor permeabilidade à água em comparação com as fibras ocas de dolomita. O uso de um pó de alumina com partículas de 1 µm produziu uma camada esponjosa densa que atuou como uma barreira seletiva promovendo uma resistência mecânica adequada à fibra oca de alumina. LEE et al. (2016) produziram membranas de fibra oca de alumina assimétricas com uma resistência mecânica similar, porém com maior permeabilidade à água, provavelmente devido a maior concentração de filamentos formados na fibra em consequência da utilização de um solvente como coagulante interno. De fato, várias estruturas assimétricas podem ser alcançadas, variando os parâmetros de extrusão, e estas diferentes estruturas podem ser sugeridas para diferentes aplicações.

As dissoluções de dolomita e doloma na água podem ser uma preocupação na aplicação das fibras produzidas em tratamentos de soluções aquosas. A Figura 28 apresenta as concentrações de cálcio e magnésio na água após um tempo de contato com as fibras ocas produzidas e sinterizadas a 400, 1250 e 1350 °C (denominadas Fibra D-400, Fibra D-1250 e Fibra D-1350, respectivamente). Os valores das resistências das fibras após este tempo em contato com a água são apresentados na Figura 29.

Tabela 8–Caracterização das membranas cerâmicas de fibras oca de dolomita comparada com diferentes valores obtidos na literatura, quanto a temperatura de sinterização (°C), resistência mecânica (MPa) e permeabilidade à água (L/hm<sup>2</sup>kPa).

Referência	Material	Geometria	Temp. (°C)	Resistência (MPa)	Perm. à água (L/hm <sup>2</sup> kPa)
Este trabalho	Dolomita	Fibra oca	400	4,22 <sup>A</sup> ±0,23	84,7
Este trabalho	Dolomita	Fibra oca	1250	2,15 <sup>B</sup> ±0,38	-
Este trabalho	Dolomita	Fibra oca	1350	5,55 <sup>C</sup> ±0,78	2219,0
Este trabalho	Alumina	Fibra oca	1350	29,71±3,27	14,72±0,81
LI et al. (2015)	Attapulgate	Fibra oca	750	3	85,0
BOUZERARA et al. (2009)	Caolim	Tubo finito	1000	4	1,40
VINOTH KUMAR et al.(2015)	Argila	Tubo finito	950	12	2,13
KOURAS et al. (2017)	Quartz e calcite	Tubo finito	1375	18	340
HUBADILLAH et al. (2017)	Caolim	Fibra oca	1300	16	0,535
LI et al. (2016)	Bauxita	Fibra oca	1200	25	-
LEE et al. (2016)	Alumina	Fibra oca	1450	31	2500

\*Letras diferentes em uma mesma coluna, nas resistências verificadas neste trabalho para as fibras de dolomite, indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras (p≤0,05).

Os resultados apresentados na Figura 28 mostram que houve uma dissolução considerável de Ca<sup>2+</sup> na água das fibras ocas de dolomita sinterizadas a 1350 e 1250°C (de 0,72 (água pura) para 2,714 e 2,905 ppm para as fibras sinterizadas a 1350 e 1250°C, respectivamente). A dissolução de Ca<sup>2+</sup> oriundo da fibra sinterizada a 1250°C foi consideravelmente maior do que a dissolução oriunda da fibra sinterizada a 1350°C, provavelmente devido ao mecanismo de sinterização líquida ocorrido a 1350°C. No entanto, a dissolução de Ca<sup>2+</sup> da fibra a 400°C não foi significativa (de 0,72 para 1,384 ppm), o que confirma que o doloma apresenta maior solubilidade em água do que a dolomita. A dissolução de Mg<sup>2+</sup> foi consideravelmente menor do que a dissolução de Ca<sup>2+</sup>, aumentando de 0,010 (água pura) para 0,056, 0,032 e 0,470 para as fibras sinterizadas a 1350, 1250 e 400°C, respectivamente. A razão da concentração em massa de Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> na solução de água oriunda da fibra sinterizada a 400°C foi de 2,94, o que está consistente com a razão Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> em massa da dolomita sólida, 1,10. No entanto, para as

fibras sinterizadas a 1250 e 1350°C, a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução foi 48 e 97 vezes maior do que a concentração de  $\text{Mg}^{2+}$ , respectivamente. Esta dissolução não estequiométrica provavelmente é derivada da superfície de lixiviação não estequiométrica em doloma.

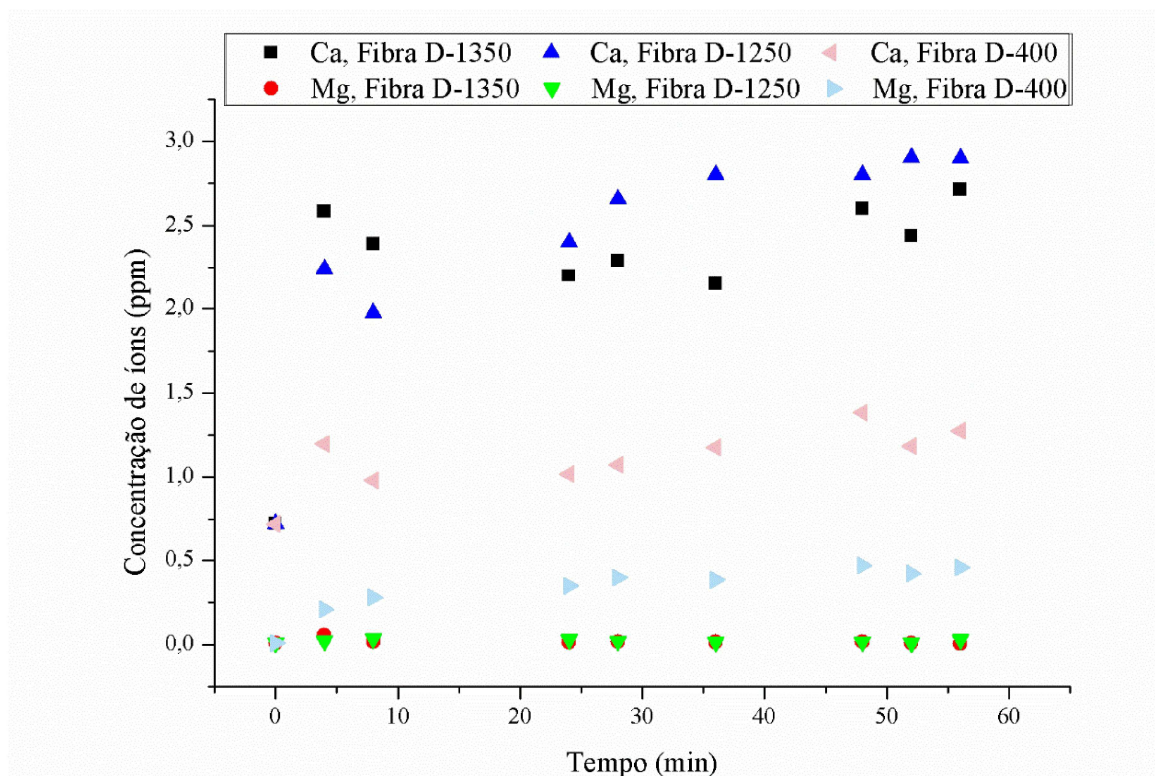


Figura 28 - Concentrações de íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e de íons ( $\text{Mg}^{2+}$ ) na água em contato com a fibra no decorrer do tempo.

A dissolução dos cátions de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  ocorreram nas primeiras 4 h de contato entre as fibras e a água pura, e após este tempo, as concentrações dos cátions permaneceram constantes para um tempo de contato de até 56h. Embora tenha sido observada uma dissolução do material em água, essa dissolução não foram suficientes para diminuir os valores de resistência mecânica das fibras, conforme apresentado na Figura 29. As médias das resistências mecânicas das fibras sinterizadas a 400, 1250 e 1350 °C de acordo com o tempo em contato com a água foram de  $4,82 \pm 0,33$ ;  $2,43 \pm 0,20$  e  $5,25 \pm 0,22$  MPa, respectivamente. Essas médias mostram que, de fato, a perda de massa das fibras não foi suficiente para reduzir suas resistências mecânicas.



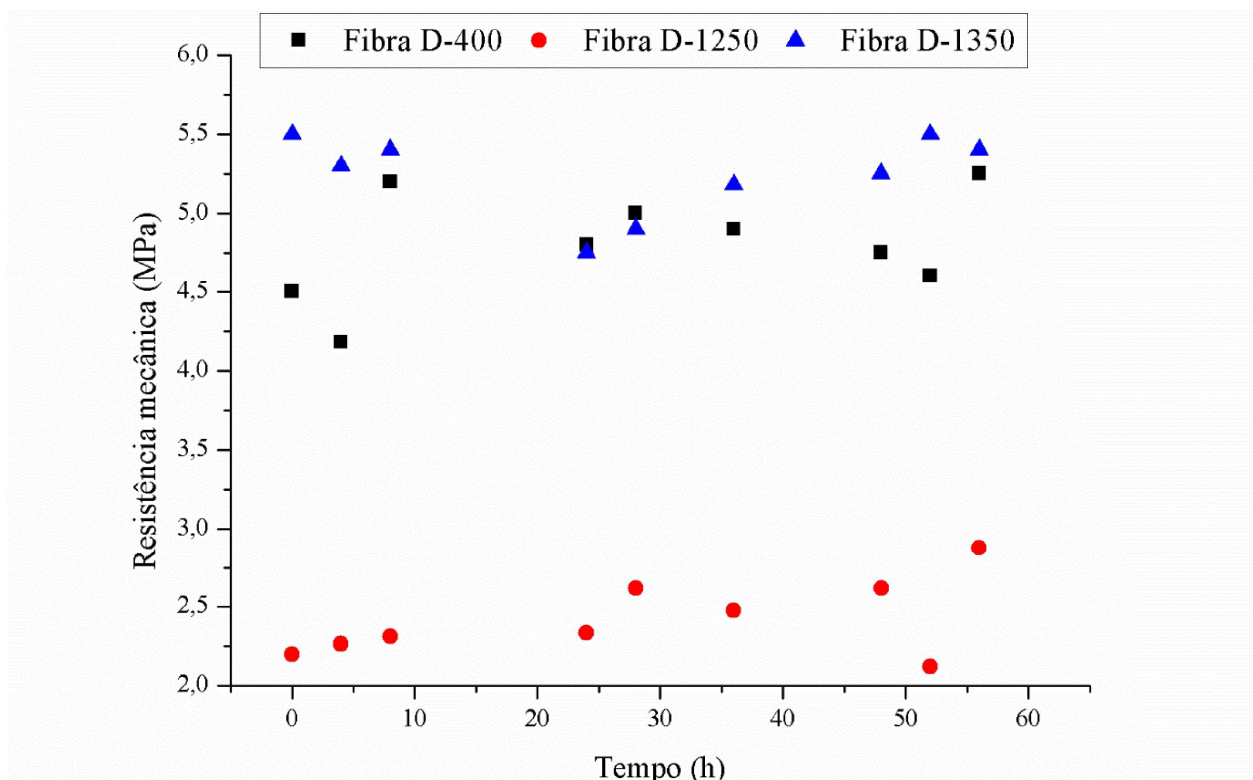


Figura 29 - Valores das resistências das Fibras D sinterizadas a 400, 1250 e 1350 °C após o contato com água, no decorrer do tempo.

As massas das fibras, de acordo com o tempo de contato com a água, foi aproximadamente constante, conforme apresentado na Figura 30. Considerando as concentrações máximas dos íons ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) medidas na água, as perdas de massa das fibras sinterizadas a 400, 1250 e 1350°C foram de 0,005%; 0,014% e 0,014%, respectivamente. Resumidamente, as dissoluções de íons da fibra sinterizada a 400°C não foram significativas, de modo que a aplicação desta fibra para tratamento de soluções aquosas pode não ser uma preocupação. No entanto, as aplicações das fibras sinterizadas a 1250 e 1350°C não são recomendadas para o tratamento de soluções aquosas devido à reação de doloma com água, produzindo hidróxidos metálicos solúveis.

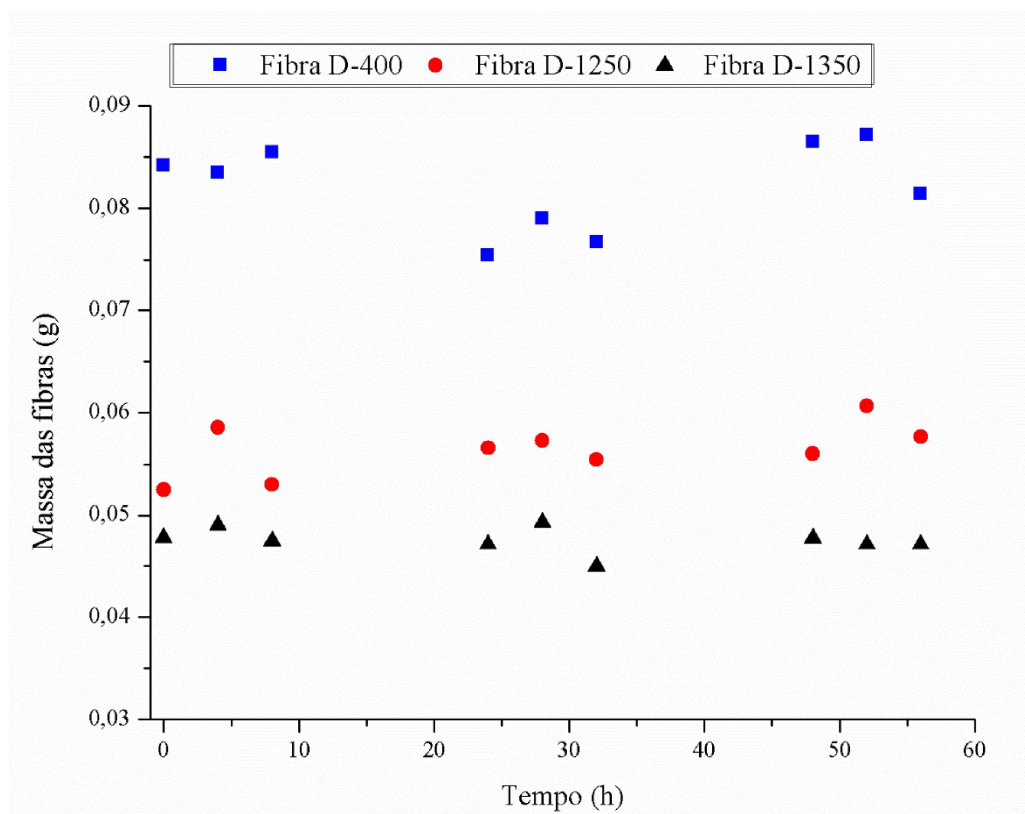


Figura 30 - Massas das Fibras D sinterizadas a 400, 1250 e 1350 °C após o contato com água, no decorrer do tempo.

Com base nas características observadas das fibras ocas produzidas, são sugeridas diferentes aplicações gerais. A fibra oca de dolomita sinterizada a 400°C apresentou tamanho médio de poro de, aproximadamente, 4  $\mu\text{m}$  e uma permeabilidade a água relativamente baixa. Assim, esta membrana é sugerida para fins de clarificação de líquidos com alto teor de sólidos, como em processos de microfiltração. O custo desta membrana é duplamente baixo, relacionado ao custo do material e à baixa temperatura de sinterização. A fibra oca sinterizada a 1250°C não apresentou resistência mecânica suficiente para ser utilizada em processos impulsionados por pressão. No entanto, esta estrutura altamente porosa pode ser utilizada para suportar materiais funcionais e na sequência, ser aplicada a processos de absorção, por exemplo. No entanto, a dissolução em água representa uma preocupação em utilizar a fibra sinterizada a 1250°C para tratar soluções aquosas. A fibra sinterizada a 1350°C apresentou poros maiores não sendo sugerida sua aplicação em processos de separação, como micro/ultrafiltração. No entanto, a alta permeabilidade da fibra oca sinterizada a 1350°C sugere uma aplicação potencial desta membrana como suporte para produzir membranas compostas, em que as camadas



seletivas são depositadas na superfície da fibra oca. Desta forma, o suporte macroporoso não compromete a resistência da membrana. Devido à relativa alta dissolução de dolomita em água, a fibra sinterizada a 1350°C pode ser usada como suporte para a produção de membranas compostas para a separação de gases.

#### 4.6. Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca com dolomita e alumina

A Figura 31 apresenta as imagens do MEV das estruturas da membrana e da superfície externa da Fibra D-75, produzida com um material cerâmico composto por 75% de dolomita e 25% de alumina; sem tratamento térmico (precursor) e sinterizadas nas temperaturas: 400 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1250 °C e 1350 °C.

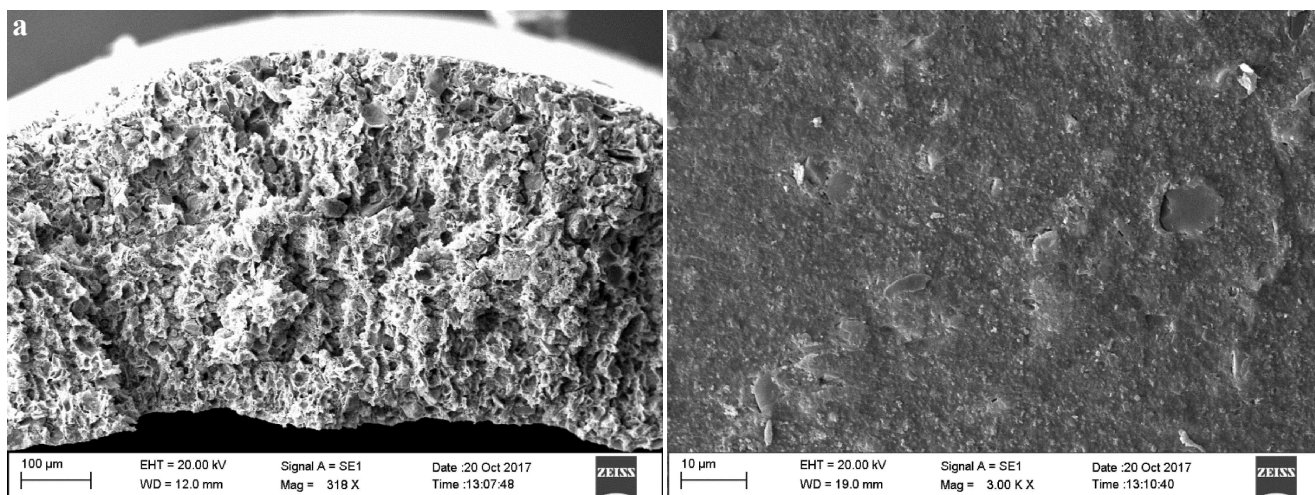


Figura 31 - Imagens do MEV das morfologias da membrana e da superfície externa da Fibra D- 75 obtidas com o tratamento térmico: (a) sem sinterização, (b) 400°C, (c) 1100°C, (d) 1250°C e (e) 1350 °C.



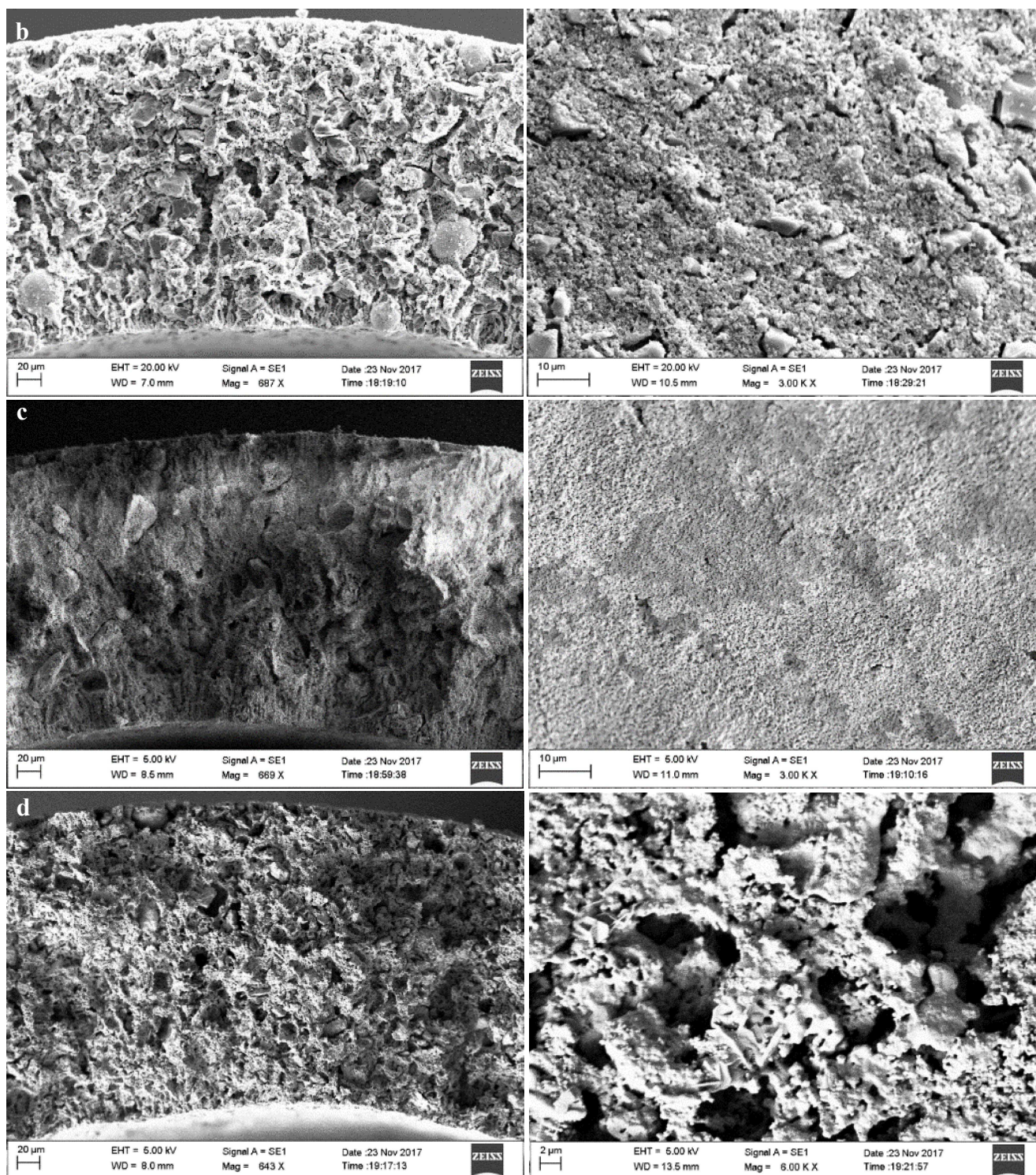


Figura 31 – Imagens do MEV das morfologias da membrana e da superfície externa da Fibr D-75 obtidas com o tratamento térmico: (a) sem sinterização, (b) 400 °C, (c) 1100 °C, (d) 1250 °C e (e) 1350 °C. (Continuação)



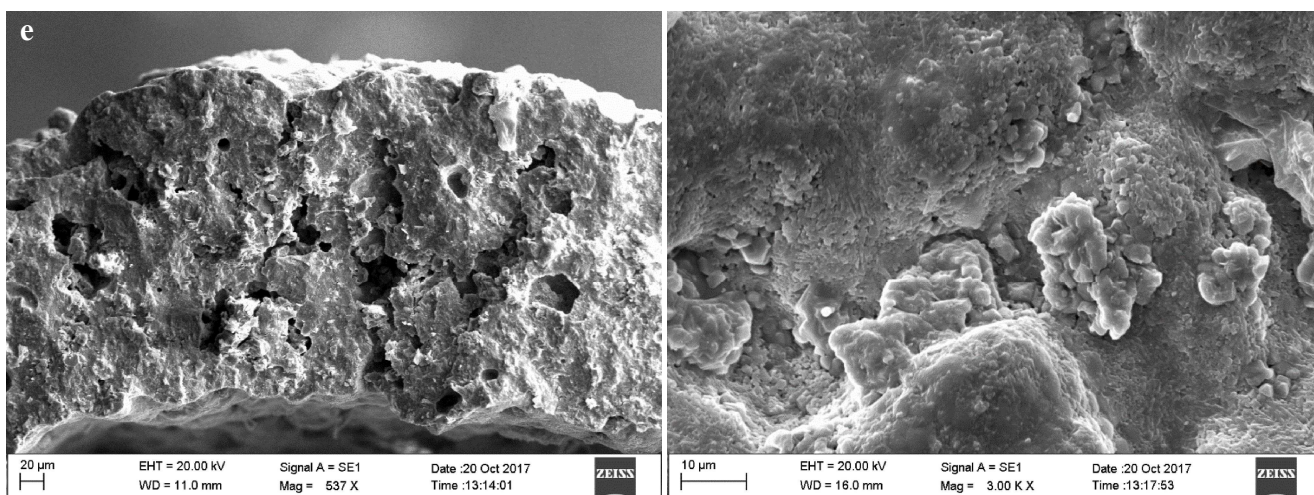


Figura 31 – Imagens do MEV das morfologias da membrana e da superfície externa da Fibra D-75 obtidas com o tratamento térmico: (a) sem sinterização, (b) 400 °C, (c) 1100 °C, (d) 1250 °C e (e) 1350 °C. (Continuação)

Quando a Fibra D-75 foi submetida a uma temperatura de 400°C foi possível verificar a presença de uma superfície externa mais aberta, quando comparada a Fibra D-75 sem tratamento térmico. Como já foi mencionado, nessa temperatura inicia-se a saída do polímero presente na fibra, e assim, a medida que o polímero se desestrutura, inicia-se a formação de espaços vazios ao longo da fibra.

Além do MEV da Fibra D-75, também foi realizado o DRX desta fibra nas temperaturas de 800°C, 1000 °C, 1100°C, 1250°C e 1350°C, que estão apresentados na Figura 32. Na temperatura de 1250°C (Fig. 31 (d)) foi verificada uma estrutura altamente porosa tanto ao longo da espessura, como na superfície externa da Fibra D-75. O DRX da Fibra D-75 (Fig. 32) mostra que a maior parte da sua composição na temperatura de 1250°C é formada por aluminato de magnésio ( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ , cúbico, PDF# 75-1797), periclase, além de pequenos resquícios de larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).

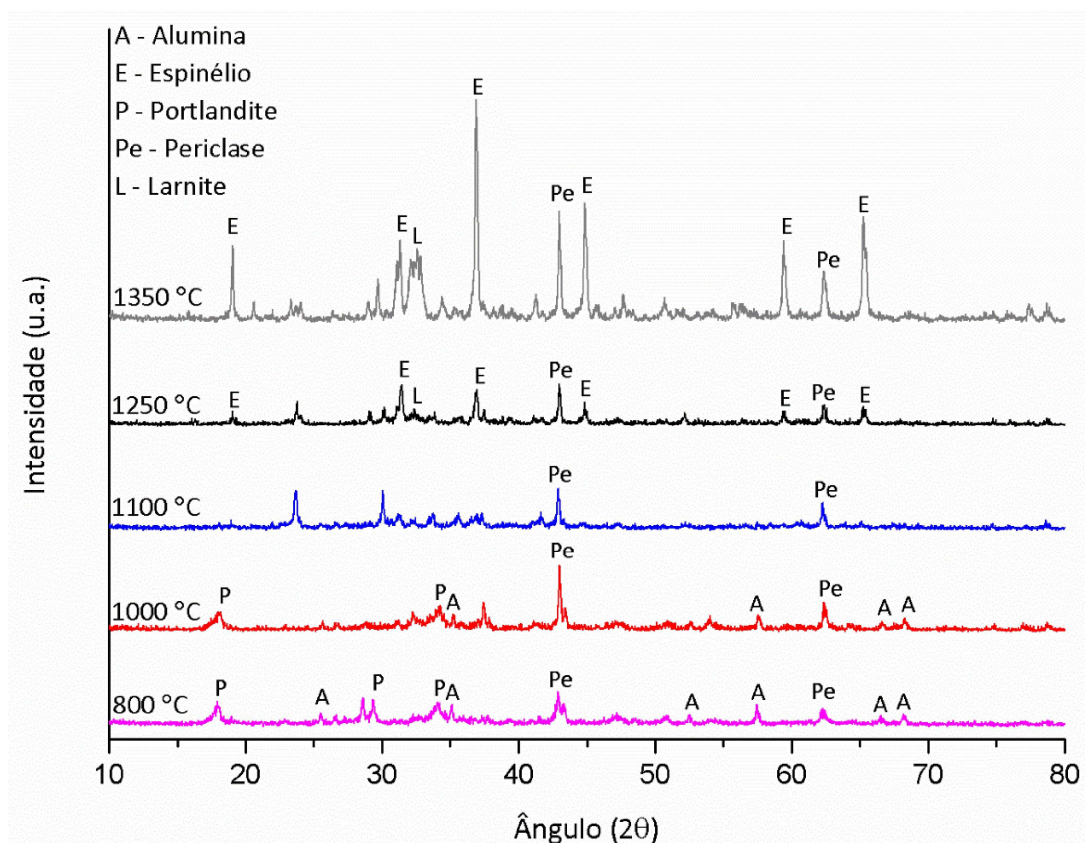
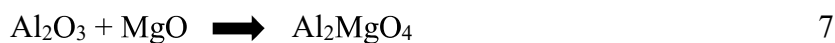


Figura 32- Análise de DRX da Fibra D-75 nas temperaturas de sinterização: 800°C, 1000°C, 1100°C, 1250°C e 1350°C.

A novidade na composição da Fibra D-75, quando comparada com a fibra de dolomita pura (Fibra D), está na presença do aluminato de magnésio, também conhecido por espinélio. Este composto é reportado na literatura como produto da reação (reação 7) entre a periclase, que foi obtida com a decomposição da dolomita, e a alumina, que foi adicionada ao pó de dolomita pura (WANG et al., 2015; HASHIMOTO et al., 2013).



O decorrer desta reação pode ser acompanhado através do DRX da Fibra D-75 (Fig.32), nas temperaturas de 800°C, 1000°C e 1100°C. A 800°C foi detectada a presença de alumina e periclase, já que esta é formada na primeira etapa de decomposição da dolomita que ocorre a partir de 796°C (Fig. 24). Já a 1000°C houve uma diminuição nos picos referentes a alumina e um incremento nos picos referentes a periclase, o que permite verificar que nesta temperatura

a reação 7 se inicia, porém, ainda não foi verificada a presença de espinélio. O incremento nos picos de periclase à 1000°C ocorreu visto que, conforme observado na Figura 25, a formação de periclase originada da dolomita pura se desenvolve a partir de 800°C e no decorrer de temperaturas maiores. Na temperatura de 1100°C não foram detectados picos de alumina e houve um decréscimo nos picos de periclase, o que deixa claro o decorrer da reação 7, e que pode ser confirmado com a presença dos picos de espinélio na temperatura subsequente de 1250 °C.

Alguns estudos já foram relatados na literatura com o objetivo de produzir espinélio devido à combinação de propriedades desejáveis deste material, tais como: alto ponto de fusão (2135 °C), alta resistência ao ataque químico, além de boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a elevadas temperaturas (HASHIMOTO et al., 2013; HECK et al., 2005; SARKAR e SAHOO, 2014). XIANG et al. (1992) prepararam espinélio a partir de magnesita natural e bauxita, variando a proporção de magnésia e alumina, e relataram que a formação de espinélio ocorreu entre 960°C e 1350°C. SARKAR e SAHOO (2014) também estudaram a produção de espinélio através da reação em estado sólido a altas temperaturas e verificaram a sua formação em torno de 1200°C. Estes estudos mostram que a faixa de temperatura para formação de espinélio na composição da Fibra D-75 está de acordo com os dados da literatura.

A estrutura da Fibra D-75 sinterizada a 1250°C (Fig.31 (d)) apresentou alta formação de poros ao longo de sua espessura e da superfície externa. Essa estrutura porosa ocorre pois, além da decomposição da dolomita promover a formação de poros pela liberação de gases. SARKAR e SAHOO (2014) e SALOMÃO et al. (2011) relataram que durante a formação do espinélio geralmente ocorre uma expansão volumétrica do material, que também atua como agente formador de poros. Esse comportamento de expansão aumenta à medida que a reação se estende.

Quando a Fibra D-75 foi submetida a uma sinterização na temperatura de 1350°C (Fig. 31(e)), foi observada a densificação das partículas ao longo da membrana e na sua superfície externa. Essa densificação pode ser justificada pela presença de uma pequena quantidade de alumina que apresenta uma granulometria menor (1 µm) que a granulometria da dolomita. LI (2007) explica que pequenas partículas introduzidas em uma embalagem de grandes partículas preenchem os espaços vazios, e que a melhoria relativa na densidade de empacotamento depende da proporção do tamanho de partículas grandes e pequenas. SCHAFER et al. (2001)

mostraram que existe uma proporção na qual é obtida a densidade e empacotamento máximo de uma mistura de partículas grandes e pequenas.

A Tabela 9 foi calculada baseado nos dados da análise realizada pelo FRX, obtidos com a dolomita pura (Tabela 6), e no grau de pureza da alumina (99,9%), para expressar de forma aproximada as proporções dos componentes do pó precursor das Fibras D-75, D-50 e D-25.

Tabela 9 – Composições (%) dos componentes presentes nos materiais cerâmicos precursores das Fibras D-75, D-50 e D-25.

<b>Fibras</b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>BaO</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>IOI</b>
<b>D-75</b>	26,05	16,84	12,45	26,22	1,05	0,17	0,11	0,11	0,07	0,05	24,45
<b>D-50</b>	17,36	11,22	8,3	50,81	0,7	0,11	0,75	0,07	0,04	0,03	16,30
<b>D-25</b>	8,68	5,61	4,15	75,41	0,35	0,06	0,04	0,04	0,02	0,02	8,15

No pó utilizado para a produção da Fibra D-75 existe uma composição de aproximadamente 26,05% de CaO (Tab. 9), oriundo da dolomita, e que, a altas temperaturas, reage com as impurezas a base de sílica (reação 6) formando larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). A presença de larnite na composição da Fibra D-75 foi verificada através da Figura 32, a partir da temperatura de 1250°C. GANESH et al. (2005) estudaram a influência da adição de CaO como um aditivo nas reações entre a periclase e a alumina para a obtenção de espinélio, e observaram que a presença de CaO, resultou em uma estrutura sólida com maior densidade e uma menor porosidade aparente. GANESH et al. (2005) explicam que a presença de CaO permanece nos contornos dos grãos formados de espinélio, restringindo o crescimento dos mesmos e assim, levando a um aumento no empacotamento dos grãos sinterizados e na densidade do material. Já BRATTON (1974) explica que devido a formação de uma fase líquida nas temperaturas de sinterização, a presença de CaO promove a densificação do espinélio. Sendo assim, a presença de CaO no material cerâmico precursor da Fibra D-75, juntamente com a presença de alumina com menor granulometria, explicam bem a estrutura mais densificada na Fibra D-75 sinterizada a 1350°C, quando esta é comparada com a Fibra D (Fig. 26(d)), originada da dolomita pura.

No DRX da Fibra D-75 foi verificada a presença de espinélio, periclase e a ausência de alumina, o que indica que a alumina presente inicialmente no pó precursor da fibra 75 não foi suficiente para reagir com toda a periclase oriunda da decomposição da dolomita. Isso é

comprovado pelas quantidades iniciais, verificadas na Tabela 9, dos compostos à base de óxidos de alumina e óxidos de magnésio, que apresentam uma razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  em composição (%) de 1,56; sendo este, um valor menor do que o necessário na estequiometria da reação, que ocorre na faixa de 2,54 (GANESH, 2011).

Além da proporção de 75% em peso de dolomita na alumina, estudada na fibra D-75, também foi avaliada a produção de membranas com uma composição cerâmica no pó precursor para a produção da Fibra D-50, de 50% de dolomita e de alumina. As morfologias e superfícies externas da Fibra D-50 a diferentes temperaturas de sinterização estão apresentadas na Figura 33, e o DRX do material presente na Fibra D-50 a diferentes temperaturas está apresentado na Figura 34.

O DRX da Fibra D-50 mostra que, à 1100°C já foi verificada a presença de espinélio e uma diminuição nos picos de periclase. A presença de espinélio na Fibra D-50, obtida a uma temperatura mais baixa (1100°C) que na Fibra D-75 (1250°C), ocorreu devido a menor quantidade de impurezas no pó cerâmico precursor da fibra, já que a quantidade de dolomita que apresenta as impurezas, foi menor. Além disso, a quantidade de alumina disponível foi maior, e como já foi citado, a alumina é o reagente necessário a produção de espinélio em maior proporção na estequiometria da reação (razão estequiométrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ : 2,54).

Na temperatura de 1250°C já foi verificada uma estrutura mais sinterizada nas imagens do MEV (Fig. 33 (c)) e a presença de apenas espinélio e alumina (Fig. 34), não sendo detectados picos de periclase. Estes picos de espinélio cresceram na Fibra D-50 de 1250°C para 1350°C (Fig. 34 (d)) e os picos referentes a alumina diminuíram consideravelmente. Além disso, foi verificada uma alta formação de poros na sua estrutura ao longo da espessura e da superfície externa da Fibra D-50. Esse excesso de alumina na Fibra D-50 a 1350°C é resultado da proporção de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  no seu pó precursor (Tabela 9) que apresentou um valor de 4,53; sendo este, maior que o necessário na estequiometria da reação (2,54).



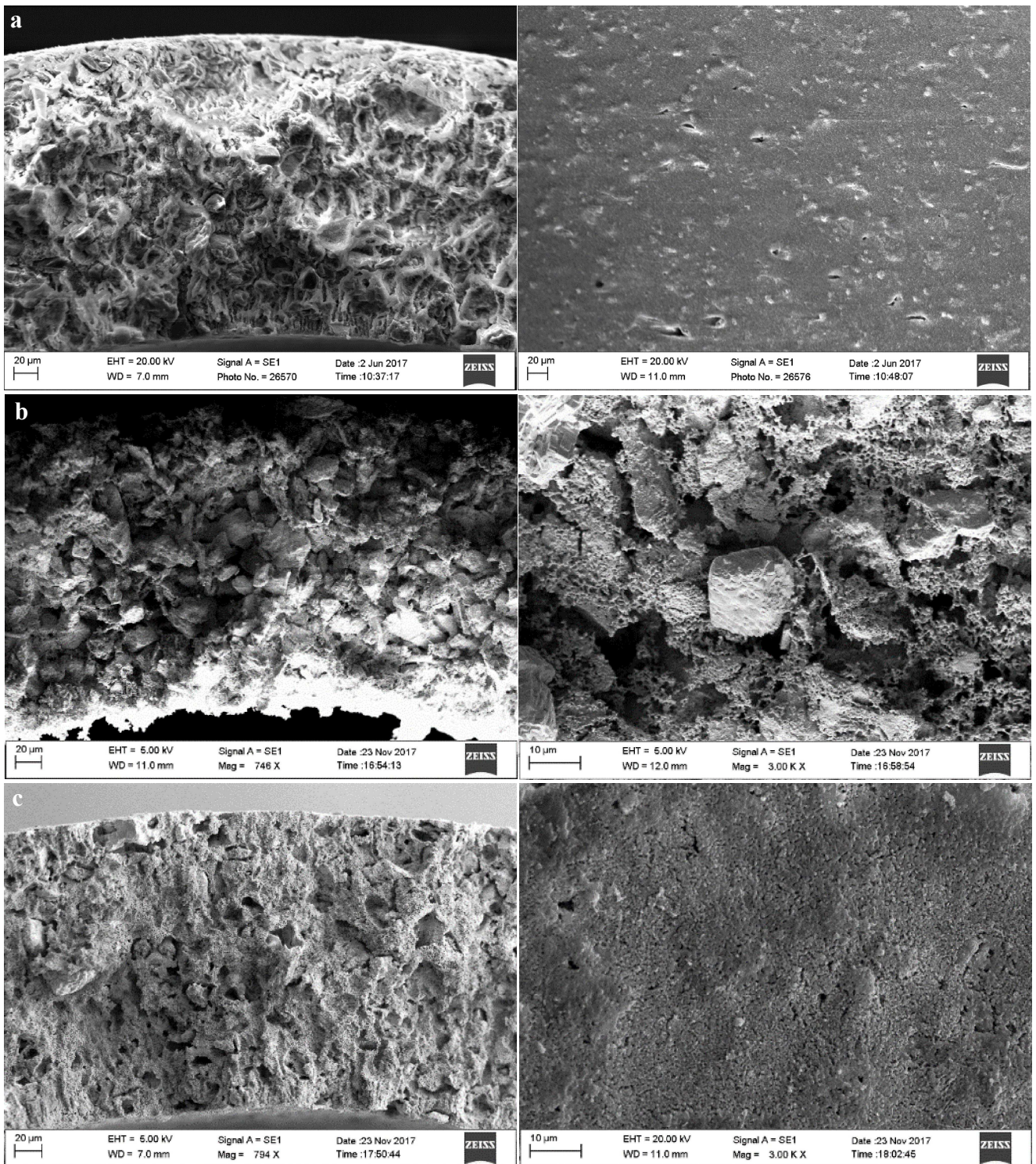


Figura 33 - MEV da morfologia na espessura e da superfície externa da Fibra D-50 obtida com os tratamentos térmicos: (a) sem sinterização (b) 1100°C, (c) 1250°C e (d) 1350 °C.



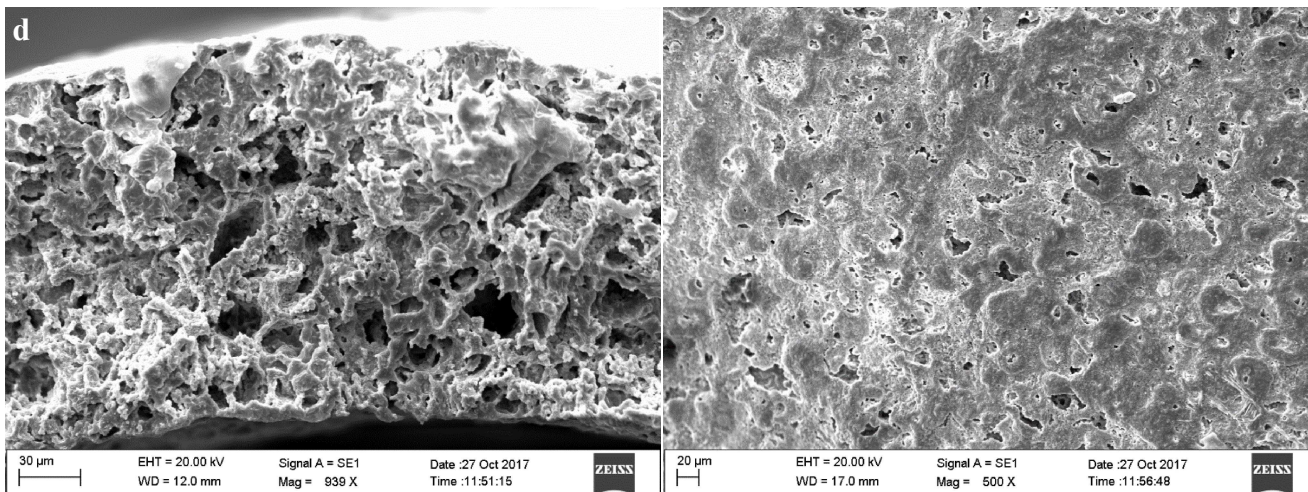


Figura 33 – MEV da morfologia na espessura e da superfície externa da Fibra D-50 obtida com os tratamentos térmicos: (a) sem sinterização, (b) 1100°C, (c) 1250°C e (d) 1350°C. (Continuação)

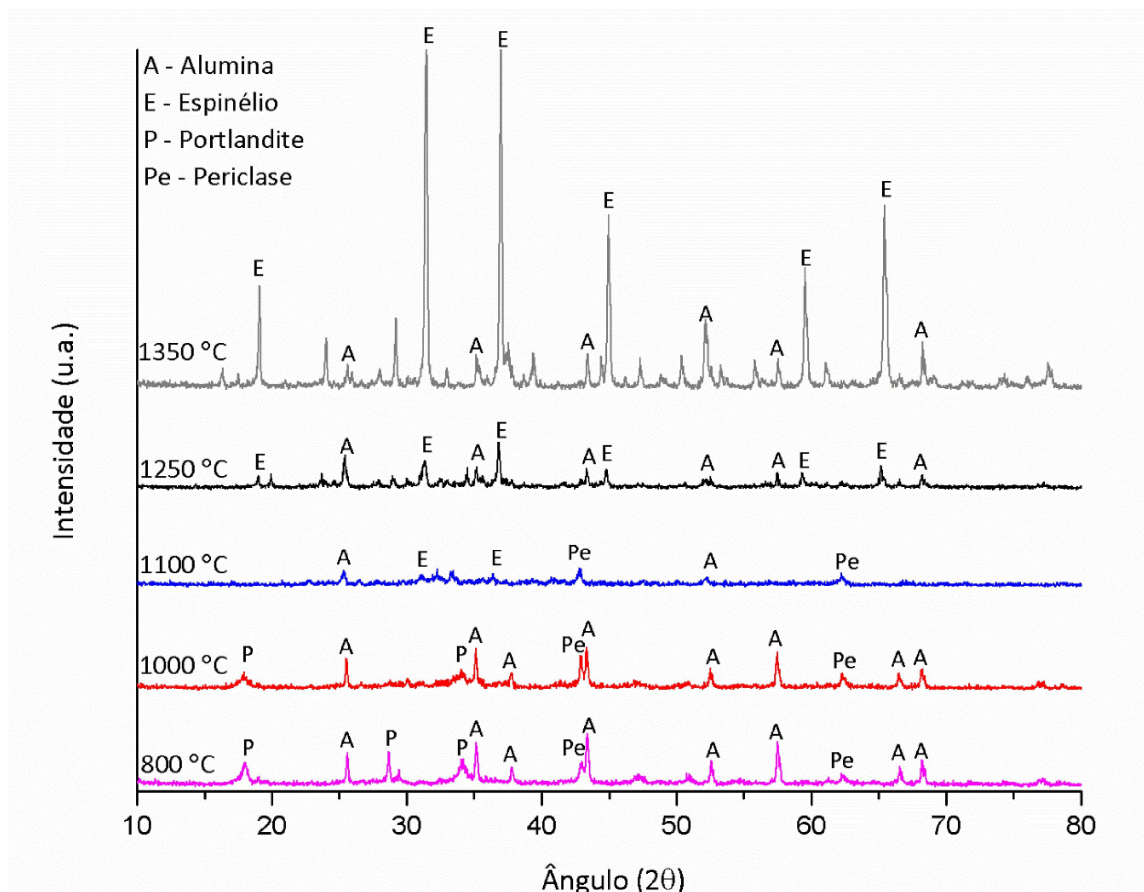


Figura 34 - Análise de DRX da Fibra D-50 nas temperaturas de sinterização: 800°C, 1000°C, 1100°C, 1250°C e 1350°C.

No pó cerâmico precursor da Fibra D-50 também há CaO, porém numa quantidade menor (17,36%) que a relatada na Fibra D-75 (26,05%), e que não resultou em nenhum composto a base do Ca na composição da Fibra D-50 quando esta foi sinterizada a 1350°C; como ocorreu no caso da Fibra D-75, com a formação da larnite. Provavelmente devido a essa menor quantidade de CaO, este composto não influenciou na densificação da estrutura da Fibra D-50, quando submetida a sinterização na temperatura de 1350°C.

E finalmente na Figura 35, temos as imagens das estruturas e superfícies externas da Fibra D-25, produzida com uma mistura de dolomita e alumina, nas proporções de 25% em peso de dolomita e 75% em peso de alumina; sem tratamento térmico e nas temperaturas de 400, 1000, 1100, 1250 e 1350 °C.

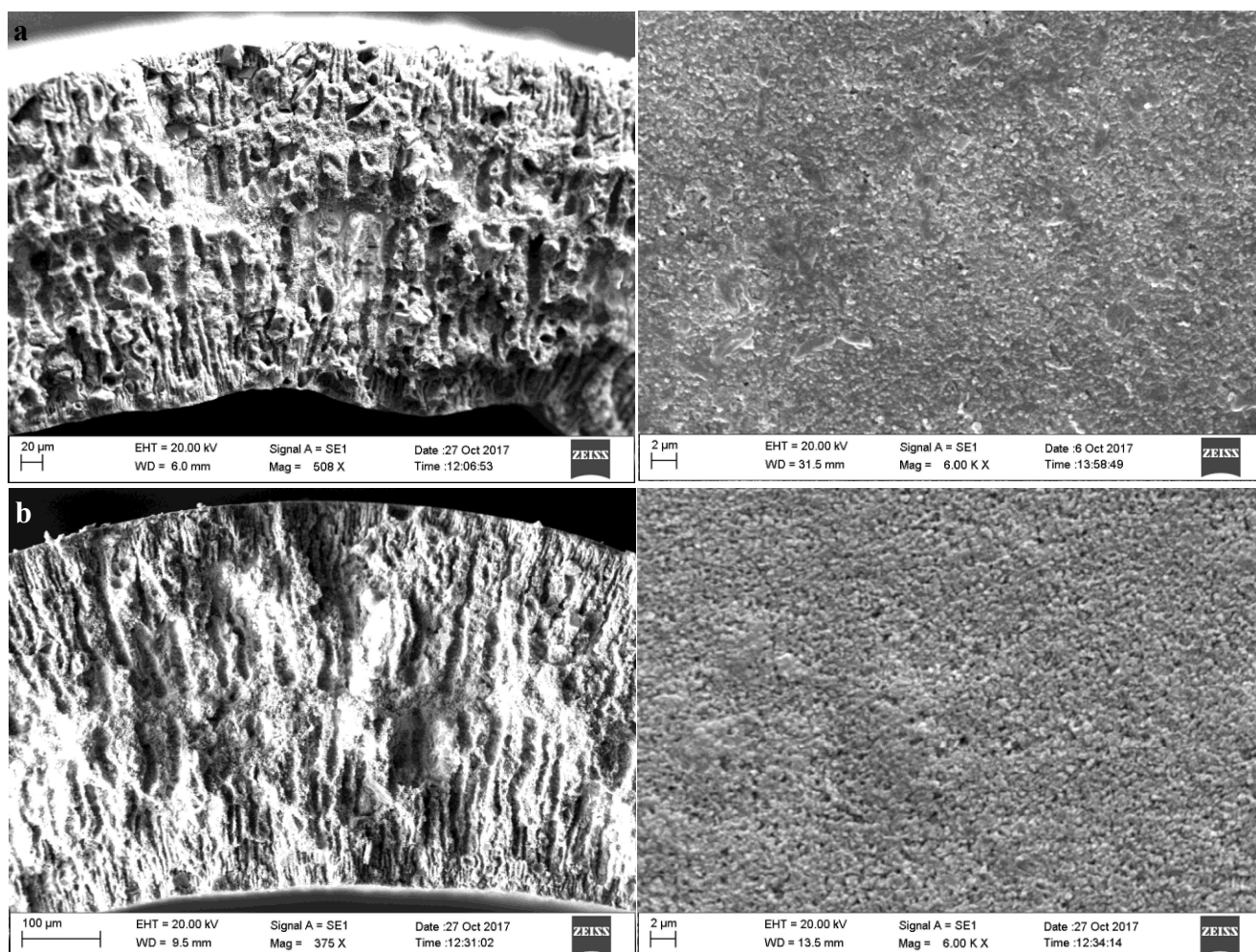


Figura 35 - MEV da morfologia da espessura e da superfície externa da fibra D-25 obtida à diferentes temperaturas de sinterização: (a) sem sinterização, (b) 400°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1250 °C e (f) 1350°C.



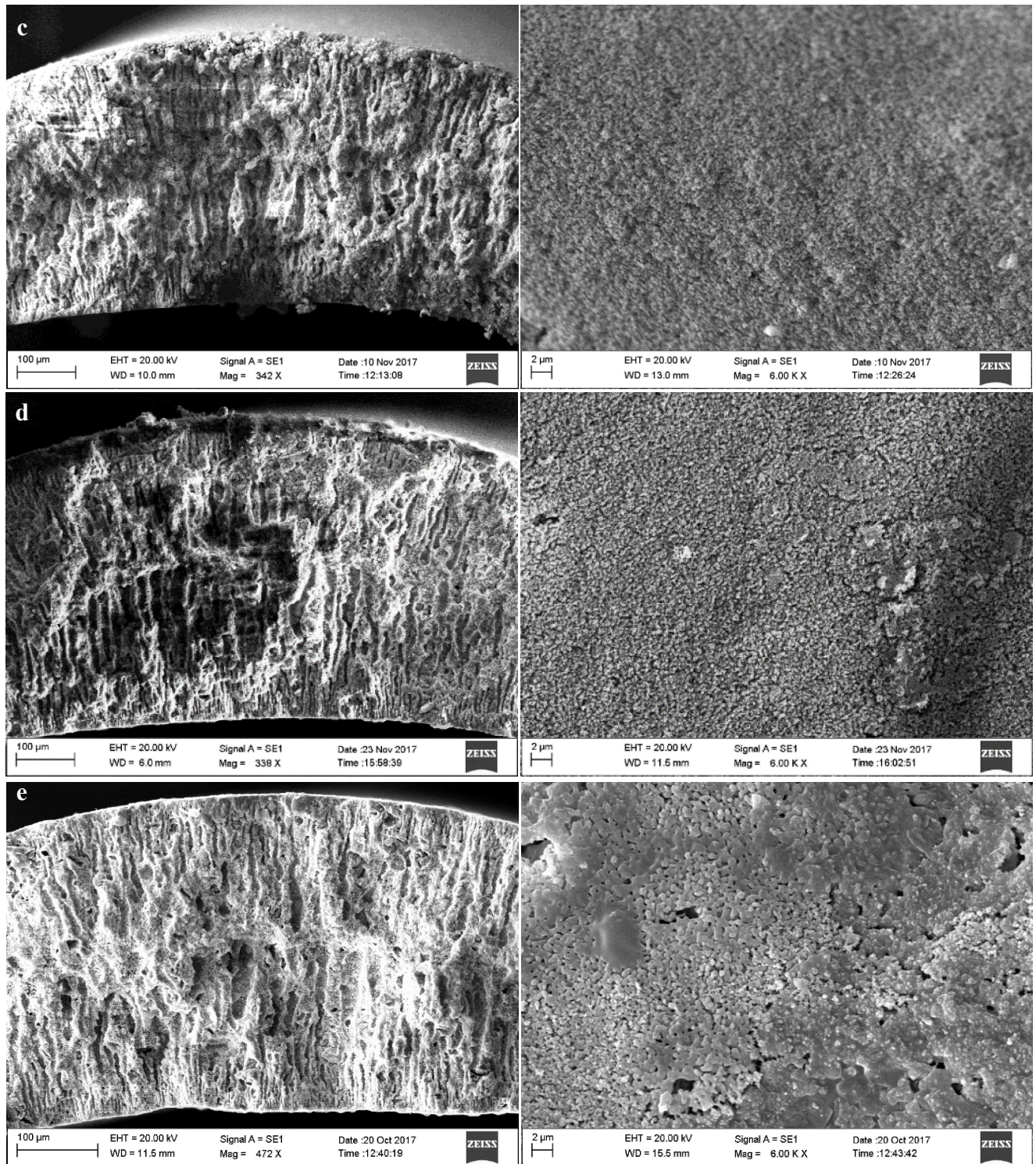


Figura 35 – MEV da morfologia da espessura e da superfície externa da Fibra D-25 obtida a diferentes temperaturas de sinterização: (a) sem sinterização, (b) 400°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1250°C e (f) 1350°C. (Continuação)



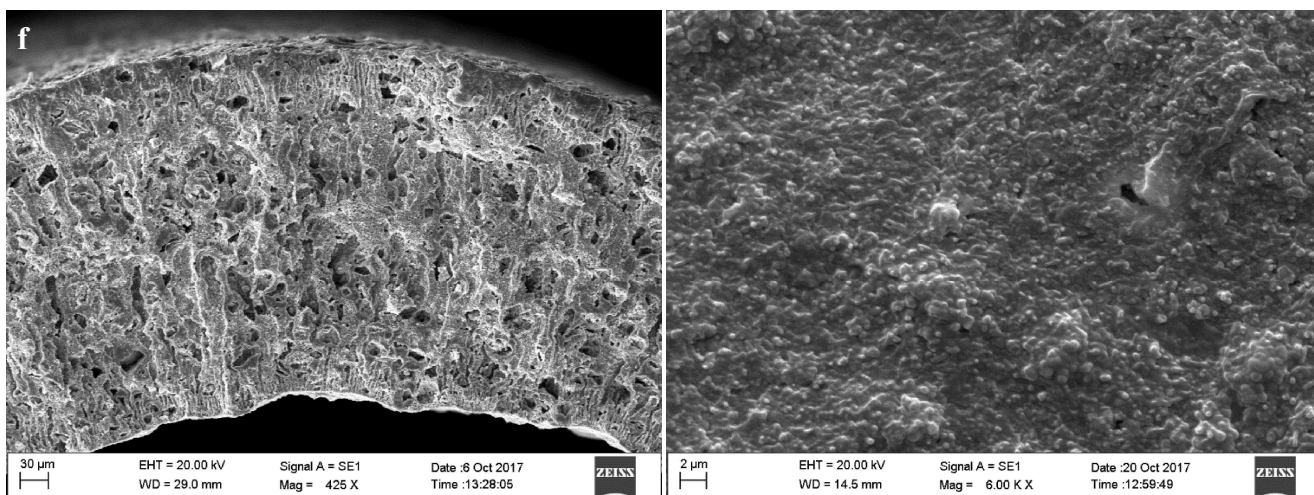


Figura 35 – MEV da morfologia da espessura e da superfície externa da Fibra D-25 obtida a diferentes temperaturas de sinterização: (a) sem sinterização, (b) 400°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1250°C e (f) 1350°C. (Continuação)

A Fibra D-25 sem tratamento térmico (Fig. 35 (a)) apresentou uma alta formação de filamentos ao longo de sua estrutura sendo difícil detectar a presença de região densa. As Fibras D, D-50 e D-75 não apresentaram formação de filamentos oriundos da troca de solvente/não-solvente, como foi observado na Fibra D-25, o que comprova a ideia, já verificada no estudo da influência da granulometria das partículas na estrutura das membranas realizada neste mesmo estudo (item 4.2), na qual foi possível concluir que a presença de partículas maiores inibem a formação de filamentos durante a inversão de fases da fibra. LI (2007) deixam claro que o tamanho e a forma das partículas que compõem o pó precursor das membranas, influenciam diretamente na porosidade, nos tamanhos dos poros e na distribuição destes ao longo da estrutura de fibras ocas produzidas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização.

Entre as estruturas da Fibra D-25 sinterizadas a 1000 e 1100°C não foram verificadas alterações nítidas (Fig. 35 (c) e (d)), o que condiz com a composição obtida no DRX da Fibra D-25 (Figura 36) que também não mudou nestas temperaturas. Apesar de não ter sido detectada a presença de periclase nas temperaturas obtidas com o DRX da Fibra D-25, na temperatura de 1250°C (Fig. 36) foi verificado o início da formação do espinélio e à 1350°C o incremento na sua formação. A formação do espinélio comprova a existência de periclase na fibra, e apesar da pequena quantidade de compostos a base de óxido de magnésio inicialmente na fibra (Tabela 9), a formação da periclase foi suficiente para produzir espinélio. Os picos de alumina presentes na Fibra D-25 a 1350°C ocorreram devido à ausência de periclase suficiente para reagir com

toda alumina, já que a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  de 13,44 (Tabela 9) foi consideravelmente maior, que a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  necessária na estequiometria da reação 7 (2,54).

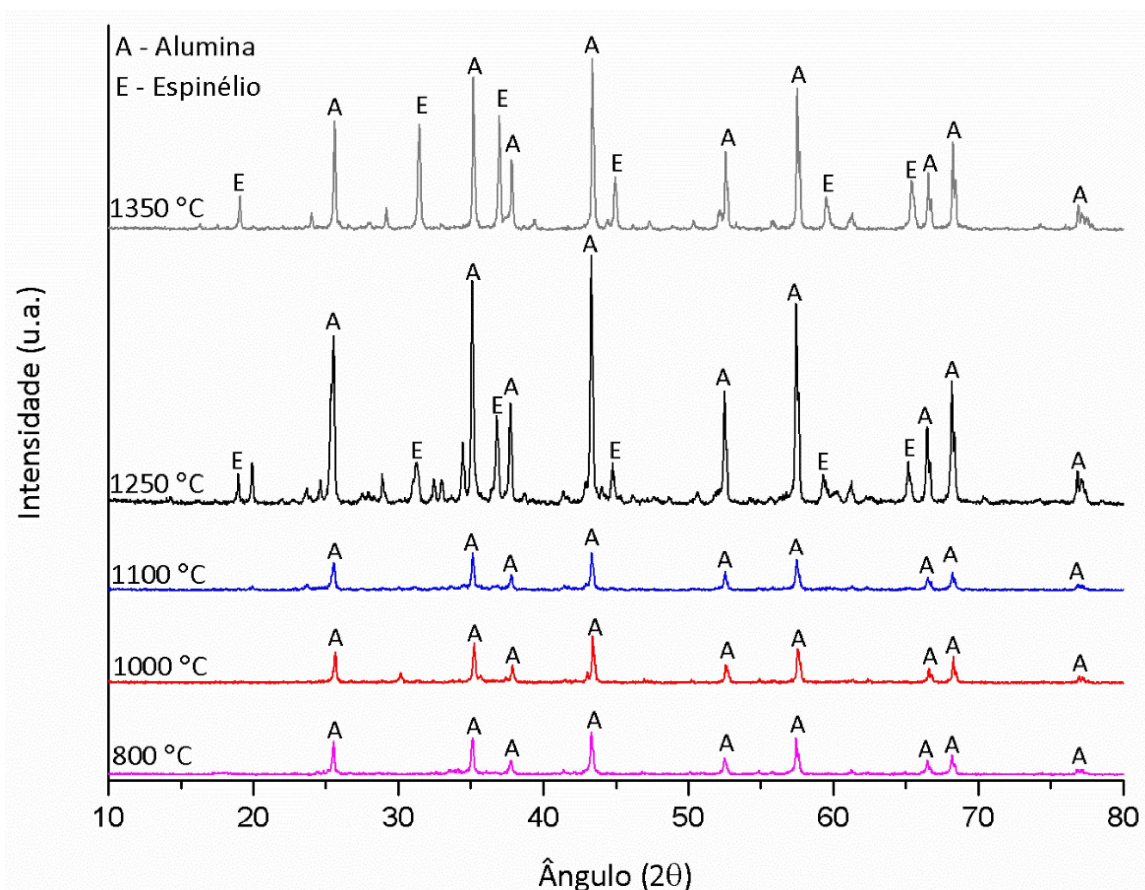


Figura 36 - Análise de DRX da Fibra D-25 nas temperaturas de sinterização: 800°C, 1000°C, 1100°C, 1250°C e 1350°C.

A estrutura verificada na Fibra D-25 à 1250°C apresentou em sua composição alumina e resquícios iniciais de espinélio formando uma estrutura ainda altamente filamentosa; já com uma temperatura de sinterização de 1350°C esses filamentos se desestruturaram, através da junção uns com os outros, promovendo uma estrutura ainda mais aberta, oriunda da dilatação da estrutura da fibra obtida devido a dilatação da estrutura verificada com incremento na produção de espinélio (SARKAR e SAHOO, 2014).

---

---

# CAPÍTULO 5

---

---

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1. Conclusões

Os resultados verificados neste estudo permitiram concluir que:

- As fibras ocas produzidas utilizando DMSO (Fibra B) em sua composição apresentaram maior densidade de filamentos, quando comparada as fibras produzidas utilizando NMP (Fibra A). Nas superfícies externas, a Fibra A apresentou uma região filamentosa ( $4,90 \pm 0,17$  %) consideravelmente menor que a região filamentosa ( $45,97 \pm 2,56$  %) da Fibra B, o que mostra que o *air-gap* influenciou mais as fibras produzidas com NMP que as fibras produzidas com DMSO. Além disso, o DMSO formou filamentos com estrutura cilíndrica e mais estreita, enquanto o NMP formou estruturas filamentosas menos estreitas e mais longas, devido as diferenças de viscosidades dos solventes.

- O uso de um material cerâmico com 80 % de alumina fina e 20 % de alumina grossa (Fibra B-20), reproduziu de forma interessante as estruturas filamentosas da fibra produzida apenas com alumina fina (Fibra B), porém com uma resistência mecânica inferior em 31,74 % e com uma permeabilidade à água superior em 18,32 %.

- No estudo da produção de membranas compostas com alumina fina e polietersulfona foi verificado que a incrementos na concentração de PESf nas soluções poliméricas de PESf e DMSO promovem o aumento, aproximadamente exponencial, da viscosidade das soluções poliméricas e a redução das permeabilidades das membranas compostas formadas por estas soluções poliméricas. Além disso, foi verificado que a concentração mínima necessária para a formação de uma camada homogênea ao longo da superfície externa do suporte de alumina é de 125 g/L.

- É possível a reutilização da alumina através do tratamento térmico e moagem do material, quando este que não formar a geometria de fibra oca na fibra precursora.

- A caracterização da dolomita mostraram que a medida que este material é sinterizado a temperaturas superiores a 900 °C, várias transformações são desenvolvidas como a transição de fases, liberação de gás e a perda de massa.

- Foi possível a fabricação de membranas do tipo fibra oca utilizando dolomita, como material cerâmico. A sinterização das fibras de dolomita a 400 °C resultaram em membranas com resistência mecânica adequada ( $4,22 \pm 0,23$  MPa) e menor permeabilidade à água, quando comparada com as fibras de dolomita sinterizadas a 1350 °C (84,7 e 2219 L/hm<sup>2</sup>kPa para as fibras sinterizadas a 400 e 1350 °C, respectivamente). A fibra oca sinterizada a 400 °C é sugerida para processos de clarificação, enquanto a fibra oca sinterizada a 1350 °C pode ser utilizada como suporte para produzir membranas compostas para separação de gases.

- Na avaliação da produção de fibras ocas utilizando na composição do material cerâmico, misturas de dolomita e alumina, foi verificada a formação de aluminato de magnésio (espinélio) oriundo da reação entre a alumina e a periclase, formada da decomposição da dolomita. Na composição inicial de 75% de dolomita e 25% de alumina (Fibra D-75), foi verificada a formação de uma estrutura mais densificada, quando as fibras foram sinterizadas a 1350 °C, devido a mistura com diferentes tamanhos de partículas (alumina fina e a dolomita com D<sub>50</sub> de 25,4 µm) e a quantidades significativas de óxido de cálcio na composição da dolomita, que limitou o crescimento dos grãos formados de espinélio. No caso das fibras produzidas com uma composição inicial 50% de dolomita e 50% de alumina (Fibra D-50) e sinterizadas a 1350 °C, foram formadas estruturas altamente porosas oriundas da alta formação de espinélio, visto que esta proporção se encontra próxima a proporção estequiométrica de reação entre a alumina e a periclase para formação do espinélio que promove uma expansão volumétrica produzindo poros na estrutura que o compõe. Por fim, as fibras produzidas com 25% de dolomita e 75% de alumina (Fibra D-25), formaram uma estrutura altamente filamentosa o que mostra que a presença de partículas com maiores granulometrias inibe a formação de filamentos oriundos do processo de inversão de fases.

## **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

- Aplicar as Fibras D sinterizada a 400 °C e a Fibra B-P125 em aplicações como: processos de clarificação, separação de biodiesel e glicerina, separação de óleo e água, etc.



- Aplicar a Fibra D sinterizada a 1350 °C e a Fibra D-50 como suporte cerâmico para deposição de paládio e aplicação na purificação de H<sub>2</sub>, devido a presença de uma estrutura altamente porosa nestas membranas;
- Avaliar possíveis aplicações para as fibras D-75 e D-25, visto que estas fibras suportam temperaturas elevadas.

---

---

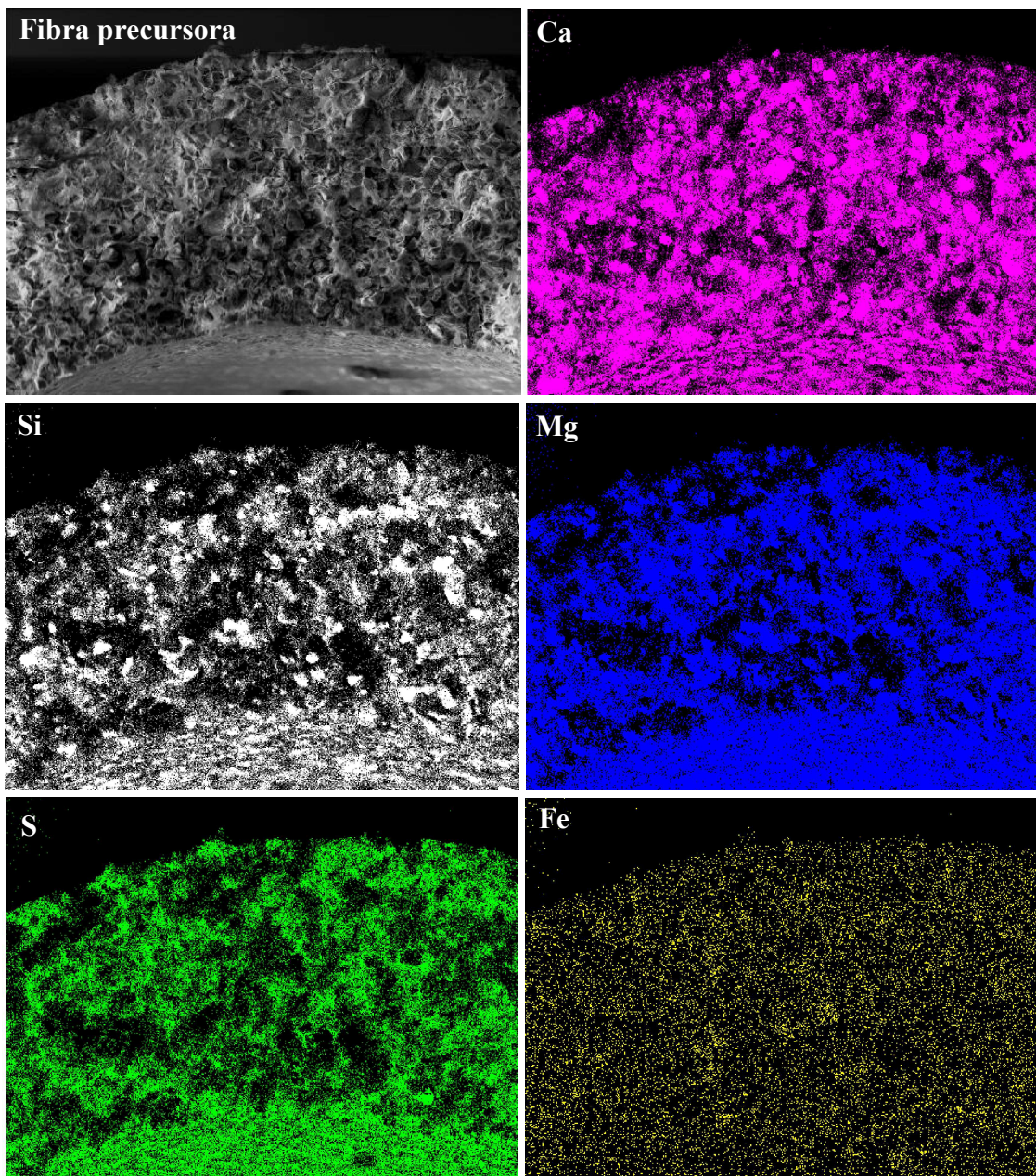
# APÊNDICE A

---

---

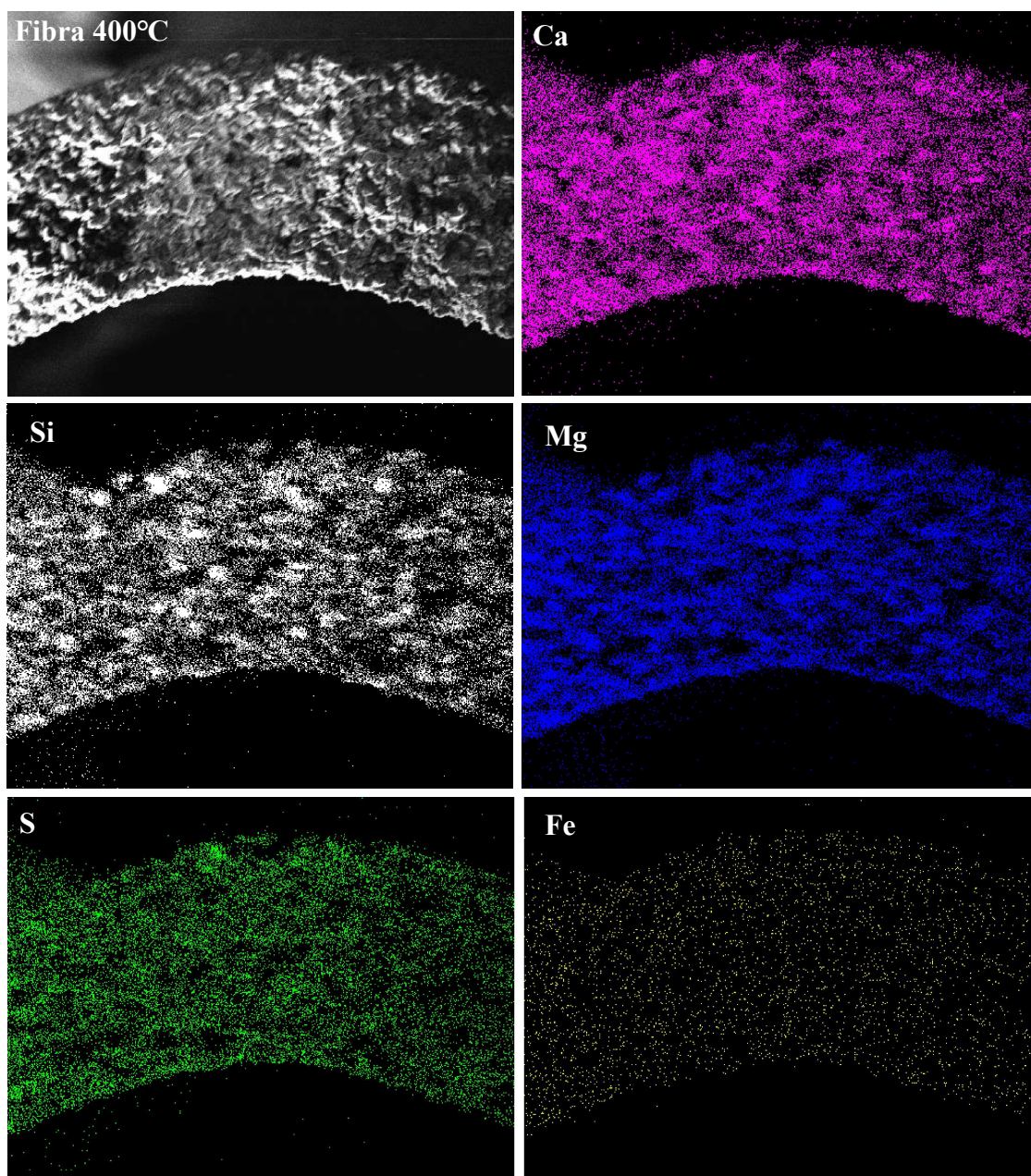
Imagens do MEV e EDS das fibras de dolomita (Fibra D) a diferentes temperaturas de sinterização: (a) Sem sinterização (fibra precursora), (b) 400°C, (c) 1250°C e (d) 1350°C.

**a**

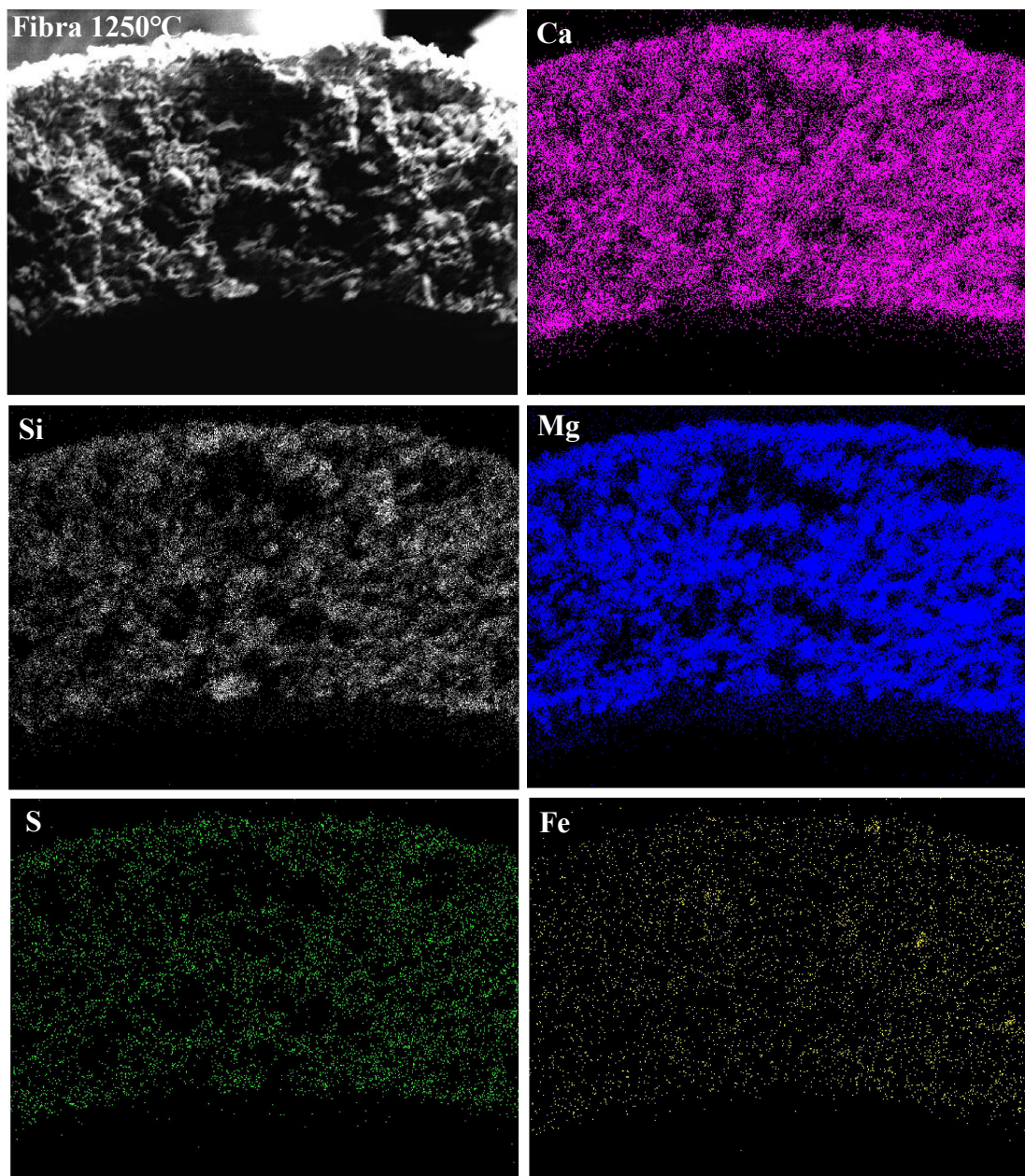




**b**

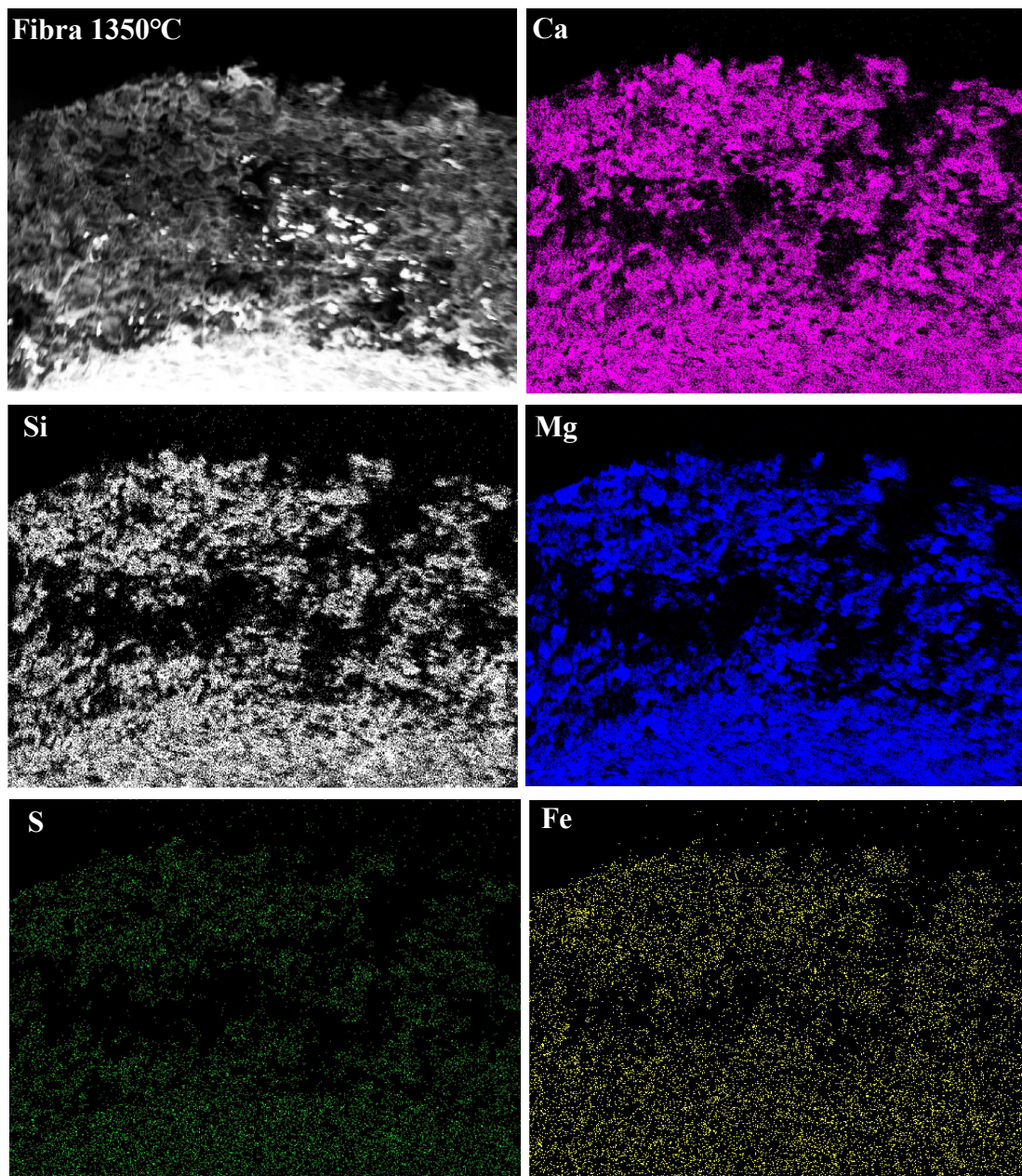


**c**





**d**



---

---

# REFERÊNCIAS

---

---

- BAKER, R. W. **Membrane Technology and applications**. 2<sup>a</sup> ed., California, John Wiley & Sons, Ltd, 538 p., 2004. <https://doi.org/10.1002/0470020393>
- BIRON, D. S.; POLETTO, P.; DUARTE, J.; ZENI, M.; BERGMANN, C. P.; SANTOS, V. Preparation and Characterization of PA66/Alumina Composite Membrane. **Materials Research**, Brazil, 18, p. 748-755, 2015. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.004715>
- BOUZERARA, F.; HARABI, A.; CONDOM, S. Porous ceramic membranes prepared from kaolin. **Desalination and Water Treatment**, 12, p. 415-419, 2009. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.1051>
- BRATTON, R.J. Translucent sintered MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v.57, p. 283-286, 1974. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10901.x>
- CAO, J.; DONG, X.; LI, L.; DONG, Y; HAMPSHIRE, S. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity. **Journal European Ceramic Society**, 34, p. 3181-3194, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.011>
- CHEN, X.; YEO, S. Y. E.; WOO, J. Y. I.; ZHOU, YE; HONG, L. Lanthanum-doped kaolinite for hierarchical bi-modal porous inorganic membrane. **Journal European Ceramic Society**, 37, p. 3443-3451, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.009>
- DONG, Z. Y.; LIU, G. P.; LIU, S. N.; LIU, Z. K.; JIN, W. Q. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery. **Journal Membrane of Science**, 450, p. 38-47, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.039>
- DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Membrane Operations: Innovate Separations and Transformations**, Wiley-VCH, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527626779>
- FALAMAKI, C.; NAIMI, M.; AGHAIE, A. Dual behavior of CaCO<sub>3</sub> as a porosifier and sintering aid in the manufacture of alumina membrane/catalyst supports. **Journal European Ceramic Society**, 24, p. 3195-3201, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.041>

- GANESH, I. Fabrication of magnesium aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) spinel foams. **Ceramics International**, India, 37, p. 2237-2245, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.068>
- GANESH, I.; TEJA, A. K.; THIYAGARAJAN, N.; JOHNSON, R. Formation and densification behavior of magnesium aluminate spinel: the influence of CaO and moisture in the precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 10, p. 2752-2761, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00529.x>
- GIL, A. G.; REIS, M. H. M.; CHADWICK, D.; WU, Z. T.; LI, K. A highly permeable hollow fibre substrate for  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite membranes in hydrogen permeation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40, p.3249-3258, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.021>
- GHOSH, R. **Principles of Bioseparations Engineering**. McMaster University, Canada, World Scientific, 282 p., 2006. <https://doi.org/10.1142/6183>
- GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G. Thermal decomposition of natural dolomita. **Bulletin of Materials Science**, 30, p. 339-344, 2007. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0056-z>
- HABERT, C. A.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, E-papers, 180 p., 2006.
- HASHIMOTO, S.; HONDA, S.; HIRAMATSU, T.; IWAMOTO, Y. Fabrication of porous spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) from porous alumina using a template method. **Ceramic International**, Japan, 39, p. 2077-2081, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.062>
- HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; PORTUGAL, U. L.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Síntese de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  via “sol-gel”. **Cerâmica**, 51, p. 117-120, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132005000200008>
- HUBADILLA, 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**, 112, p. 24-35, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.06.007>
- HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; HARUN, Z.; ISMAIL, A. F.; HAHMAN, M. A.; JAFFAR, J.; JAMIL, S. M.; MOHTOR, N. H. Superhydrophilic, low cost kaolin-based hollow fibre membranes for efficient oily-wastewater separation, **Materials Letters**, 191, p. 119-122, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.099>
- KIM, J. K.; TAKI, K.; OHSHIMA, M. Preparation of a unique microporous structure via two-step phase separation in the course of drying a ternary polymer solution. **Langmuir**, 23, p. 12397-12405, 2007. <https://doi.org/10.1021/la7013896>
- KINGSBURY, B. F. K; LI, K. A Morphological study or ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, 328, p. 134-140, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.050>
- KINGSBURY, B. F. K; WU, Z. T.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes: a perspective on multifunctional catalytic membrane reactors. **Catalysis Today**, 156, p. 306-315, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.039>
- 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 European Ceramic Society**, 37, p. 3159-3165, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.059>
- LALIA, B. S.; KOCHKODAN, V.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, United Arab Emirates, 326, p. 77-95, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>
- LEE M.; WANG, B.; LI, K. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. **Journal of Membranes Science**, London, 503, p. 48-58, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.047>
- LEE, M; WANG B.; WU, Z.; LI, K. Formation of micro-channels in ceramic membranes – Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. **Journal of Membrane Science**, 483, p. 1-14, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.023>

- LEE, M.; WU, Z. T.; WANG, R.; LI, K. Micro-structured alumina hollow fibre membranes – Potential applications in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, 461, p. 39-48, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.044>
- LI, Y.; SHEN, J.; GUAN, K.; LIU, G.; ZHOU, H.; JIN, W. PEBA/ceramic hollow fiber composite membrane for high-efficiency recovery of bio-butanol via pervaporation. **Journal of Membrane Science**, 510, p. 338-347, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.013>
- LI, L.; CHEN, M.; DONG, Y.; DONG, X.; CERNEAUX, S.; HAMSPHIRE, S.; CAO, J.; ZHU, L.; ZHU, Z.; LIU, J. A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, China, 36, p. 2057-2066, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.020>
- 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 Letters**, 161, p. 132-135, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.088>
- LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**. Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College London, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 306 p., 2007.
- LINGLING, X.; MIN, D. Dolomite used raw produce MgO-based expansive agent. **Cement and Concrete Research**, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, 35, p. 1480-1485, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.026>
- LIU, J.; DONG, Y.; DONG, X.; HAMPSHIRE, S.; ZHU, L.; ZHU, Z.; LI, L. Feasible recycling of industrial waste coal fly ash for preparation of anorthite-cordierite based porous ceramic membrane supports with addition of dolomita. **Journal of the European Ceramic Society**, 36, p. 1059-1071, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.012>
- 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**, 29, p. 875-881, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00030-0)

- LORENTE-AYZA, M. M.; MESTRE, S.; MENÉNDEZ, M.; SÁNCHEZ, E. Comparison of extruded and pressed low costo ceramic supports for microfiltration membranes. **JournalEuropean Ceramic Society**, 35, p. 3681-3691, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.010>
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Kluwer Academic Publishers, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2<sup>a</sup> ed, 564 p., 1996. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>
- NEUVONEN K. J. Heat of formation of Merwinite and Monticellite. **Americal Jornal of Science**, p.373-380, 1952.
- NGUYEN, Q. T.; ALAOUI, O. T.; YANG, H.; MBARECK, C. Dry-cast process for synthetic microporous membranes: physico-chemical analyses through morphological studies. **Journal of Membranes Science**, 358, p. 13-15, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.022>
- PINNAU, I.; FREEMAN, B. D. Formation and modification of polymeric membranes: overview. **Membrane Formation and Modification**, 744, p. 1-22, 1999. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0744.ch001>
- RATKO, A. I.; IVANETS, A. I.; KULAK, A. I.; MOROZOV, E. A.; SAKHAR, I. O. Thermal decomposition of natural dolomita. **Inorganic Materials**, 47, p. 1372-1377, 2011. <https://doi.org/10.1134/S0020168511120156>
- ROCHA, D. C. **Estudo do processamento de alumina visando aplicação em geometria hemisférica**. Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 92 p., 2011.
- SCHAFER, R.; NOACK, M.; KOLSCH, P.; THOMAS, S.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; CARO, J. Development of a H<sub>2</sub>-selective SiO<sub>2</sub>-membrane for the catalytic dehydrogenation of propane. **Separation and Purifications Technology**, 25, p. 1-9, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00085-5)
- SADIK, C.; MOUDDEN, O.; BOUARI, A. EL; AMRANI, I. E. EL. Review on the elaboration and characterization of ceramic refractories based on magnesite and dolomita. **Journal of Asian Ceramic Societies**, 4, p. 219-233, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.06.006>

- SALOMÃO, R.; VILLAS BÔAS, M. O. C.; PANDOLFELLI, V. C. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics International**, Brazil, 37, p. 1393-1399, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.01.012>
- SAMTANI, M.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K.S. Comparison of dolomite decomposition kinetics related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters. **Thermochimica Acta**, 392, p.135-145, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00094-1)
- SARKAR, R.; SAHOO, S. Effect of raw materials on formation and densification of magnesium aluminate spinel. **Ceramics International**, India, 40, p. 16719-16725, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.037>
- TAN, X; LIU, N.; MENG, B.; LIU, S. Morphology control of the perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation using different bore fluids. **Journal of Membrane Science**, 378, p. 308-318, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.012>
- TERRA, N. M.; LEMOS, C. O. T; Da SILVA, F. B.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: application for hydrogen permeation in composite membranes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 33, p. 567-576, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>
- THURMER, M. B., POLETO, P.; MARCOLIN, M.; FERREIRA, D. G.; ANDRADE, M. Z. Preparação e caracterização de membranas assimétricas de poli(fluoreto de vinilideno) suportada em poliéster-I. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu –PR, 2009.
- TONG, J.; SU, L.; HARAYA, K.; SUDA, H. Thin Pd membrane on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow fiber substrate without any interlayer by electroless plating combined with embedding Pd catalyst in polymer template. **Journal of Membrane Science**, Japan, 310, p. 93-101, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.053>
- TRINDADE, M. J.; DIAS, M. I.; COROADO, J.; ROCHA, F. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: a comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. **Applied Clay Science**, Portugal, 42, p. 345-355, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.008>

- URSIN, C.; HANSEN, C.; VAN DYK, J.; JENSEN, P.; CHRISTENSEN, I.; EBBEHOEJ, J. **American Industrial Hygiene Association Journal**, 56, p. 651-660, 1995. <https://doi.org/10.1080/15428119591016665>
- VINOTH KUMAR, R.; KUMAR GOSHAL, A.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of sythetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, 490, p. 92-102, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.066>
- WANG, F.; YE, J.; HE, G.; LIU, G.; XIE, Z.; LI, J. Preparation and characterization of porous  $MgAl_2O_4$  spinel ceramic supports from bauxite and magnesite. **Ceramics International**, China, 41, p. 7374-7380, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.044>
- WEYTEN, H.; LUYTEN, J.; KEIZER, K.; WILLEMS, L.; LEYSEN, R. Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor. **Catalysis Today**, 56, p. 1-11, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00257-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00257-6)
- XIANG, W. J.; QI, Z. Y.; HUA, Z. L. Magnesium aluminate spinel prepared from natural raw materials in: Proceedings of the Second International Symposium on Refractories, p. 215-255, 1992.
- XIE, J.; CHEN, T.; XING, B.; LIU, H. XIE, Q.; LI, H.; WU, Y. The thermochemical activity of dolomita occurred in dolomita-palygorskite. **Applied Clay Science**, China, 119, p. 42-48, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.014>
- ZHOU, J.; ZHANG, X.; WANG, Y.; LARBOT, A.; HU, X. Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomita. **Journal of Porous Materials**, 17, p.1-9, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9258-z>
- ZHU, L.; CHEN, M.; DONG, Y.; TANG, C.Y; HUANG, A.; LI, L. A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. **Water Research**, 90, p. 277-285, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.035>