



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DO TIPO FIBRA  
OCA UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

**Eduardo de Paulo Ferreira**

Uberlândia – MG

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



## **PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DO TIPO FIBRA OCA UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Mestrando: Eduardo de Paulo Ferreira

Orientadora: Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis

Coorientadora: Profa. Dra. 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.

---

F383p  
2018      Ferreira, Eduardo de Paulo,  
            Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando  
            pentóxido de nióbio [recurso eletrônico] / Eduardo de Paulo Ferreira. -  
            2018.

            Orientadora: Miria Hespagnol Miranda Reis.  
            Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.  
            Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
            Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
            Modo de acesso: Internet.  
            Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1175>  
            Inclui bibliografia.  
            Inclui ilustrações.

            1. Engenharia química. 2. Membranas cerâmicas. 3. Óxido de  
            nióbio. 4. Sinterização. I. Reis, Miria Hespagnol Miranda, (Orient.). II.  
            Cardoso, Vicelma Luiz, (Coorient.). III. Universidade Federal de  
            Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.  
            Título.

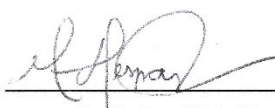
---

CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262


DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EDUARDO DE PAULO FERREIRA  
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 12 DE JULHO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA



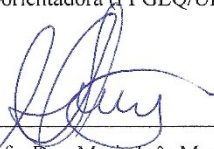
---

Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis  
Orientadora (PPGEQ/UFU)



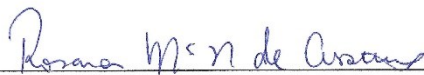
---

Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso  
Coorientadora (PPGEQ/UFU)



---

Profa. Dra. Maria Inês Martins  
(UFTM)



---

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção  
(UFU)

Participou por videoconferência

---

Profa. Dra. Rosângela Bergamasco  
(UEM)



Dedico este trabalho aos meus pais,  
Pedro Paulo Ferreira (*in memoriam*) e  
Maria Helena Melo Ferreira,  
por todo o amor, carinho e apoio em  
todos os meus dias.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus**, por me dar forças para correr atrás dos meus objetivos e sempre iluminar meu caminho.

Agradeço aos meus pais, **Pedro Paulo Ferreira** e **Maria Helena Melo Ferreira**, pelo amor de todos os dias e por serem o apoio que me mantém forte nos momentos difíceis. Obrigado por tudo pai, sei que lá de cima o senhor está sempre comigo. Amo vocês.

Aos meus irmãos, **Leandro Henrique Ferreira** e **Mayra Cristina Ferreira**, por serem além de irmãos, amigos e companheiros. As minhas sobrinhas, **Geovanna**, **Duda** e **Tetê**, pelo carinho. Agradeço a todos da minha família que sempre estão ao meu lado.

A minha orientadora profa. Dra. **Miria Hespagnol Miranda Reis**, pela atenção dedicada na realização deste trabalho, pelo incentivo, pelo conhecimento compartilhado e por me ajudar de todas as formas durante o período de mestrado. À minha coorientadora profa. Dra. **Vicelma Luiz Cardoso**, por ter conseguido o material utilizado neste trabalho, pela orientação, por estar sempre disponível quando fosse necessário e pelas dicas valiosas.

À doutoranda **Lidiane Pereira Bessa**, pela ajuda em grande parte das análises e por se tornar uma grande amiga desde o primeiro dia de laboratório. À doutoranda **Natália Mazzarioli Terra**, por ser prestativa e ter se colocado à disposição, sempre ajudando no que fosse preciso.

Ao técnico **Rafael Ramos Heilbuth** pela ajuda nas análises das imagens obtidas por MEV e ao técnico **Guilherme de Lima Fernandes**, pela ajuda com as análises de espectroscopia Raman.

À **FEQUI** e ao laboratório **NUCBIO**, onde realizei meus experimentos. A todos os integrantes desse núcleo de pesquisa, pela ajuda e amizade, em especial para Flávia Santana, Luis Henrique Menêzes, Olga Santos, Antônio Carlos, Fernanda Arzani, Franz Berbet, Felipe Moreira, Amanda Rocha e Stella Lima Ribeiro.

Aos órgãos fomentadores **CAPES**, **CNPQ** e **FAPEMIG**.

“Our scars have the power to remind us  
that the past was real”  
(Hannibal Lecter)

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	8
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	11
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	15
<b>RESUMO</b> .....	16
<b>ABSTRACT</b> .....	17
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	18
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	20
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	20
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	20
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	20
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
<b>3.1 Processos de separação por membranas</b> .....	21
<b>3.2 Tipos de membranas</b> .....	23
<b>3.2.1 Classificação das membranas quanto a morfologia</b> .....	23
<b>3.2.2 Classificação das membranas quanto ao material de fabricação</b> .....	24
<b>3.2.3 Classificação das membranas quanto a geometria</b> .....	25
<b>3.3A técnica de inversão de fases</b> .....	26
<b>3.4 Membranas cerâmicas com geometria do tipo fibra oca</b> .....	29
<b>3.5 Pentóxido de nióbio</b> .....	38
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	42
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	42
<b>4.1 Material</b> .....	42
<b>4.2 Produção das membranas cerâmicas do tipo fibra oca</b> .....	42

4.3 Caracterizações .....	48
4.3.1 Distribuição do tamanho de partículas por difração de laser .....	48
4.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA).....	48
4.3.3 Difractometria de raios X (DRX) .....	48
4.3.4 Espectroscopia Raman .....	49
4.3.5 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
4.3.6 Resistência mecânica .....	49
4.3.7 Permeabilidade à água .....	50
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>51</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>
<b>5.1 Caracterização do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza sem moer e após o processo de moagem por via úmida.....</b>	<b>51</b>
5.1.1 Distribuição do tamanho de partículas por difração de laser .....	51
5.1.2 Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA).....	54
5.1.3 Difractometria de raios X (DRX) .....	55
5.1.4 Espectroscopia Raman .....	57
<b>5.2 Membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas com o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza sem moer: influência da temperatura de sinterização .....</b>	<b>60</b>
<b>5.3 Membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas utilizando o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza moído .....</b>	<b>69</b>
5.3.1 Morfologia das membranas preparadas com o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> moído e banho de coagulação com 30 cm de profundidade: influência da temperatura de sinterização.....	69
5.3.2 Morfologia das membranas produzidas com o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> moído e banho de coagulação com 30 cm de profundidade: influência da região de <i>air-gap</i> e das vazões do líquido coagulante interno e da suspensão cerâmica.....	76
5.3.2 Membranas preparadas com o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> moído e banho de coagulação com 65 cm de profundidade.....	83

5.4 Resistência mecânica para as membranas produzidas com o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza .....	86
5.5 Permeabilidade à água para as membranas produzidas com o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza .....	88
5.6 Comparação final.....	91
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>95</b>
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>95</b>
6.1 Conclusões .....	95
6.1 Sugestões para etapas futuras.....	96
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Comparação esquemática entre as filtrações do tipo dead-end e cross-flow.....	22
<b>Figura 2:</b> Esquema da classificação das membranas sintéticas em relação a morfologia, material de fabricação e geometria. ....	23
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas simétricas e assimétricas.....	24
<b>Figura 4:</b> Esquema de preparação de membranas planas por precipitação e imersão de fases. Sendo S: solvente, NS: não-solvente e P: polímero. ....	25
<b>Figura 5:</b> Esquema de uma extrusora para a produção de membranas na forma de fibra oca ou capilares.....	26
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática das técnicas de precipitação por imersão, adsorção de vapor e evaporação do solvente. Sendo S: solvente e NS: não-solvente.....	28
<b>Figura 7:</b> Fluxograma para o processo de produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando o método de inversão de fases e posterior sinterização.....	30
<b>Figura 8:</b> Representação esquemática de um processo de extrusão de membranas do tipo fibra oca.....	31
<b>Figura 9:</b> Esquema demonstrando os processos de precipitação interna, externa e externa e interna ao mesmo tempo. ....	32
<b>Figura 10:</b> Seção transversal de uma membrana assimétrica do tipo fibra oca constituída por regiões do tipo sponge-like e finger-like. ....	34
<b>Figura 11:</b> Imagens obtidas por MEV da seção transversal e da parede das membranas de alumina do tipo fibra oca produzidas por García-Fernández et al. (2017) sendo (a) sem air-gap e (b) com air-gap de 5 cm. ....	35
<b>Figura 12:</b> Imagens por MEV das membranas do tipo fibra oca produzidas por Li et al. (2016) com diferentes vazões para o líquido coagulante interno: (a) 5 mL min <sup>-1</sup> , (b) 10 mL min <sup>-1</sup> , (c) 15 mL min <sup>-1</sup> e (d) 20 mL min <sup>-1</sup> . ....	36
<b>Figura 13:</b> Modelo de crescimento de grãos: (a) duas partículas de tamanhos diferentes em contato, (b) crescimento por empescoçamento através da difusão superficial entre as partículas e (c) crescimento dos grãos.....	38

<b>Figura 14:</b> Estruturas cristalinas para os polimorfos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> onde temos as células unitárias para as fases (a) TT, (b) T, (c) M e (d) H. Bolas verdes denotam átomos de Nb e vermelhas átomos de O.....	41
<b>Figura 15:</b> Diagrama com as etapas realizadas para a fabricação da suspensão cerâmica.....	43
<b>Figura 16:</b> Esquematização da unidade experimental de produção de membranas do tipo fibra oca utilizada neste trabalho.....	44
<b>Figura 17:</b> Diagrama relacionando os parâmetros utilizados no processo de produção das membranas do tipo fibra oca a partir do pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza após processo de moagem por via úmida. ....	46
<b>Figura 18:</b> Representação esquemática do funcionamento de um moinho de bolas. ....	47
<b>Figura 19:</b> Moinho de bolas utilizado no processo de moagem por via úmida do pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza.....	47
<b>Figura 20:</b> Distribuição do tamanho de partícula para o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza sem moer. ....	52
<b>Figura 21:</b> Distribuição do tamanho de partícula para o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza moído.....	52
<b>Figura 22:</b> Imagens obtidas por MEV, em diferentes escalas, para o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza recebido sem moer. ....	53
<b>Figura 23:</b> Imagens obtidas por MEV, em diferentes escalas, para o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza recebido após processo de moagem por via úmida. ....	54
<b>Figura 24:</b> Curvas TG/DTA para a amostra do pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza.....	55
<b>Figura 25:</b> Difrátogramas de raios X da amostra do pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza recebida e também tratada termicamente nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100 e 1350°C.....	56
<b>Figura 26:</b> Difrátogramas de raios X das amostras do pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza, após processo de moagem por via úmida, recebida e também tratada termicamente nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1350°C.....	56
<b>Figura 27:</b> Espectros de Raman da amostra do pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza recebida e também tratada termicamente nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100 e 1350°C.....	58
<b>Figura 28:</b> Espectros de Raman da amostra do pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza recebida e também tratada termicamente, após processo de moagem, nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1350°C. ....	58



<b>Figura 29:</b> Imagens obtidas por MEV para o precursor das membranas do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer sendo: (a) seção transversal, (b) parede do precursor, (c) superfície externa e (d) superfície interna.....	62
<b>Figura 30:</b> Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 600°C sendo: (a) parede do precursor, (b) superfície externa e (c) superfície interna.....	63
<b>Figura 31:</b> Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 800°C sendo: (a) parede do precursor, (b) superfície externa e (c) superfície interna.....	64
<b>Figura 32:</b> Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 1000°C sendo: (a) parede do precursor, (b) superfície externa e (c) superfície interna.....	65
<b>Figura 33:</b> Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 1100°C sendo: (a) seção transversal, (b) parede do precursor, (c) superfície externa e (d) superfície interna. ....	66
<b>Figura 34:</b> Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 1350°C sendo: (a) seção transversal, (b) parede do precursor, (c) superfície externa e (d) superfície interna. ....	67
<b>Figura 35:</b> Imagens obtidas por MEV para o pó Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza sinterizado a 1350°C utilizando a rampa de tratamento térmico aplicada para produção das membranas do tipo fibra oca. ....	68
<b>Figura 36:</b> Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M1-AP sinterizadas a (b) 800, (c) 1000, (d) 1100, (e) 1200, (f) 1300 e (g) 1350°C. ....	71
<b>Figura 37:</b> Imagens obtidas por MEV para as superfícies (1) externa e (2) interna do (a) precursor e das membranas M1-AP sinterizadas a (b) 600, (c) 800, (d) 1000, (e) 1100, (f) 1200, (g) 1300 e (h) 1350°C.....	75
<b>Figura 38:</b> Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M2-AP sinterizadas a (b) 1200, (c) 1300 e (d) 1350°C...	78
<b>Figura 39:</b> Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M3-AP sinterizadas a (b) 1200, (c) 1300 e (d) 1350°C. ....	79
<b>Figura 40:</b> Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M4-AP sinterizadas a (b) 1200 e (c) 1300°C. ....	81

<b>Figura 41:</b> Imagens obtidas por MEV para as superfícies (a) externa e (b) interna do precursor das membranas M4-AP .	82
<b>Figura 42:</b> Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M5-AP sinterizada a (b) 1200°C.	84
<b>Figura 43:</b> Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e da membranas M6-AP sinterizadas a (b) 1200°C.	84
<b>Figura 44:</b> Imagens obtidas por MEV para as superfícies (a) externa e (b) interna do precursor das membranas M5-AP.	86
<b>Figura 45:</b> Gráfico pressão transmembrana (kPa) x fluxo de água destilada ( $L h^{-1} m^{-2}$ ) para a membrana M1-AP sinterizada a 1200°C.	88
<b>Figura 46:</b> Gráfico pressão transmembrana (kPa) x fluxo de água destilada ( $L h^{-1} m^{-2}$ ) para a membrana M3-AP sinterizada a 1100°C.	89
<b>Figura 47:</b> Gráfico pressão transmembrana (kPa) x fluxo de água destilada ( $L h^{-1} m^{-2}$ ) para a membrana M3-AP sinterizada a 1200°C.	89

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Principais processos de separação por membranas. ....	21
<b>Tabela 2:</b> Composição final em peso da suspensão cerâmica utilizada neste trabalho a partir do pó de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de alta pureza. ....	43
<b>Tabela 3:</b> Resultados para os ensaios de resistência mecânica (MPa) das membranas M1-AP e M3-AP produzidas e sinterizadas em diferentes temperaturas. ....	86
<b>Tabela 4:</b> Comparação das resistências mecânicas da membrana do tipo fibra oca M3-AP produzida e sinterizada a 1200 e 1300°C com trabalhos da literatura.....	87
<b>Tabela 5:</b> Permeabilidade à água das membranas M1-AP sinterizada a 1200°C e M3-AP sinterizada a 1100 e 1200°C.....	90
<b>Tabela 6:</b> Comparação da permeabilidade à água da membrana do tipo fibra oca M1-AP sinterizada a 1200°C e da membrana M3-AP sinterizada a 1100 e 1300°C com trabalhos da literatura. ....	91
<b>Tabela 7:</b> Visão geral dos resultados obtidos para as membranas cerâmicas do tipo fibra oca M1-AP e M3-AP produzidas e sinterizadas em diferentes temperaturas.....	91

## RESUMO

O processo de separação por membranas tem ganhado destaque e tem sido utilizado em uma grande variedade de aplicações ao longo dos anos, como em processos de filtração e separação gasosa. Membranas cerâmicas estão sendo desenvolvidas e utilizadas em processos que requerem elevadas temperaturas e estabilidade química, condições estas onde as membranas poliméricas podem não ser adequadas. As membranas cerâmicas com geometria do tipo fibra oca apresentam uma maior área por volume de membrana, o que garante uma maior produtividade quando comparadas com as membranas planas. O Brasil é o maior produtor mundial de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), onde a aplicação deste composto é pouco explorada no país. Assim sendo, neste trabalho o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é proposto pela primeira vez como material para a produção de membranas cerâmicas com geometria do tipo fibra oca utilizando o processo de inversão de fases e sinterização. As membranas foram fabricadas utilizando o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza conforme recebido e após processo de moagem por via úmida. Análises TG/DTA mostraram a estabilidade térmica do material com o aumento da temperatura e confirmaram sua alta pureza. As análises de DRX e espectroscopia Raman revelaram a mesma fase cristalina monoclinica, H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para o material cerâmico em todas as temperaturas de sinterização avaliadas. O material recebido apresentou um alto diâmetro médio de partícula ( $D_{50}$  de 42,9  $\mu\text{m}$ ), o que resultou na formação de membranas porosas e frágeis. As membranas produzidas com o material moído e uma ausência de região de *air-gap* apresentaram distribuição de poros assimétrica, com filamentos formados a partir das superfícies externa e interna do precursor, permanecendo uma região esponjosa no centro. O uso de 5 e 15 cm de *air-gap* formou uma região filamentosa próxima a superfície interna e uma região esponjosa a partir da superfície externa das membranas. O aumento da temperatura de sinterização promoveu um processo de densificação dos grãos e fechamento dos poros, aumentando a resistência mecânica das membranas produzidas e diminuindo a sua permeabilidade a água. A membrana produzida sem uma região de *air-gap* e sinterizada a 1200°C apresentou uma menor resistência mecânica (7,91 MPa) e uma maior permeabilidade à água (3,83  $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$ ) quando comparada com a membrana produzida com *air-gap* de 5 cm (24,2 MPa e 2,32  $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$ ). A membrana fabricada com o pó moído, *air-gap* de 5 cm e sinterizada a 1100°C apresentou o maior fluxo de água (7,05  $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$ ) enquanto que a membrana produzida com o pó moído, *air-gap* de 5 cm e sinterizada a 1300°C apresentou o maior valor para o teste de resistência mecânica, 93,72 MPa. Assim, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta-se como um material promissor para a fabricação de membranas cerâmicas com morfologia do tipo fibra oca, sendo sugerida a utilização do pó com diâmetro médio de partícula menor que 1  $\mu\text{m}$  e temperatura de sinterização entre 1200 e 1300°C de forma a garantir resistência mecânica e permeabilidade satisfatórias.

**Palavras-chave:** membranas cerâmicas do tipo fibra oca, pentóxido de nióbio, inversão de fases, sinterização.

## ABSTRACT

The membrane separation process has gained emphasis and has been used in a wide variety of applications over the years, such as filtration and gas separation processes. Ceramic membranes are being developed and used in processes that require high temperatures and chemical stability, conditions in which the polymer membranes fail. Ceramic membranes with hollow fiber geometry present a larger area per volume of membrane, which guarantees a higher productivity when compared to flat membranes. Brazil is the world's largest producer of niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), being the application of this compound little explored in the country. Therefore, in this study,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  is proposed for the first time as the starting material for the production of ceramic hollow fiber membranes by the phase inversion and sintering process. The membranes were made using high purity  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  powder as received and after wet milling process. TG/DTA analyzes showed the thermal stability of the material with increasing the temperature and confirmed its high purity. XRD and Raman spectroscopy analyzes revealed the same monoclinic crystalline phase, H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , for the ceramic material at all the sintering temperatures evaluated. The as received material had a high average particle size ( $D_{50}$  of  $42.9 \mu\text{m}$ ), which caused the formation of porous and fragile membranes. The membranes produced with the ground material and no air-gap region formed filaments from the outer and inner surfaces of the precursor, and a sponge region remained at the center. Air-gap of 5 and 15 cm formed a filamentous region near the inner surface and a sponge region from the outer surface of the membranes. The increased in the sintering temperature promoted a process of grain densification and pore closure, increasing the mechanical resistance of the produced membranes and reducing their water permeability. The membrane produced without an air-gap region and sintered at  $1200^\circ\text{C}$  had a lower mechanical strength ( $7.91 \text{ MPa}$ ) and a higher water permeability ( $3.83 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ) when compared to the membrane produced with 5 cm of air-gap ( $24.2 \text{ MPa}$  and  $2.32 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ). The membrane made with ground powder, air-gap of 5 cm and sintered at  $1100^\circ\text{C}$  showed the highest water flow ( $7.38 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ ) while the membrane produced with ground powder, 5 cm of air-gap and sintered at  $1300^\circ\text{C}$  presented the highest mechanical strength,  $93.72 \text{ MPa}$ . Thus,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presents as a promising material for the production of ceramic hollow fiber membranes, being suggested the use of the powder with average particle diameter of less than  $1 \mu\text{m}$  and sintering temperature between  $1200$  and  $1300^\circ\text{C}$  in order to guarantee mechanical resistance and permeability.

**Keywords:** ceramic hollow fiber membranes, niobium pentoxide, phase inversion, sintering.

### 1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de membranas são empregados em uma grande variedade de processos, tais como filtração, tratamento de resíduos, separação de gases, reações catalíticas e dessalinização de água. Por se tratar de um material de baixo custo, os polímeros são os mais utilizados na fabricação de membranas. Entretanto, em operações que requerem elevadas temperaturas e condições altamente ácidas ou básicas no meio, as membranas poliméricas tornam-se instáveis, sendo a sua utilização limitada (Smid et al., 1996).

Sendo assim, membranas cerâmicas estão sendo amplamente desenvolvidas e empregadas em processos sob condições onde as membranas poliméricas não são adequadas. As vantagens das membranas cerâmicas incluem sua alta estabilidade química e térmica, além de resistirem a elevadas pressões e possibilitarem uma facilidade de limpeza. Em relação a geometria, quando comparadas com as membranas planas, as membranas cerâmicas do tipo fibra oca exibem uma maior área de superfície por volume de membrana, resultando em uma maior produtividade (Ismail e Li, 2008; Li, 2010).

A inversão de fases é a técnica mais utilizada para preparação de membranas poliméricas, através da qual uma ampla variedade de morfologias pode ser obtida, adequadas para diferentes aplicações. Recentemente esse método de inversão de fases foi modificado com sucesso para preparação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca (Tan et al., 2001; Liu et al., 2003). O processo de inversão de fases ocorre quando uma suspensão cerâmica uniforme contendo partículas de material cerâmico, solvente, polímero (plastificante), bem como algum aditivo agindo como dispersante, sofre solidificação quando imerso em um banho de um não-solvente para o polímero (Lee et al., 2016).

Atualmente a maioria das membranas cerâmicas são fabricadas a partir de óxidos metálicos, sendo que devido à sua excelente estabilidade química, térmica e estrutural a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é o material mais utilizado. Porém, as membranas de alumina apresentam como desvantagem as elevadas temperaturas de sinterização requeridas para sua produção (geralmente superiores a  $1500^\circ\text{C}$ ). Além do mais, o pó de alumina é um material de custo elevado e que requer uma baixa granulometria para garantir a porosidade e a resistência mecânica necessária para a membrana, o que acaba por aumentar o preço do seu processo de fabricação (Liu et al., 2003; Fang et al., 2012).

Uma vez que o pó de alumina e a alta temperatura de sinterização necessária demandam altos custos para a fabricação das membranas cerâmicas, tem havido um grande número de estudos de forma a se obter membranas a partir de outros materiais (Bessa et al., 2017).

O Brasil é o detentor de aproximadamente 98% das reservas mundiais de nióbio e, por não ter tecnologia suficiente para aplicar esse material internamente, exporta cerca de 95% do que produz. Esse metal é comercializado em sua forma concentrada, ferronióbio e como pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) (Souza et al., 2013). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um sistema complexo, que apresenta um grande polimorfismo gerando diferentes fases e estruturas cristalinas, com propriedades com potencial para diferentes aplicações (Nico et al., 2016). Devido ao contexto atual de abundância do nióbio no Brasil, novas utilizações para o elemento são bem-vindas e devem ser incentivadas.

Sendo assim, sua forma de óxido ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) está sendo proposta neste trabalho pela primeira vez como material alternativo para produção de membranas cerâmicas com morfologia do tipo fibra oca a partir da técnica de inversão de fases e sinterização.

---

## CAPÍTULO 2

---

### 2. OBJETIVOS

#### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza na produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca pelo método de inversão de fases e sinterização.

#### 2.2 Objetivos específicos

- Investigar o efeito da temperatura de sinterização nas características do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza utilizado.
- Avaliar as características das membranas do tipo fibra oca produzidas com o pó conforme recebido e após moagem por via úmida.
- Investigar a influência dos parâmetros de produção (vazões do líquido coagulante interno e da suspensão cerâmica, altura entre o banho de coagulação e a peça extrusora (*air-gap*), profundidade do banho de coagulação) e da temperatura de sinterização na morfologia, permeabilidade e resistência mecânica das membranas cerâmicas do tipo fibra oca fabricadas.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Processos de separação por membranas

Os processos de separação utilizando membranas apresentam uma vasta aplicação na indústria e oferecem vantagens por se tratar de uma tecnologia limpa, que apresenta uma economia de energia considerável, exibe a possibilidade de uma maior flexibilidade no projeto do sistema e permite a substituição de alguns processos convencionais de filtração, destilação e troca iônica (Skerlos et al., 2001).

A separação por membranas ocorre quando uma corrente líquida ou gasosa atravessa uma membrana semipermeável e, devido a diferenças nas interações físicas e/ou químicas entre os componentes da corrente e o material que forma a membrana, o transporte de uma ou várias espécies químicas é restringido total ou parcialmente. A força motriz para o processo de separação está associada à diferenças de pressão, concentração ou potencial elétrico através da membrana (Van't Hof, 1988; Habert, 2006).

Na Tabela 1 temos os principais processos de separação por membrana e o tipo de força motriz que rege cada processo.

**Tabela 1:** Principais processos de separação por membranas.

<b>Processo de separação</b>	<b>Força motriz</b>	<b>Mecanismo de transporte</b>	<b>Aplicações</b>
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão (0,5-2 bar)	Exclusão	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão (1-7 bar)	Exclusão	Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão (5-25 bar)	Exclusão/Difusão	Purificação de enzimas, biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de pressão (15-80 bar)	Difusão	Dessalinização de águas, concentração de suco de frutas, desmineralização de águas.
Diálise (D)	Gradiente de concentração	Difusão	Hemodiálise, rim artificial, recuperação de NaOH.

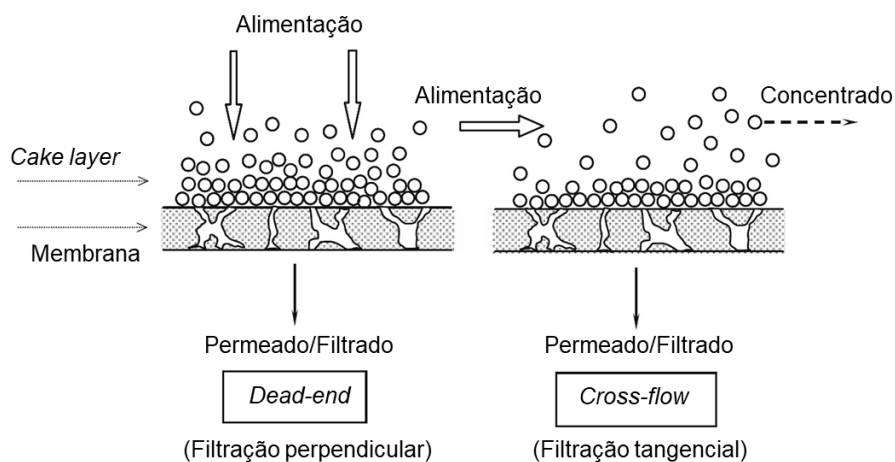
Eletrodiálise (ED)	Gradiente de potencial elétrico	Migração em um campo elétrico	Concentração de soluções salinas, purificação de águas.
Permeação de gases (PG)	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade/Difusão	Recuperação de hidrogênio, separação de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Solubilidade/Difusão	Desidratação de álcoois, eliminação de compostos voláteis da água.

Fonte: Adaptado de Habert (2006).

A filtração por membranas pode ser operada basicamente em dois modos: *dead-end* (perpendicular) e *cross-flow* (paralelo). No tipo *dead-end*, todo o fluxo de alimentação atravessa a membrana perpendicularmente. Nesse tipo de filtração as partículas retidas e outros componentes acumulam-se dentro da membrana ou em sua superfície, resultando no aumento da espessura da camada e causando o declínio do fluxo do permeado com o tempo, requerendo a parada do processo para limpeza ou substituição da membrana (Li e Li, 2015).

Na filtração do tipo *cross-flow* a corrente de alimentação se move paralelamente à superfície da membrana, sendo que apenas uma parte da corrente atravessa a membrana sob ação de alguma força motriz. Como a corrente desse tipo de filtração é tangencial, o modo *cross-flow* pode resultar em fluxos de permeação muito mais elevados uma vez que a remoção do material ocorre continuamente ao longo da corrente. Entretanto, esse tipo de filtração requer o emprego de equipamentos mais complexos e um maior custo de operação quando comparado a filtração do tipo *dead-end* (Wang et al., 2008).

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática para esses dois tipos de filtrações discutidas.

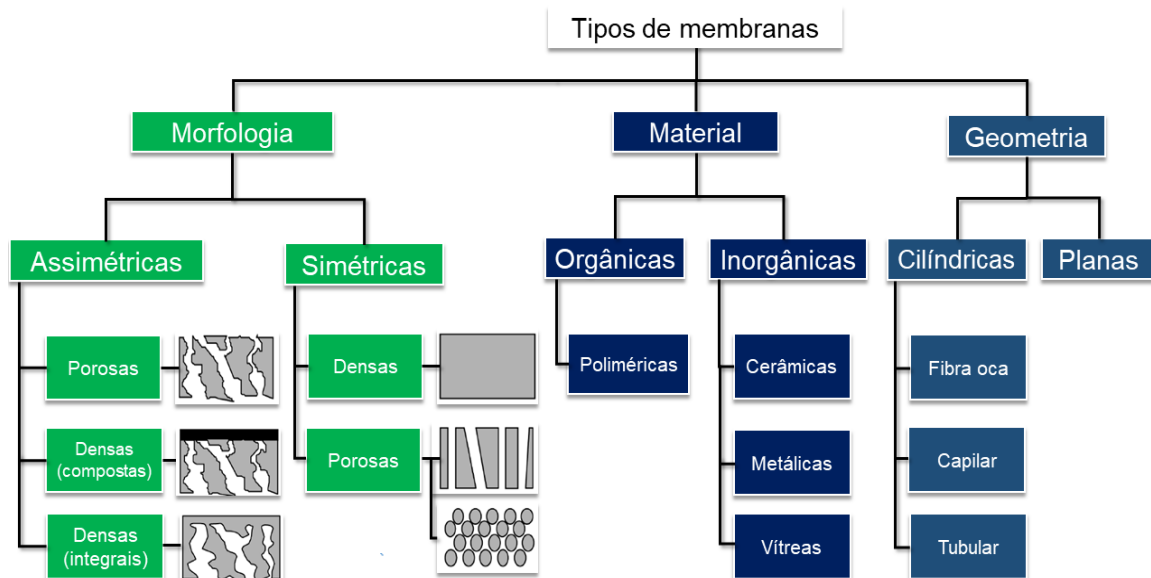


**Figura 1:** Comparação esquemática entre as filtrações do tipo *dead-end* e *cross-flow*.

Fonte: Adaptado de Wang et al. (2008).

## 3.2 Tipos de membranas

De uma maneira geral, as membranas sintéticas podem ser classificadas de acordo com três parâmetros: morfologia, material de fabricação e geometria. A Figura 2 apresenta um esquema com os tipos de membranas, onde cada grupo será melhor detalhado nos tópicos seguintes.



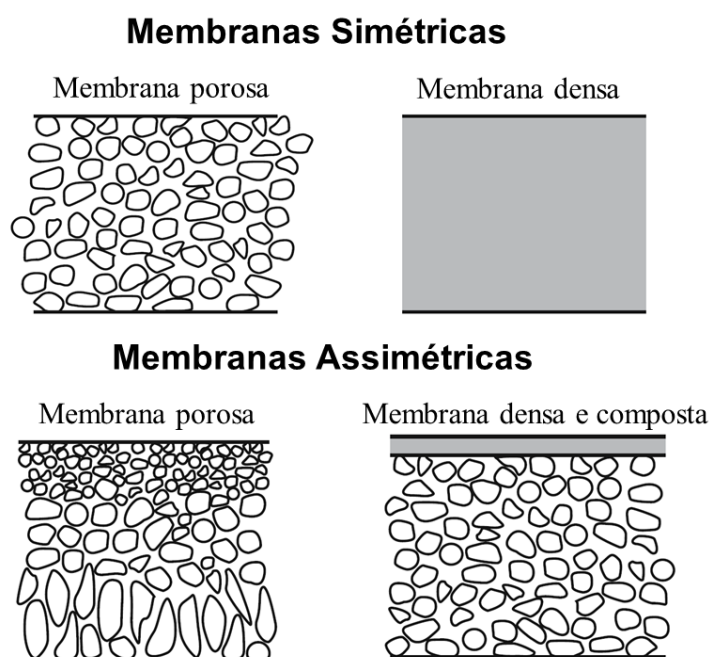
**Figura 2:** Esquema da classificação das membranas sintéticas em relação a morfologia, material de fabricação e geometria.

Fonte: Adaptado de Habert (2006)

### 3.2.1 Classificação das membranas quanto a morfologia

Em relação a morfologia, quando as membranas apresentam as mesmas características ao longo de sua espessura elas são classificadas como simétricas ou isotrópicas, entretanto quando alteram sua morfologia ao longo da estrutura são denominadas assimétricas ou anisotrópicas. Membranas simétricas apresentam estrutura densa ou porosa, com poros de diâmetros regulares ao longo de sua espessura. Já as membranas assimétricas apresentam poros muito menores do que os encontrados no suporte em sua camada superior, ou mesmo uma camada seletiva densa. Essas membranas assimétricas podem ainda ser classificadas em compostas, quando um material diferente da camada suporte é usado para a formação da camada seletiva densa, ou integrais, quando as

duas regiões são constituídas do mesmo material (Baker, 2004; Habert, 2006). Na Figura 3 temos uma representação esquemática de membranas simétricas e assimétricas.



**Figura 3:** Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas simétricas e assimétricas.

Fonte: Adaptado de Baker (2004).

### 3.2.2 Classificação das membranas quanto ao material de fabricação

Levando em conta o tipo de material utilizado em sua fabricação, as membranas podem ser classificadas em orgânicas e inorgânicas. As membranas inorgânicas são produzidas a partir de materiais cerâmicos, metálicos e vítreos, enquanto que as orgânicas são fabricadas com materiais poliméricos sintéticos ou biológicos (Mulder, 2012).

Polisulfona e polietersulfona são polímeros vastamente utilizados como materiais de suporte para formação de membranas compostas ou como materiais básicos para membranas de ultrafiltração devido as suas propriedades químicas e boa estabilidade térmica. Estudos relacionados a processos de pervaporação, reações químicas, dessalinização e separação gasosa estão associados ao emprego dessas membranas poliméricas (Li, 2007).

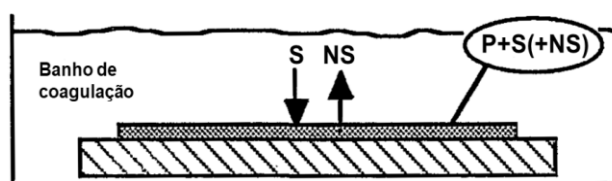
As membranas cerâmicas são utilizadas principalmente em processos de microfiltração e ultrafiltração, os quais requerem resistência térmica e química (ou seja, meios de alta alcalinidade ou alta acidez) das soluções de alimentação (Baker, 2004). Exemplos de materiais cerâmicos comumente utilizados na produção de membranas são  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , ou uma combinação desses materiais (Li, 2007).

Membranas metálicas são produzidas a partir de metais de transição como o paládio, tungstênio, prata e molibdênio, que podem ser empregados puros ou na forma de ligas. Devido às propriedades desses metais tais como resistência mecânica, plasticidade e alta condutividade, as membranas metálicas são utilizadas principalmente em atividades catalíticas (Habert, 2006). Membranas metálicas densas, em especial as formadas a partir de paládio, costumam ser utilizadas para separação de hidrogênio em misturas gasosa (Mulder, 2012).

### 3.2.3 Classificação das membranas quanto a geometria

As membranas ainda podem ser classificadas levando em conta sua forma geométrica em planas ou cilíndricas. As cilíndricas, por sua vez, ainda são divididas quanto ao diâmetro do tamanho da membrana em: tubular ( $D > 3 \text{ mm}$ ), capilar ( $0,5 < D < 3 \text{ mm}$ ) e de fibra oca ( $D < 0,5 \text{ mm}$ ) (Habert, 2006).

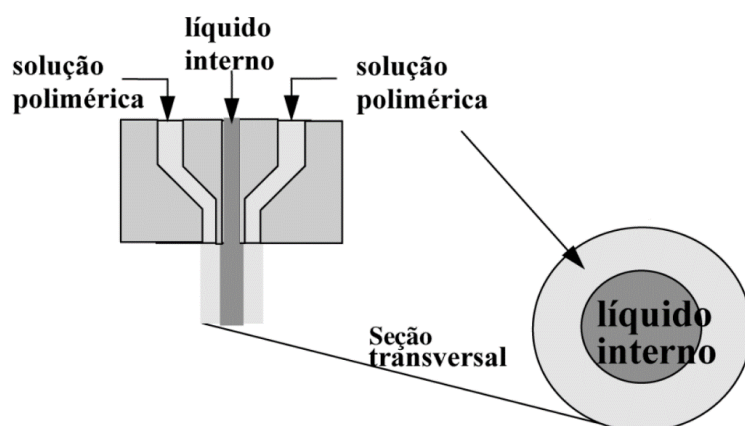
Membranas planas são normalmente preparadas vertendo uma solução polimérica em um suporte e deixando secar por um curto período de tempo antes de mergulhar a solução em um banho de não-solvente. O não-solvente penetra a partir da face da membrana que não está conectada com o suporte, sendo que a composição da fase aderida permanece constante até que o não-solvente penetre essa parte (Hasbullah et al., 2011). A Figura 4 mostra um esquema para esse processo.



**Figura 4:** Esquema de preparação de membranas planas por precipitação e imersão de fases. Sendo S: solvente, NS: não-solvente e P: polímero.

Fonte: Adaptado de Van't Hof (1988).

Membranas capilares e na forma de fibras ocas podem ser preparadas por meio de várias técnicas, sendo a extrusão a frio com precipitação por imersão a que possibilita maior flexibilidade em termos de morfologia da membrana. Nesta técnica, conforme ilustrada na Figura 5, uma solução de polímero e solvente sofre extrusão em um banho contendo um não-solvente ao polímero, onde ocorre a precipitação. A extrusora apresenta dois orifícios circulares concêntricos, um por onde escoam a solução e no outro um líquido (líquido coagulante interno) que visa evitar o colapso da solução. Em alguns casos o líquido interno pode ser o mesmo utilizado no banho de precipitação (Habert, 2006).



**Figura 5:** Esquema de uma extrusora para a produção de membranas na forma de fibra oca ou capilares.

Fonte: Habert (2006).

As membranas do tipo fibra oca têm se mostrado como uma das mais importantes geometrias para membranas, uma vez que apresentam uma maior área superficial por volume e uma estrutura autoportante. Dependendo da relação entre a espessura da parede e o diâmetro externo da membrana, elas podem suportar pressões de até 100 bar, sendo utilizadas principalmente em separações gasosas (Hasbullah et al., 2011).

### 3.3A técnica de inversão de fases

Existem várias técnicas para a produção de membranas sintéticas que podem utilizar tanto materiais inorgânicos (cerâmicas, metais e vítreos) como orgânicos (polímeros). A natureza do material que constitui a membrana, bem como sua morfologia, implica no tipo de aplicação e na eficiência da membrana no processo de separação. A

produção de membranas com estrutura porosa tem como objetivo principal obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros. Dentre as mais importantes técnicas para produção de membranas tanto poliméricas quanto inorgânicas estão o estiramento, sinterização, gravação (*track etching*), *coating* e inversão de fases (Mulder, 2012).

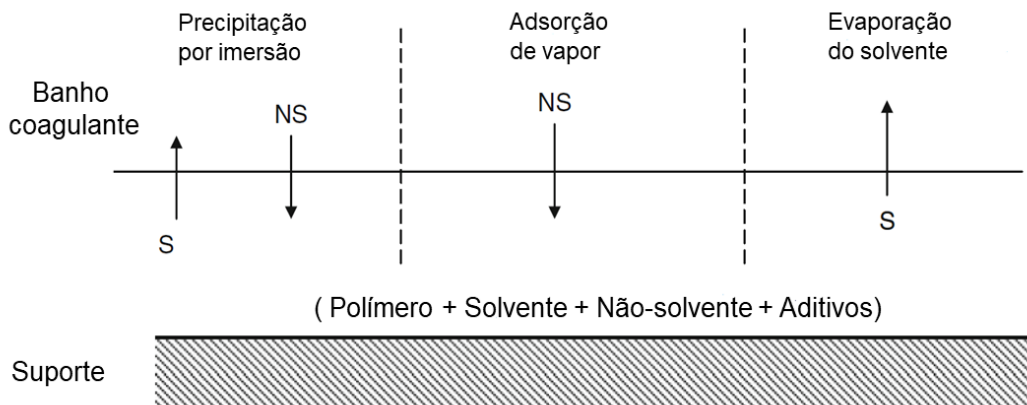
A inversão de fases é a técnica mais utilizada para preparação de membranas poliméricas devido a sua grande versatilidade. A partir dela uma ampla variedade de morfologias pode ser obtida, resultando desde em membranas muito porosas que são utilizadas em processos de microfiltração, ou com estruturas mais densas utilizadas em osmose reversa, por exemplo (Mulder, 2000).

A técnica de inversão de fases ocorre quando um polímero é transformado, de forma controlada, de uma solução do estado líquido para o estado sólido. O processo é iniciado com a indução do estado de supersaturação da solução polimérica, promovendo uma desestabilização através da adição um não-solvente para o polímero ou pela mudança da temperatura da solução. Uma instabilidade é então alcançada e a solução polimérica tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas: uma rica em polímero, que dará origem à estrutura da membrana, e outra pobre em polímero, que dará origem aos poros (Habert, 2006).

Para se obter um determinado controle sobre o processo de inversão de fases, algumas técnicas têm sido empregadas, onde dois diferentes mecanismos de separação são envolvidos (Wang et al., 2008):

1- Separação de fases induzida termicamente: Uma solução polimérica é preparada em alta temperatura e em seguida resfriada. A partir da diminuição da temperatura, o processo de precipitação é induzido, iniciando o processo de separação de fases líquido-líquido. A taxa de resfriamento provoca transferência de massa entre as fases líquidas e influencia na morfologia final da membrana.

2- Separação de fases induzida por difusão: através do contato da solução polimérica com um líquido ou vapor, a troca de massa difusional leva a uma mudança na composição local do filme do polímero e a precipitação é induzida. Para isso, três tipos de técnicas foram desenvolvidas, conforme pode ser visto na Figura 6.



**Figura 6:** Representação esquemática das técnicas de precipitação por imersão, adsorção de vapor e evaporação do solvente. Sendo S: solvente e NS: não-solvente.

Fonte : Adaptado de Wang et al. (2008)

A precipitação por evaporação do solvente é a técnica mais simples de preparação de membranas por inversão de fases. Neste método soluções são preparadas com um solvente volátil, um não-solvente e um polímero. À medida que o solvente evapora, a concentração de polímero na solução aumenta até que a precipitação ocorra, devido à presença do não-solvente (Mulder, 2012).

Na técnica de precipitação pela presença de vapores de não-solvente um filme de polímero e solvente é colocado em uma atmosfera de vapor, onde esta fase vapor é constituída de um não-solvente saturado com o mesmo solvente do filme. Essa alta concentração de solvente na fase vapor impede a evaporação do solvente no filme. A formação da membrana ocorre quando o não-solvente penetra (difunde-se) no filme, resultando em uma membrana microporosa isotrópica (Mulder, 2012).

Na precipitação por imersão uma solução polimérica é imersa em um banho de não-solvente, onde o não-solvente do banho se difunde na solução polimérica enquanto que o solvente se difunde da solução para o banho, ocorrendo assim a precipitação (Wang et al., 2008). Nessa técnica a troca de massa ocorre tendo como força motriz a diferença de potencial químico dos componentes entre o banho e a solução. Dependendo da relação entre os fluxos de solvente e não-solvente, a separação de fases líquido-líquido pode não ocorrer, levando a solução diretamente a vitrificação, formando assim uma membrana densa típica para separação gasosa. Caso contrário, ocorrerá a formação de uma membrana contendo poros na superfície, ideal para aplicação em processos de microfiltração e ultrafiltração (Habert, 2006).



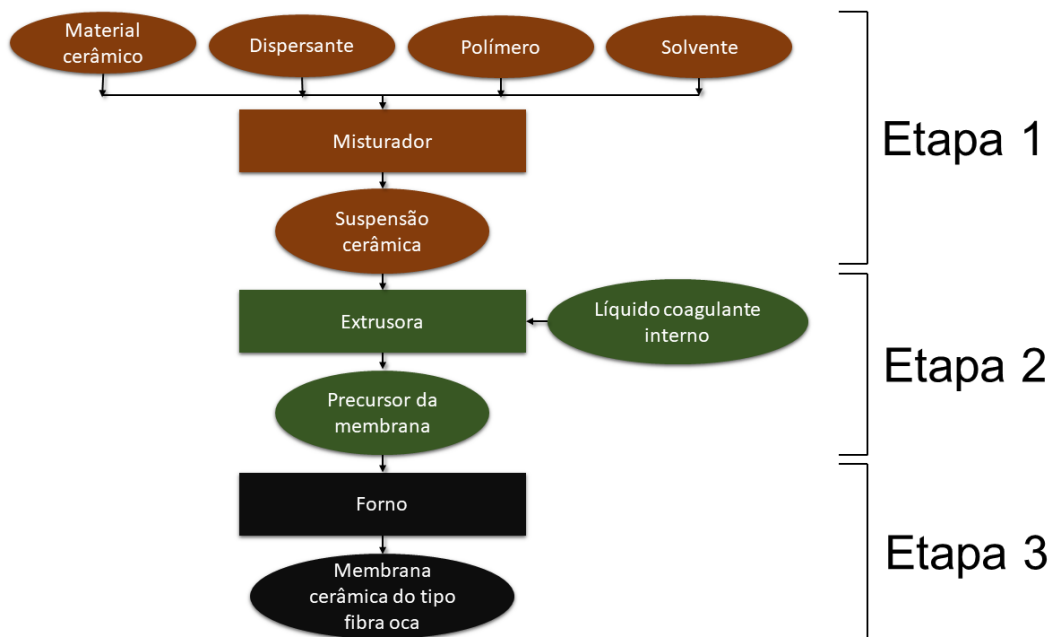
### 3.4 Membranas cerâmicas com geometria do tipo fibra oca

Membranas cerâmicas têm sido amplamente utilizadas por serem quimicamente inertes e estáveis a altas temperaturas, condições essas sob as quais as membranas poliméricas falham. Além disso, as membranas cerâmicas também apresentam resistência à pressão, alta resistência mecânica, longa vida e boas propriedades de defocagem (Yang et al., 1998; Wang et al., 2008).

Comparadas com as membranas de morfologia plana, as membranas do tipo fibra oca apresentam as seguintes vantagens: possuem uma área por volume de membrana muito maior, resultando em uma maior produtividade; apresentam suporte auto-mecânico que pode ser lavado para separação de líquidos e exibem boa flexibilidade e facilidade de manuseio durante a reparação da membrana, fabricação de módulos e a operação do sistema (Matsuura, 1993)

As técnicas de preparação de membranas descritas até agora foram desenvolvidas principalmente para membranas poliméricas. No entanto, estas técnicas podem ser adaptadas para produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca, alvo de estudo desse trabalho.

A formação de membranas do tipo fibra oca é um processo complexo que implica em sofisticadas considerações mecânicas, termodinâmicas e cinéticas (Wang et al., 2008). A produção de membranas do tipo fibra oca pode ser realizada através do método de inversão de fases por precipitação por imersão, a partir de três etapas principais: (1) Preparação da suspensão que sofrerá extrusão, (2) Extrusão do precursor da membrana do tipo fibra oca e, por fim, (3) Sinterização (Tan et al., 2011). A Figura 7 mostra um fluxograma para produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando o método de inversão de fases e sinterização. Cada uma das três etapas evidenciadas será melhor discutida a seguir.



**Figura 7:** Fluxograma para o processo de produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando o método de inversão de fases e posterior sinterização.

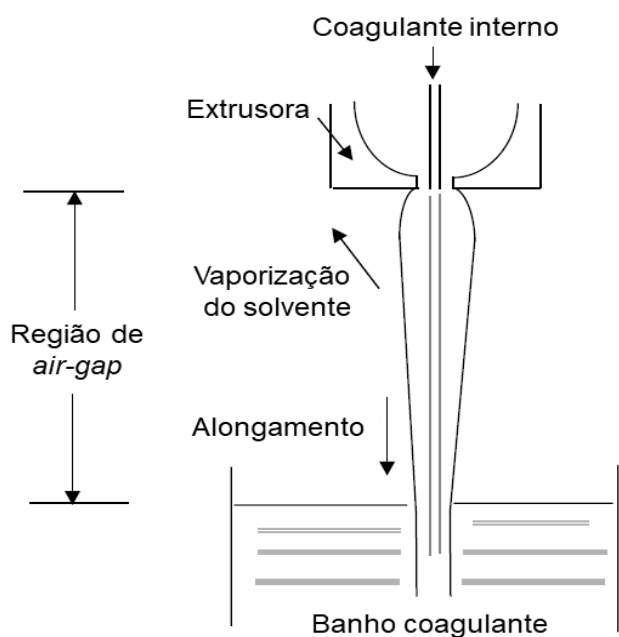
Fonte: Adaptado de Kingsbury et al. (2010).

**Etapa (1) – Preparação da suspensão que sofrerá extrusão:** Os principais componentes da suspensão para fabricação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca são os pós cerâmicos, aditivos e solvente. Na seleção dos pós cerâmicos o tamanho das partículas e sua distribuição, bem como sua forma, afetam a porosidade, o tamanho dos poros e a distribuição do tamanho dos poros na membrana final (Hsieh, 1996). Aditivos como ligantes plastificantes (polímeros), defloculantes/dispersantes, agentes antiespumantes e formadores de poros são usados para se obter as propriedades requeridas para a suspensão (Li, 2010). O solvente utilizado deve dissolver os aditivos e apresentar uma alta taxa de troca com o não-solvente do banho de coagulação. As taxas de saída do solvente da membrana e entrada do não-solvente afetam a estrutura transversal e a morfologia da membrana formada (Hsieh, 1996).

O primeiro passo para formação da suspensão é promover a dispersão das partículas do material cerâmico na presença de um dispersante e solvente. Para isso, uma quantidade predeterminada de dispersante é dissolvida no solvente, para que o pó seja então adicionado em seguida. O objetivo do procedimento de dispersão é revestir as partículas primárias com o dispersante, desmembrar qualquer aglomerado formado e manter as partículas afastadas

de efeitos estéricos e eletrostáticos. A solução passa então por um processo de mistura para garantir uma maior homogeneidade dos componentes. Feito isso, o próximo passo é a adição de um material ligante (polímero), sendo a suspensão colocada em um misturador novamente. Por fim, antes que a suspensão seja submetida ao processo de extrusão e formação do precursor das membranas, a desgaseificação é feita de forma a eliminar bolhas de ar que possam ter se formado durante o processo de mistura. Essas bolhas causam defeitos no precursor da membrana podendo levar a rachaduras durante o processo de sinterização (Li, 2010).

**Etapa (2) - Extrusão do precursor das membranas do tipo fibra oca:** As membranas são formadas através do método de inversão de fases por precipitação por imersão utilizando uma extrusora e um banho de coagulação, conforme ilustrado pela Figura 8.

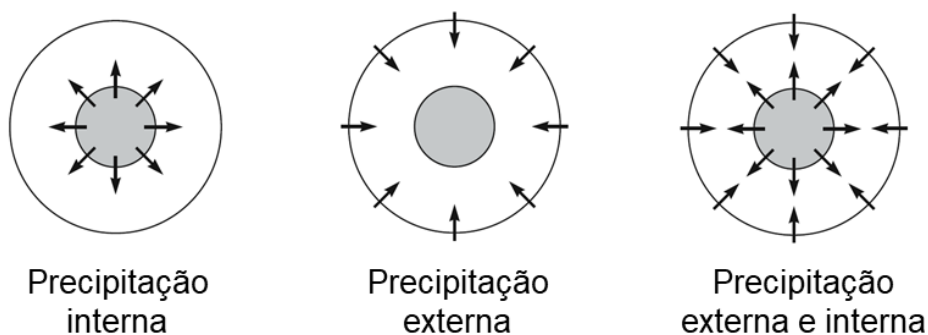


**Figura 8:** Representação esquemática de um processo de extrusão de membranas do tipo fibra oca.  
Fonte: Adaptado de Hasbullah et al. (2011).

O precursor das membranas do tipo fibra oca é formado por uma extrusora de tubo em orifício, normalmente com diâmetro de orifício/diâmetro interno do tubo de 3,0/1,2 mm (Li, 2010). No orifício interno passa o líquido coagulante interno, enquanto que a suspensão cerâmica atravessa o orifício externo da extrusora. Uma certa distância (*air-gap*) entre a

extrusora e o banho de não-solvente pode ser aplicada, provocando a evaporação do solvente e a formação de uma fina camada na parede externa do precursor (Baker, 2004).

O tempo de evaporação que ocorre na região de *air-gap*, a escolha do líquido coagulante interno e do não-solvente no banho coagulante são variáveis críticas que interferem no processo de precipitação e, por consequência, na morfologia final do precursor. Por exemplo, se água é utilizada como coagulante interno e o banho de coagulação contém algum solvente, o processo de precipitação ocorrerá primeiro e mais rapidamente na superfície interna da membrana. Já no caso de o coagulante interno ter algum solvente e o banho ser a água, o processo de precipitação se iniciará a partir da superfície externa da membrana. Em muitos casos a precipitação se inicia nas superfícies interna e externa ao mesmo tempo, conforme pode ser visto na Figura 9. Devido ao seu baixo custo e por ser ambientalmente correto, a água é na maioria das vezes utilizada como líquido coagulante externo (Baker, 2004).



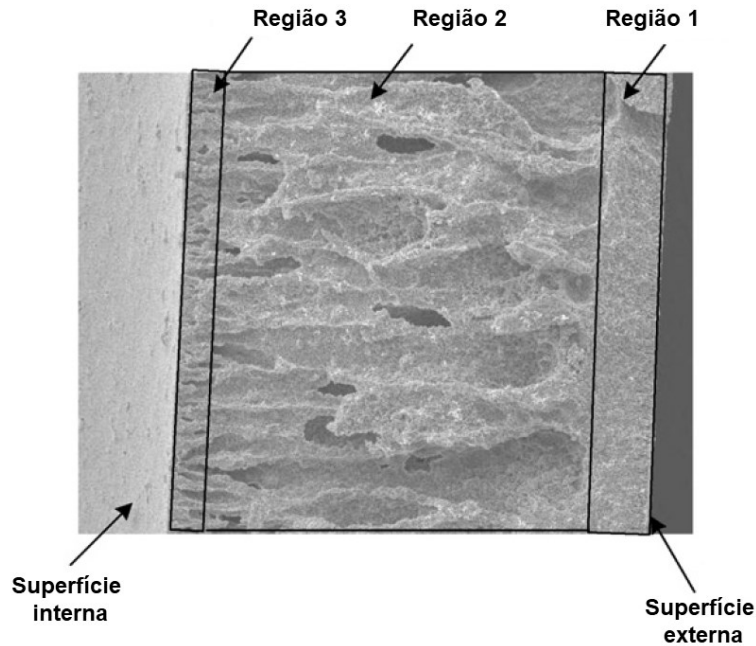
**Figura 9:** Esquema demonstrando os processos de precipitação interna, externa e externa e interna ao mesmo tempo.

Fonte: Adaptado de Kopp et al. (1994)

A presença de um alto teor de umidade ao redor do precursor pode induzir a uma precipitação antecipada, afetando a morfologia da membrana ao passo que aumenta a espessura da sua camada seletiva externa (Chung et al., 1992). Entretanto, se o tempo de duração que o precursor passa pela região de *air-gap* for muito curto ou se houver uma rápida volatilização do solvente, a adsorção da umidade da água sobre o precursor nascente pode ser diminuída e os efeitos da umidade podem ser negligenciados (Kesting e Fritzsche, 1993).

Devido ao peso da membrana nascente, o precursor da membrana é esticado quando está sendo formado devido à força da gravidade. Ao sair da extrusora e entrar em contato com o líquido coagulante interno, a viscosidade da suspensão cerâmica aumenta devido a precipitação do polímero que é iniciada, proporcionando um certo grau de resistência ao alongamento e à quebra do precursor que está sendo formado. Se a viscosidade da suspensão é inicialmente baixa, o tempo necessário para a fibra nascente ganhar força suficiente para resistir à quebra é muito longo, sendo esta esticada até atingir o ponto de ruptura. O grau de alongamento do precursor e sua tendência a se romper durante a extrusão dependem do peso/comprimento da fibra nascente que é suportado pela região próxima da extrusora, que é determinado pela profundidade do banho de precipitação. Se a viscosidade inicial da suspensão for suficientemente alta, ao passo que a fibra nascente entra em contato com o líquido coagulante interno ela irá adquirir força mecânica mais rápido e resistirá ao alongamento e à ruptura. Da mesma forma, se a profundidade do banho de precipitação for reduzida, o peso da fibra que é suportada pela região perto da saída da extrusora também é reduzido e o alongamento e quebra da fibra são impedidos (Kingsbury, 2010).

Durante o processo de inversão de fases uma morfologia assimétrica pode ser formada nas membranas cerâmicas do tipo fibra oca constituída de uma região esponjosa (*sponge-like*) formada pelo empacotamento das partículas cerâmicas, e uma região com estrutura porosa (*finger-like*) que pode se assemelhar a micro-canais longos, retos, cilíndricos ou altamente empacotados. Em membranas poliméricas, essas estruturas do tipo *finger-like* são constituídas por *macrovoids* (Lee et al., 2015). Uma estrutura assimétrica de uma membrana do tipo fibra oca é mostrada na Figura 10, onde a Região 1 apresenta uma estrutura esponjosa do tipo *sponge-like*, a Região 2 corresponde ao tipo *finger-like*, e a Região 3 próxima à superfície interna pode ser ocupada tanto por uma estrutura do tipo *sponge-like* quanto por uma do tipo *finger-like*, dependendo dos parâmetros de produção do precursor.



**Figura 10:** Seção transversal de uma membrana assimétrica do tipo fibra oca constituída por regiões do tipo *sponge-like* e *finger-like*.

Fonte: Adaptado de Kingsbury et al. (2010).

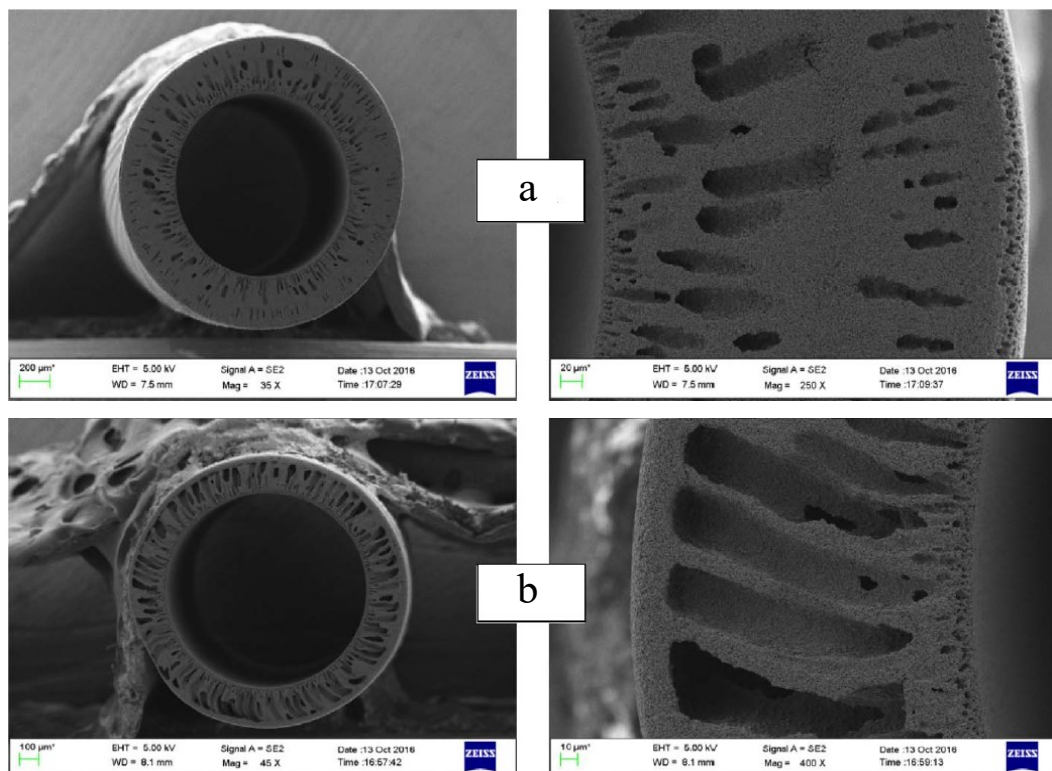
Em seu trabalho, Addad e Panine (1999) propõem um modelo para a formação de *macrovoids* no processo de inversão de fases em membranas poliméricas. Segundo eles, a difusão do solvente para o banho de não-solvente após a imersão da solução polimérica promove a formação de uma interface entre a solução e o banho, que sofre uma instabilidade provocada pela corrente do solvente. A interface então se rompe e a instabilidade acaba por formar orifícios através da interface, permitindo a rápida intrusão do não-solvente na solução polimérica. Esta invasão dá origem ao crescimento de *macrovoids* abaixo da interface, ao passo que a concentração de solvente na solução diminui e atinge determinado valor. Assim, a transição vítrea da solução polimérica ocorre a temperatura ambiente e a estrutura do precursor da membrana é formado.

Uma vez que a estrutura do tipo *finger-like* diminui a resistência mecânica da membrana, sua formação pode não ser desejável dependendo do processo ao qual a membrana será aplicada. Em processos de alta pressão a presença desses poros alongados pode levar a compactação ou colapso da membrana. Por outro lado, a estrutura do tipo *finger-like* é adequada para processos de ultrafiltração (Smolders et al., 1992).

A formação de poros alongados na superfície interna da membrana e a ausência de uma região esponjosa interna permite uma deposição mais fácil de catalisadores nesses vazios, por exemplo. Já a região esponjosa da membrana pode funcionar tanto como uma

membrana densa de separação ou como substrato para deposição de uma camada de separação, como uma membrana de Pd permeável a hidrogênio (Wu et al., 2009).

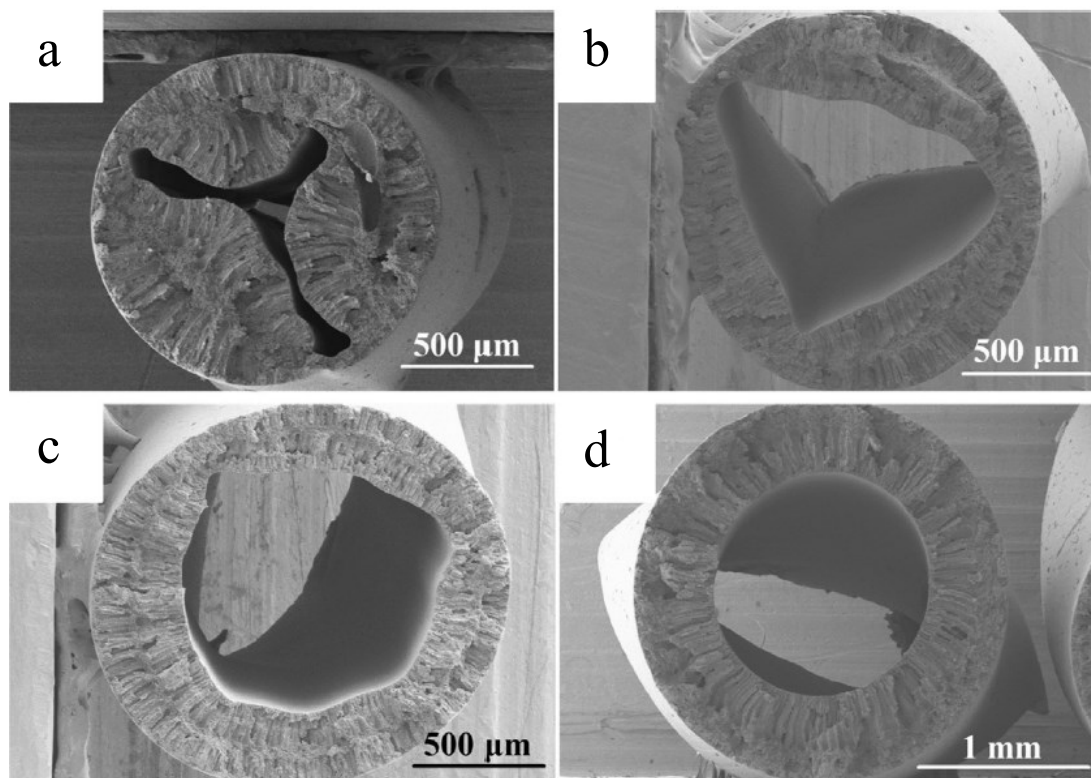
Estruturas do tipo *finger-like* foram observadas no trabalho de García-Fernández et al. (2017), que produziram membranas cerâmicas do tipo fibra oca pelo método de inversão de fases e sinterização utilizando alumina, N-metil-2-pirrolidona (solvente), polietersulfona (polímero), arlacel (aditivo) e água deionizada (coagulante interno). Na Figura 11 temos duas membranas fabricadas pelos autores, uma sem *air-gap* (a) e outra com um *air-gap* de 5 cm (b), onde é possível observar a formação de poros alongados do tipo *finger like*. Em (a) a ausência de uma região de *air-gap* promoveu a formação de estruturas filamentosas originadas tanto a partir da superfície externa da membrana, quanto da região interna. Já em (b) houve a formação de uma camada esponjosa a partir da superfície externa devido a utilização do *air-gap* de 5 cm, enquanto que poros alongados do tipo *finger like* oriundos da parede interna da membrana podem ser observados.



**Figura 11:** Imagens obtidas por MEV da seção transversal e da parede das membranas de alumina do tipo fibra oca produzidas por García-Fernández et al. (2017) sendo (a) sem *air-gap* e (b) com *air-gap* de 5 cm.

As vazões do líquido coagulante interno e da suspensão cerâmica durante o processo de extrusão também são parâmetros que influenciam diretamente na morfologia

das membranas fabricadas. Em seu trabalho, Li et al. (2016) produziram membranas cerâmicas compostas do tipo fibra oca e investigaram a influência dessas vazões, sendo a suspensão cerâmica utilizada constituída por bauxita e alumina (materiais cerâmicos), N-metil-2-pirrolidona (solvente), arlancel (aditivo) e água da torneira (coagulante interno). Na Figura 12 são apresentados os resultados para as membranas produzidas utilizando-se diferentes vazões e um *air-gap* fixo de 10 cm. Através das imagens percebe-se que para as vazões de 5 mL min<sup>-1</sup>, 10 mL min<sup>-1</sup> e 15 mL min<sup>-1</sup> houve uma deformação do contorno interno das membranas, enquanto que um contorno totalmente circular foi observado quando a vazão foi aumentada para 20 mL min<sup>-1</sup>. Isso implica que vazões ideais de líquido coagulante interno e suspensão são necessárias durante o processo de extrusão de forma a se obter um contorno circular interno e uma espessura homogênea ao longo da estrutura do precursor.



**Figura 12:** Imagens por MEV das membranas do tipo fibra oca produzidas por Li et al. (2016) com diferentes vazões para o líquido coagulante interno: (a) 5 mL min<sup>-1</sup>, (b) 10 mL min<sup>-1</sup>, (c) 15 mL min<sup>-1</sup> e (d) 20 mL min<sup>-1</sup>.

**Etapa (3) – Sinterização:** Geralmente o processo de sinterização ocorre quando a temperatura do material excede de metade a cerca de dois terços o seu ponto de fusão. Essa temperatura será suficiente para causar uma difusão atômica quando temos um processo de

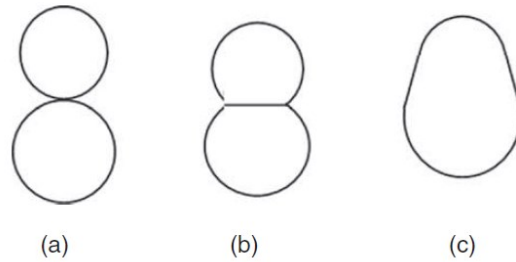


sinterização em estado sólido, ou uma difusão significativa e fluxo viscoso quando uma fase líquida está presente ou produzida por uma reação química (Li, 2010). Dentro da sinterização dos precursores das membranas cerâmicas do tipo fibra oca formados, três etapas principais são necessárias: a pré-sinterização, a termólise e a sinterização final.

A pré-sinterização ocorre em temperaturas superiores a 200°C com o propósito de remover água de cristalização que pode estar presente no material cerâmico, líquidos residuais que possam permanecer após a formação do precursor da membrana e também qualquer umidade que tenha sido absorvida da atmosfera. É importante que o aumento na temperatura seja feito de forma lenta de forma a evitar a formação de fraturas ou rachaduras no precursor devido as tensões de pressão de vapor ou da expansão térmica diferencial de fases (Li, 2007).

A termólise é um processo de queima dos componentes orgânicos como o ligante (polímero) e dispersantes. Um controle adequado do processo de termólise acarreta em uma remoção completa do ligante e evita a deformação, distorção, formação de fissuras ou poros expandidos no precursor, o que pode prejudicar a aplicação da membrana. A termoquímica do ligante e dos aditivos, a concentração de aglutinantes, configuração e dimensão do precursor, taxa de aquecimento e atmosfera do forno podem influenciar no comportamento da termólise. É importante que haja oxigênio disponível durante o processo completo de termólise, uma vez que a sua ausência pode acarretar na formação de carbono residual (Li, 2010).

A sinterização final começa com a densificação inicial, seguida da etapa de engrossamento dos grãos e termina com o fechamento dos poros. A sinterização procede devido à redução da energia livre de superfície que provoca a redução ou eliminação das superfícies livres dos grãos. Isto se deve pela presença de átomos parcialmente coordenados em limites de grãos e superfícies que têm uma energia livre maior do que os átomos totalmente coordenados na maior parte do material. Crescimento de grãos com pouca densificação ocorre em temperaturas mais elevadas, enquanto que uma densificação rápida com crescimento limitado de grãos ocorre a temperaturas mais baixas. O crescimento do grão por empescoçamento é um fenômeno que ocorre devido a variação na pressão de vapor como uma função da curvatura de superfície como pode ser observado na Figura 13 (Li, 2007).



**Figura 13:** Modelo de crescimento de grãos: (a) duas partículas de tamanhos diferentes em contato, (b) crescimento por empescoamento através da difusão superficial entre as partículas e (c) crescimento dos grãos.

Fonte: Li (2010)

Com relação ao material cerâmico utilizado na fabricação de membranas, materiais de óxidos de metais são os mais utilizados, sendo alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), etc. ou a combinação destes, os mais empregados. Devido a sua excelente estabilidade química, térmica e estrutural, as membranas cerâmicas comercializadas nos dias de hoje são fabricadas utilizando alumina. Entretanto, essas membranas apresentam como desvantagem a alta temperatura de sinterização da alumina (superior a  $1500^\circ\text{C}$ ), o que requer uma grande quantidade de calor para sua fabricação, sendo também o pó de alumina um material de alto custo, o que torna a membrana extremamente cara (Koros e Mahajan, 2000; Li et al., 2016).

Sendo assim, tem havido um aumento nas pesquisas para preparação de membranas cerâmicas de baixo custo utilizando outros materiais como caolin (Hubadillah et al., 2016), mulita (Zhu et al., 2015), calcita (Kouras et al., 2017), diatomita (Yeom et al., 2016), dolomita (Bessa et al., 2017), atapulgita (Li et al., 2015), entre outros.

O material cerâmico escolhido de baixo custo deve garantir a resistência mecânica necessária, estabilidade e seletividade para a membrana produzida. Além disso, temperaturas mais baixas de sinterização devem ser aplicadas de forma a reduzir os custos de produção (Tan et al., 2011).

### 3.5 Pentóxido de nióbio

Os óxidos de nióbio ( $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) são um grupo versátil de materiais que apresentam propriedades únicas e interessantes, mostrando grande potencialidade em

aplicações tecnológicas tais como óxidos condutores transparentes, capacitores eletrolíticos sólidos, dispositivos fotocromicos, células solares sensibilizadas por corantes, memristores, entre outros. Cada um desses óxidos é um sistema complexo, com muitas fases e polimorfos, onde o entendimento desses sistemas é muitas vezes insuficiente, com a literatura apresentando muitos trabalhos que relatam informações contraditórias ou inconsistentes (Nico et al., 2016).

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é o que se mostra mais termodinamicamente estável dentre os outros sistemas de nióbio-oxigênio, se apresentando na forma de um sólido branco, insolúvel em água e inerte – exceto em reações com HF e álcalis fundidos (Nowak e Ziolk, 1999). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um material com grande polimorfismo, gerando diferentes fases e estruturas distintas, o que acaba influenciando diretamente em suas propriedades e, por consequência, na sua aplicação final. A temperatura a qual o material é submetido, bem como o método de síntese, os níveis de impureza e as interações com outros componentes são os fatores que influenciam na formação das diferentes fases e estruturas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Ko e Weissman, 1990; Falk et al., 2016).

Contradições na literatura a respeito do polimorfismo do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são antigas e permanecem nos dias de hoje, sendo que nem todas as suas fases são bem conhecidas e catalogadas. Assim sendo, neste trabalho a nomenclatura adotada foi adaptada por Brauer e estendida por Schäfer com a classificação de alguns polimorfos de acordo com a temperatura obtida em: TT, T, M e H (do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, significando baixo-baixo, baixo, médio e alto) para as fases pseudo-hexagonal, ortorrômbica, tetragonal e monoclinica, respectivamente (Schäfer et al., 1966; Nico et al., 2016).

Para temperaturas baixas de tratamento térmico, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se apresenta no estado amorfo. Elevando-se a temperatura para uma faixa de 400-600°C, o material sofre um processo de cristalização e assume a fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esta fase de estrutura pseudo-hexagonal, além dos grupos octaédricos distorcidos ( $\text{NbO}_6$ ), apresenta também bipirâmides pentagonais e hexagonais ( $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$ ). A fase T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser obtida quando o polimorfo TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sofre aquecimento entre 600 e 800°C. A fase T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é uma das mais comumente estudadas e uma das primeiras a ser descrita na literatura. Sua estrutura ortorrômbica é constituída por uma célula unitária onde cada átomo de Nb é cercado por seis ou sete átomos de O, formando octaedros de coordenação distorcidos ou bipirâmides pentagonais. A fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é referida como uma forma metaestável e

menos cristalina da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, estabilizada por vacâncias ou impurezas, tais como OH<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> (Schäfer et al., 1966; Nico et al., 2016).

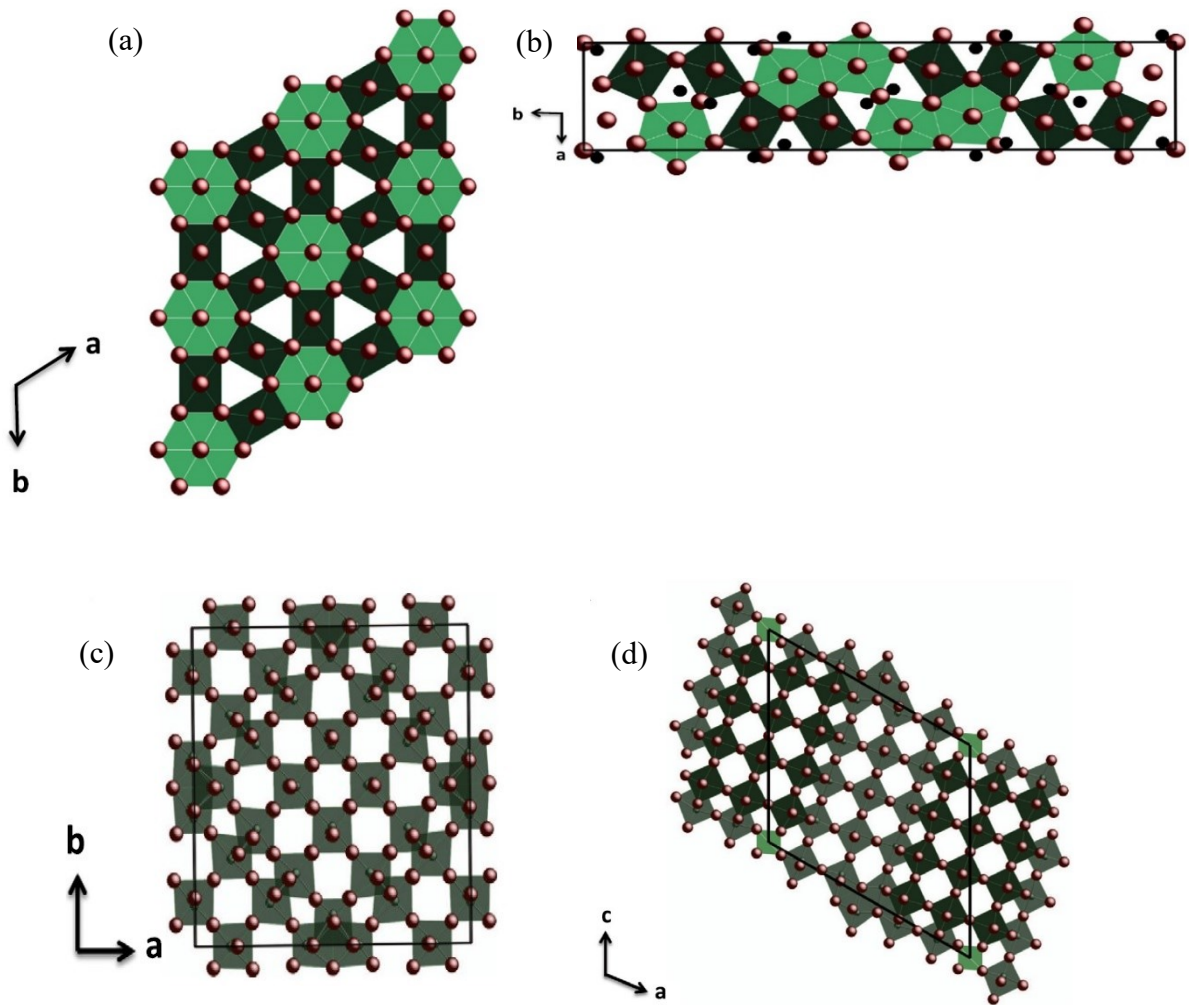
A fase M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> normalmente é formada quando cloreto ou sulfato de ácido nióbico é aquecido entre 900 e 950°C por algumas horas, ou em altas temperaturas, porém por um curto intervalo de tempo. Esta fase também pode ser atingida pela oxidação de Nb e ligas de Nb quando tratadas termicamente a 1000°C em ar (Schäfer et al., 1966). Sua estrutura pode ser descrita por blocos 4x4 de octaedros ligados por compartilhamento de canto, com blocos adjacentes ligados pelas arestas dos octaedros (Valencia-Balvín et al., 2014).

A fase H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser obtida a partir do aquecimento de qualquer polimorfo de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou algum óxido estequiométrico (NbO<sub>2</sub>, NbO ou mesmo o Nb metálico) em temperaturas elevadas superiores a 1000°C em ar (Bach, 2009). Essa fase de estrutura monoclinica contém blocos 3x4 e 3x5 formados por octaedros de NbO<sub>6</sub>, acoplados através da partilha de suas arestas, possuindo um átomo de Nb por unidade de célula (Jehng e Wachs, 1990; Valencia-Balvín et al., 2014).

A fase TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é a que apresenta a estrutura menos termodinamicamente estável, enquanto que a fase H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é a mais estável e provavelmente o polimorfo mais estudado (Braga et al., 2008; Nico et al., 2016).

Em uma visão estrutural todos os cristais de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são baseados em grupos octaédricos de NbO<sub>6</sub> que, dependendo do tipo de ligação, podem se apresentar menos ou mais distorcidos. As ligações com o octaedro podem ser de compartilhamento de canto, compartilhamento de aresta, ou ambas (Reznichenko et al., 2009).

Uma representação das diferentes estruturas dos principais polimorfos do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> segundo nomenclatura por Schäfer é apresentada na Figura 14.



**Figura 14:** Estruturas cristalinas para os polimorfos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  onde temos as células unitárias para as fases (a) TT, (b) T, (c) M e (d) H. Bolas verdes denotam átomos de Nb e vermelhas átomos de O.

Fonte: Valencia-Balvín et al. (2014)

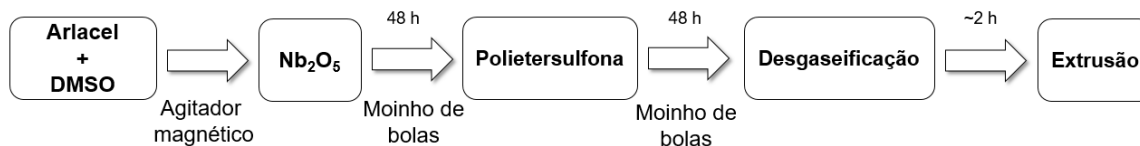
### 4. MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.1 Material

Para as análises desse trabalho foi utilizado o pó de óxido de nióbio de alta pureza (Std HP, 98,5%) cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Polietilenoglicol 30-dipoli-hidroxiestearato (Arlacel P135, Croda, Brasil), polietersulfona (PES, Verdal 3000P, Solvay) e dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec, Brasil) foram usados como dispersante, ligante plastificante e solvente, respectivamente, para formar a suspensão cerâmica. Água da torneira foi utilizada como não-solvente ao polímero no banho de precipitação, enquanto que água deionizada foi usada como coagulante interno para formação do precursor das membranas cerâmicas do tipo fibra oca.

#### 4.2 Produção das membranas cerâmicas do tipo fibra oca

As membranas do tipo fibra oca foram produzidas nos Laboratório de Análises Bioquímica e Laboratório de Processos de Separação por Membranas da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, por meio do método de inversão de fases por precipitação por imersão a partir de adaptações do trabalho de Kingsbury e Li (2009), conforme representado no diagrama da Figura 15. Para a preparação da suspensão cerâmica primeiramente o dispersante (polietilenoglicol 30-dipoli-hidroxiestearato, Arlacel) foi dissolvido no solvente (dimetilsulfóxido, DMSO) através de agitação magnética, antes que o pó  $Nb_2O_5$  fosse adicionado. Feito isso a suspensão cerâmica foi colocada sob agitação em um moinho de bolas durante o período de 48 h. Passado esse tempo de agitação, o polímero (polietersulfona) foi acrescentado à suspensão, e esta foi novamente colocada no moinho de bolas por mais 48 h para homogeneização. Antes da extrusão, a suspensão foi desgaseificada utilizando uma bomba de vácuo a 850 mmHg até que bolhas formadas durante o processo de agitação fossem eliminadas (aproximadamente 2 h).



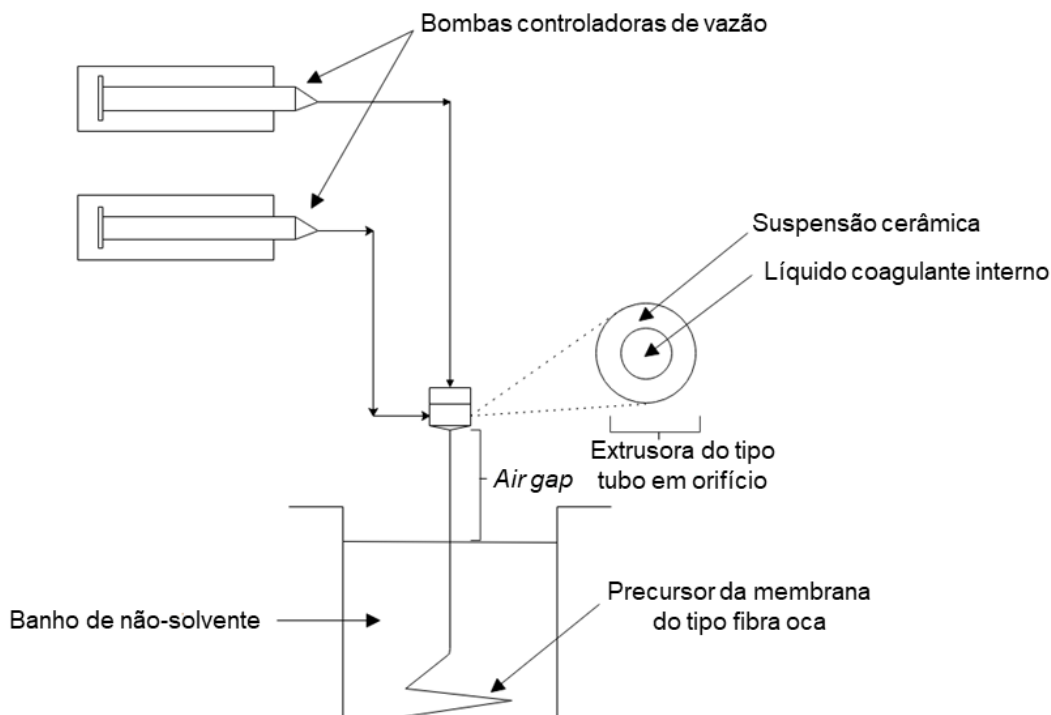
**Figura 15:** Diagrama com as etapas realizadas para a fabricação da suspensão cerâmica.

Como o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  está sendo proposto pela primeira vez para fabricação de membranas com morfologia do tipo fibra oca, não há na literatura proporções estabelecidas para a produção da suspensão cerâmica utilizando esse material. Sendo assim, este trabalho se baseou na pesquisa de Lee et al. (2016), que produziram membranas utilizando alumina, onde a porcentagem do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi ajustada de forma a produzir uma suspensão cerâmica com viscosidade visualmente adequada para sofrer extrusão e formar membranas de morfologia do tipo fibra oca. As proporções de solvente, polímero e dispersante foram mantidas as mesmas do trabalho dos autores para a produção da suspensão cerâmica utilizando tanto o material moído quanto sem moer. Assim sendo, a composição final em peso para a suspensão utilizada está disposta na Tabela 2.

**Tabela 2:** Composição final em peso da suspensão cerâmica utilizada neste trabalho a partir do pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza.

	Alta pureza
<b>Arlacel (%)</b>	0,4
<b>DMSO (%)</b>	33,6
<b>Polietersulfona (%)</b>	6,0
<b><math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math> (%)</b>	60,0

Imediatamente após a desgaseificação a suspensão cerâmica foi submetida ao processo de extrusão através de uma peça extrusora de tubo de orifício (diâmetro externo: 3 mm e diâmetro interno: 1,2 mm) e imersa em um banho coagulante de água. Os fluxos da suspensão cerâmica e do líquido coagulante interno (água deionizada) foram controlados utilizando bombas individuais (Harvard Apparatus, modelo XHF). Após extrusão, o precursor foi deixado no banho coagulante por 48 h para garantir uma inversão de fases completa. Por fim, o precursor foi cortado manualmente no comprimento desejado, lavado com água a fim de se remover possíveis vestígios de solvente, esticado e deixado secar a temperatura ambiente por 48 h. Uma esquematização da unidade experimental de produção de membranas do tipo fibra oca utilizada está ilustrada na Figura 16.



**Figura 16:** Esquemática da unidade experimental de produção de membranas do tipo fibra oca utilizada neste trabalho.

As membranas foram sinterizadas utilizando um forno tipo mufla (Jung, modelo LF00614) nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100 e 1350°C para as membranas produzidas com o pó sem moer, e 600, 800, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1350°C para as membranas preparadas com o material moído. Essas temperaturas foram escolhidas de forma a tentar se obter os principais polimorfos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que variam, de acordo com a literatura, nessas temperaturas, e poder analisar o seu comportamento na estrutura das membranas do tipo fibra oca formadas.

Para o processo de sinterização a temperatura foi aumentada da temperatura ambiente (25°C) até 300°C a uma taxa de 2°C  $\text{min}^{-1}$ , onde permaneceu por 5 h, com o intuito de eliminar traços de água e/ou líquidos residuais no precursor. Então, de 300°C para 600°C à taxa de 1°C  $\text{min}^{-1}$ , onde ficou nessa temperatura pelo período de uma hora para garantir total remoção do polímero. O último passo foi elevar a temperatura de 600°C para as diferentes temperaturas utilizadas neste trabalho, ou manter-se nela no caso da produção da membrana sinterizada nessa mesma temperatura, à taxa de 5°C  $\text{min}^{-1}$ , onde um tempo de 5 h foi utilizado para finalizar o processo de sinterização. A temperatura foi então reduzida novamente para a temperatura ambiente a uma taxa de 5°C  $\text{min}^{-1}$ . Essa

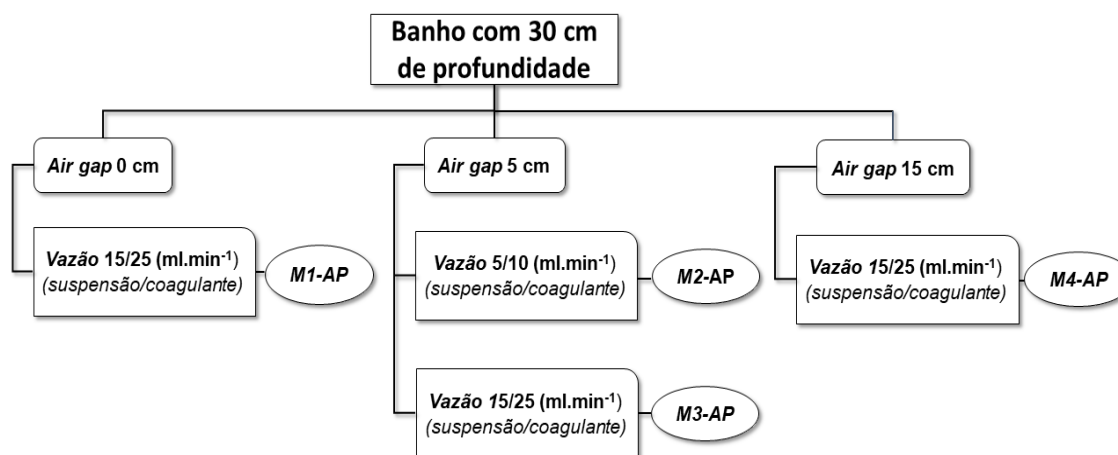


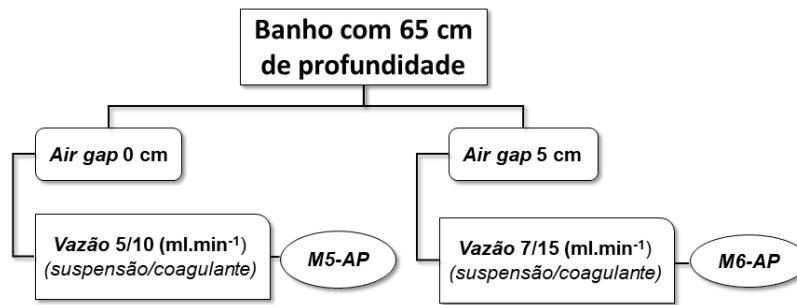
rampa de temperatura é semelhante à usada no preparo de membranas cerâmicas do tipo fibra oca do trabalho de Kingsbury e Li (2009).

O precursor das membranas produzidas a partir do pó sem moer foi formado utilizando um banho de coagulação de 30,0 cm de profundidade, uma região de *air-gap* de 5 cm e vazões de 15 mL min<sup>-1</sup> e 25 mL min<sup>-1</sup> para os fluxos da suspensão cerâmica e da água deionizada utilizada como coagulante interno, respectivamente. A escolha das vazões foram baseadas no trabalho de Li et al. (2016) e determinadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho de forma a se obter membranas com formato regular.

De forma a investigar a influência dos parâmetros de produção na morfologia das membranas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> feitas com o pó moído, a profundidade do banho coagulante, a região de *air-gap* e as vazões da suspensão cerâmica e do líquido coagulante interno foram variadas.

A Figura 17 apresenta os diagramas das variáveis utilizadas para a produção das membranas com o pó submetido ao processo de moagem. Neste trabalho as membranas produzidas com o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza foram identificadas por MX-AP, sendo que X corresponde ao número da membrana produzida. A altura do banho de coagulação com menor profundidade utilizada foi de 30,0 cm entre a superfície da água e o fundo do tanque, enquanto que o banho com maior profundidade tinha 65,0 cm de altura.



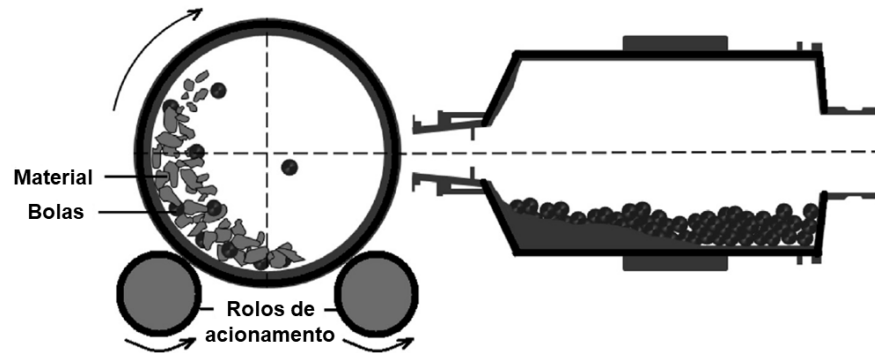


**Figura 17:** Diagrama relacionando os parâmetros utilizados no processo de produção das membranas do tipo fibra oca a partir do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza após processo de moagem por via úmida.

### 4.3 Processo de moagem

De acordo com a literatura, membranas cerâmicas do tipo fibra oca de alumina normalmente utilizam material de granulometria com partículas de tamanho médio menor que  $1\ \mu\text{m}$  (Terra et al., 2016). Como o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza recebido apresentava um elevado diâmetro médio de partícula ( $42,9\ \mu\text{m}$ ) conforme análises que serão discutidas na seção 5.1.1, a moagem do material foi então realizada.

A moagem por via úmida foi a técnica escolhida para reduzir a granulometria do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza. Para tanto, um moinho de bolas foi utilizado. Basicamente, um moinho de bolas compreende de um vaso ou frasco enchido com bolas construídas de uma variedade de materiais como cerâmica, ágata, zircônia, aço cromado, porcelana, carboneto de tungstênio ou poliamida plástica. O movimento do vaso faz com que as bolas caiam umas sobre as outras ou se movam em um certo padrão, promovendo uma colisão entre elas e também com a parede interna do vaso. A redução do tamanho de partículas é obtida através do impacto que o material recebe pelas bolas, bem como da colisão entre as próprias partículas umas com as outras (Suryanarayana, 2001; Loh et al., 2015). Uma representação do funcionamento de um moinho de bolas é mostrada na Figura 18.



**Figura 18:** Representação esquemática do funcionamento de um moinho de bolas.

Fonte: Adaptado de Loh et al. (2015).

O moinho de bolas da Figura 19 foi utilizado para o processo. O líquido utilizado na moagem foi água da torneira, uma vez que o material é hidrofóbico e, portanto, reações entre o líquido e o pó seriam improváveis de ocorrer. O vaso e as esferas utilizados eram constituídos pelo mesmo material (porcelana), sendo que esferas com dois diâmetros diferentes (1,0 e 2,5 cm) foram utilizadas de forma a se maximizar o processo de moagem. 2/3 do volume do vaso foi preenchido com água, 1/3 com as esferas de porcelana e 1,3 kg de pó foi utilizado de forma a se obter partículas com diâmetro médio menor. O processo de moagem por via úmida dos pós foi realizado por 48 h ininterruptas. No final, o material foi recuperado através de etapas de decantação e evaporação da água utilizada na moagem.



**Figura 19:** Moinho de bolas utilizado no processo de moagem por via úmida do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza.

### **4.3 Caracterizações**

Nesta seção serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza, bem como para a caracterização das membranas produzidas.

#### **4.3.1 Distribuição do tamanho de partículas por difração de laser**

Para a técnica de análise do tamanho de partículas foi utilizado um analisador do tamanho de partícula a laser Malvern Mastersizer 2000, onde a amostra do pó foi dispersa em água destilada para a realização das análises.

#### **4.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)**

Com o intuito de se determinar a variação de massa da amostra do pó de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza, além de possíveis fenômenos associados às reações físico-químicas do pó durante o tratamento térmico, foram realizadas análises TG e DTA através de um analisador termogravimétrico modelo DTG-60H, marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL min<sup>-1</sup>), com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> de 30 a 1200°C.

#### **4.3.3 Difractometria de raios X (DRX)**

Para as análises de DRX, os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu (modelo XDR600) com fonte de radiação Cu-K $\alpha$ , utilizando 40 kV de voltagem e corrente de 30 mA. A varredura foi feita com passo de 0,02° variando 2 $\theta$  entre 10° e 80°. As fases foram identificadas utilizando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

#### 4.3.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman permite avaliar os modos vibracionais de grupos funcionais moleculares por meio de um espectro em função do número de onda. Neste trabalho as ligações nióbio-oxigênio foram abordadas em relação às suas configurações nas estruturas cristalinas.

As análises de espectroscopia de Raman foram realizadas a temperatura ambiente, usando um microcópio LabRAM HR Evolution, operando em 532 nm para recolher a radiação dispersa.

#### 4.3.5 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as investigações morfológicas, as amostras foram primeiramente cobertas com ouro utilizando um equipamento de pulverização a vácuo (LEICA EM SCD050) por 120 segundos a 50 mA, para posteriormente as análises por MEV serem realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss, modelo EVO MA 10).

#### 4.3.6 Resistência mecânica

A resistência mecânica das membranas do tipo fibra oca foi medida através do teste de flexão de três pontos utilizando o equipamento Intron Model 9600 acoplado com uma célula de 5kN e usando amostras com comprimento de 30 mm. A resistência mecânica ( $\sigma_F$ ) de cada membrana 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 onde ocorreu a fratura do material, L o comprimento da amostra, D e d os diâmetros externo e interno da membrana, respectivamente.

#### 4.3.7 Permeabilidade à água

As análises de permeabilidade à água das membranas do tipo fibra oca produzidas foram realizadas à temperatura ambiente (25°C) sob diferentes pressões transmembranares. Para essas medidas de fluxo de água, o módulo com as membranas foi conectado a um sistema de bombeamento automático Convergence Inspector Minus, onde filtrações do tipo *dead-end* foram realizadas e água destilada foi utilizada.

As diferentes membranas produzidas foram coladas com resina epóxi em um tubo plástico de 6 mm de diâmetro. Este tubo foi conectado ao sistema de bombeamento automático com o auxílio de conexões do tipo engate rápido. Uma das extremidades das membranas utilizadas nos módulos foi vedada com a resina, enquanto que a outra permaneceu aberta. O fluxo de água destilada se deu da parte interior da membrana para a sua parte exterior. Para cada pressão, coletou-se a massa de água permeada durante um intervalo de tempo de 60 s. O valor da permeabilidade foi obtido pelo coeficiente angular da reta que relaciona pressão X fluxo de água utilizando o *software* OriginPro 8.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo primeiramente serão exibidos os resultados das caracterizações para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  antes e depois do processo de moagem por via úmida, sendo a discussão das membranas produzidas a partir desses dois pós realizada em seguida.

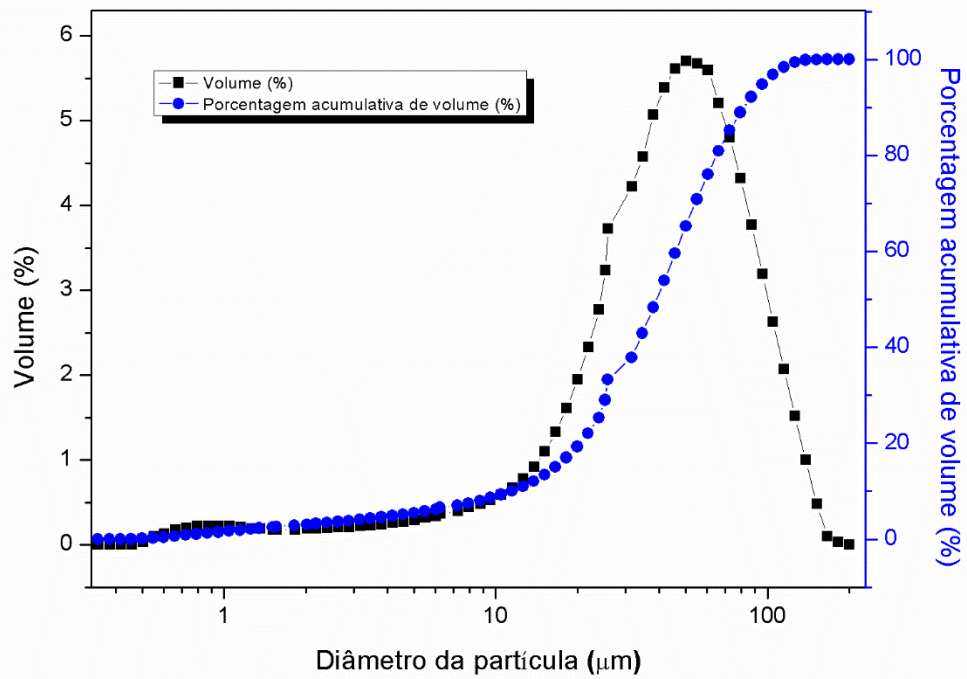
#### 5.1 Caracterização do pó $\text{Nb}_2\text{O}_5$ de alta pureza sem moer e após o processo de moagem por via úmida

Conhecer as características do pó a ser utilizado para a produção das membranas do tipo fibra oca é de suma importância, uma vez que as propriedades do material de partida estão ligadas às propriedades das membranas produzidas. Sendo assim, foi realizada a caracterização do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza recebido antes de passar pelo processo de moagem por via úmida.

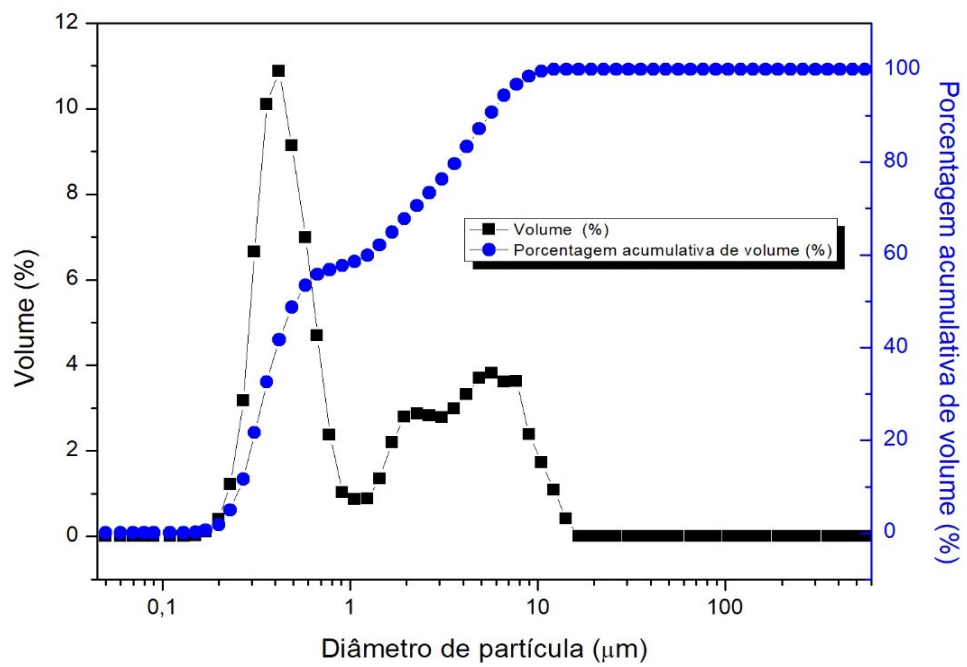
Após ser moído, o pó foi novamente caracterizado de modo a verificar a eficiência do processo de moagem e com o intuito de averiguar se houve alguma alteração na estrutura cristalina e conseqüente mudança de fase do material. Os resultados serão discutidos nas seções a seguir.

##### 5.1.1 Distribuição do tamanho de partículas por difração de laser

A distribuição do tamanho de partícula para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza antes e depois do processo de moagem por via úmida foi verificada por análise a laser, sendo os resultados mostrados nas Figuras 20 e 21.



**Figura 20:** Distribuição do tamanho de partícula para o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza sem moer.



**Figura 21:** Distribuição do tamanho de partícula para o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza moído.

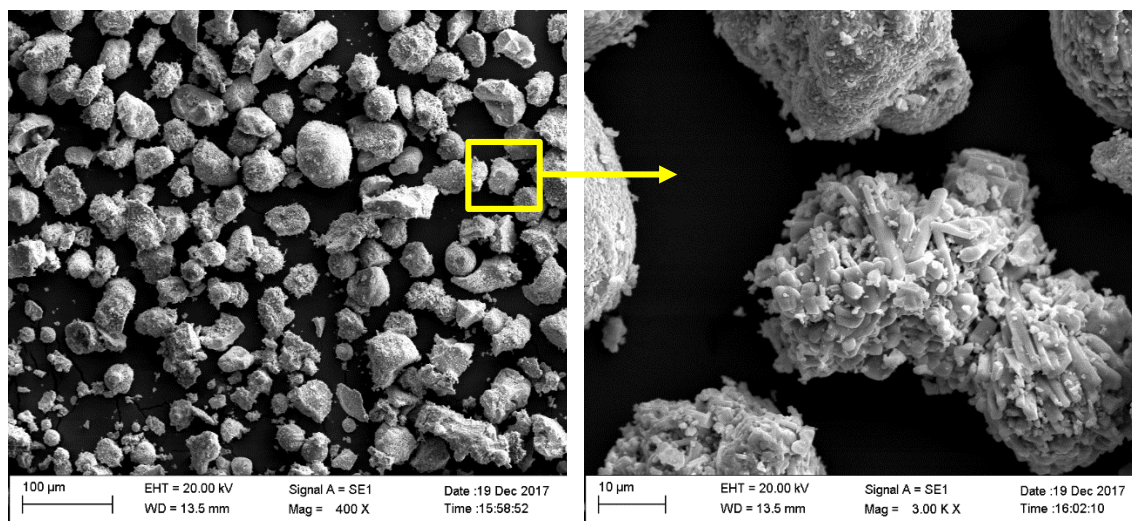


Os resultados da Figura 20 mostram um diâmetro médio de partícula ( $D_{50}$ ) de 42,9  $\mu\text{m}$ , com as partículas variando em uma faixa de 12,5 a 89,7  $\mu\text{m}$  ( $D_{10}$ - $D_{90}$ ).

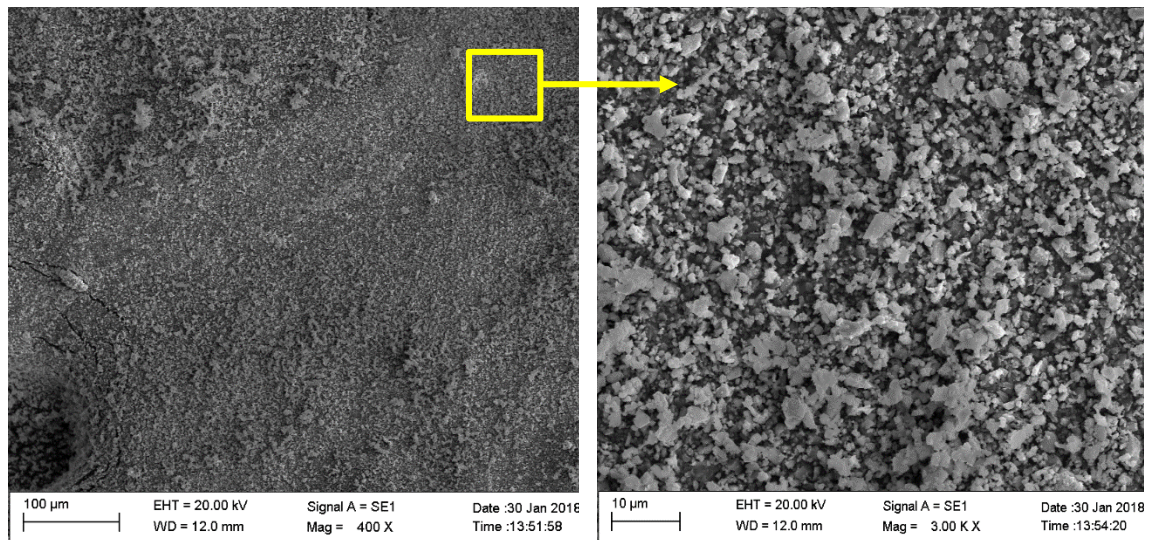
Esta alta variação na distribuição do tamanho de partículas para o pó, bem como o tamanho médio das partículas relativamente alto, são fatores que influenciam bastante no processo de fabricação de membranas do tipo fibra oca. As membranas podem apresentar alta porosidade e uma distribuição assimétrica de poros devido a esta alta granulometria e distribuição do pó. Para as membranas do tipo fibra oca produzidas a partir de alumina normalmente se utiliza material com partículas de tamanho médio menor que 1  $\mu\text{m}$  (Terra et al., 2016). Entretanto, Bessa et al. (2017) produziram membranas do tipo fibra oca utilizando como material a dolomita, que também apresentava alto tamanho de partícula e ampla distribuição granulométrica ( $D_{50}$  de 25,4  $\mu\text{m}$  com partículas variando em um intervalo 11,3-47,2  $\mu\text{m}$  para  $D_{10}$ - $D_{90}$ ).

Os resultados para o pó moído mostrados na Figura 21 revelam um diâmetro médio de partícula ( $D_{50}$ ) de 0,51  $\mu\text{m}$ , com as partículas variando em uma faixa de 0,26 a 5,50  $\mu\text{m}$  ( $D_{10}$ - $D_{90}$ ). Esses valores implicam que o processo de moagem por via úmida foi eficiente uma vez que promoveu a redução do tamanho das partículas do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza.

Imagens por MEV foram obtidas para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  recebido sem moer e após moagem, e estão dispostas nas Figuras 22 e 23, respectivamente.



**Figura 22:** Imagens obtidas por MEV, em diferentes escalas, para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza recebido sem moer.

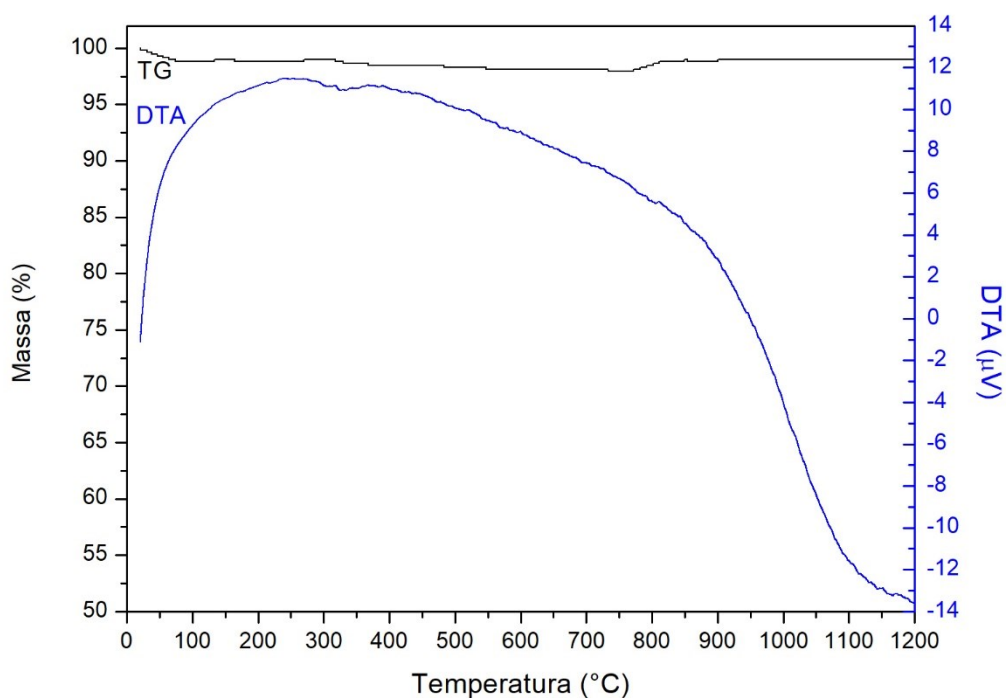


**Figura 23:** Imagens obtidas por MEV, em diferentes escalas, para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza recebido após processo de moagem por via úmida.

Na Figura 22 observamos grãos aglomerados variando tanto em morfologia quanto em tamanho de partícula. Na Figura 23 também observamos grãos apresentando diâmetro variado, porém com um tamanho de partícula muito menor quando comparado com os grãos observados na imagem para o pó sem moer, o que confirma os resultados obtidos pela técnica de distribuição do tamanho de partícula por laser

### 5.1.2 Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)

As curvas TG/DTA para a amostra do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza estão representadas na Figura 24. As análises foram conduzidas de forma a investigar a estabilidade térmica do material cerâmico recebido, uma vez que o aumento de temperatura afeta grandemente a cristalinidade de sua matriz.

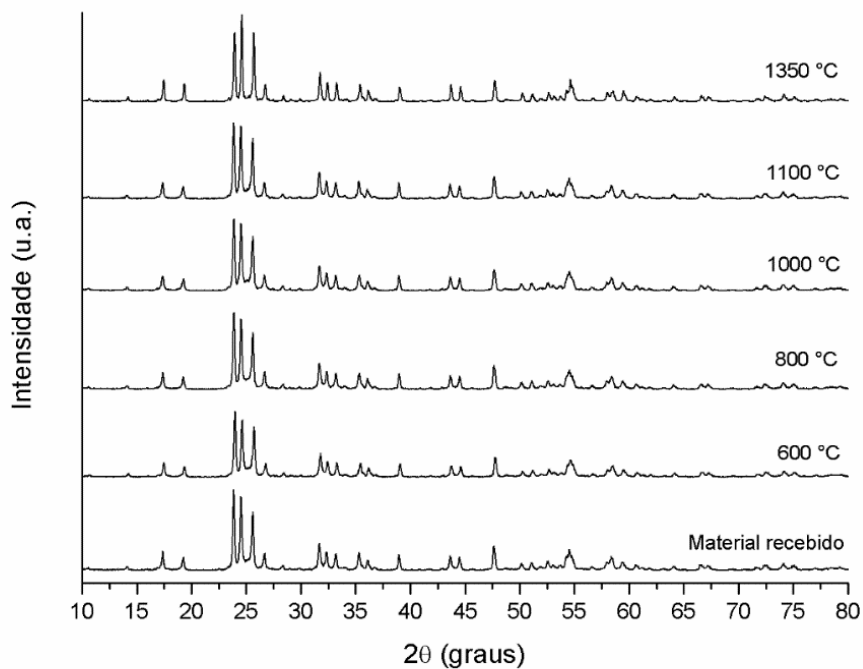


**Figura 24:** Curvas TG/DTA para a amostra do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza.

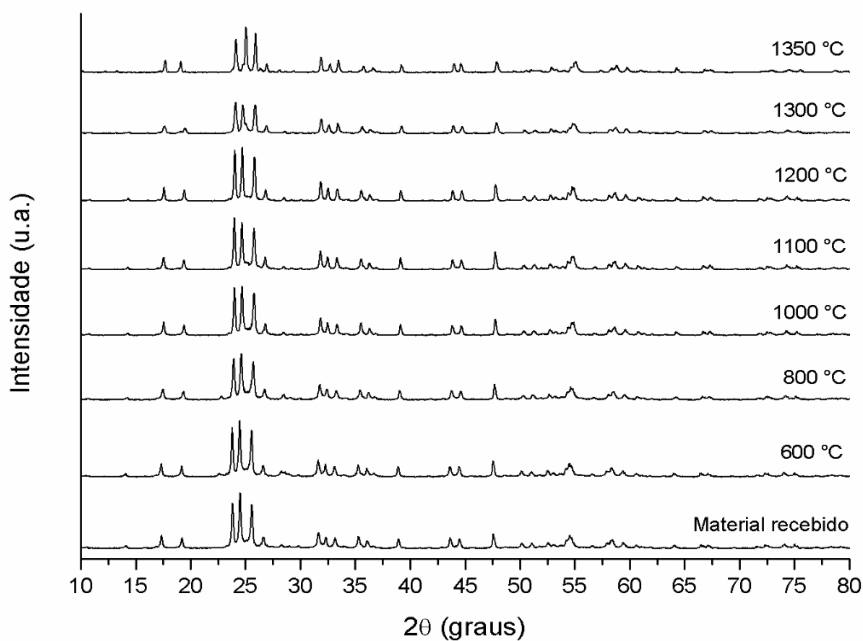
Na Figura 24 vemos que a curva TG para a mostra do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza mostra uma variação mínima da massa da amostra em relação a temperatura que pode ser considerada desprezível e confirma a estabilidade térmica do material e sua alta pureza. A curva DTA não apresentou picos que pudessem ser diretamente relacionados a mudanças físicas e químicas na amostra.

### 5.1.3 Difratometria de raios X (DRX)

A fim de se examinar as transformações de fase cristalina com o aumento da temperatura, padrões de DRX do material recebido e também sinterizado em diferentes temperaturas foram analisados. As Figuras 25 e 26 mostram os resultados para o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza sem moer e após processo de moagem por via úmida, respectivamente.



**Figura 25:** Difratogramas de raios X da amostra do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza recebida e também tratada termicamente nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100 e 1350°C.



**Figura 26:** Difratogramas de raios X das amostras do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza, após processo de moagem por via úmida, recebida e também tratada termicamente nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1350°C.

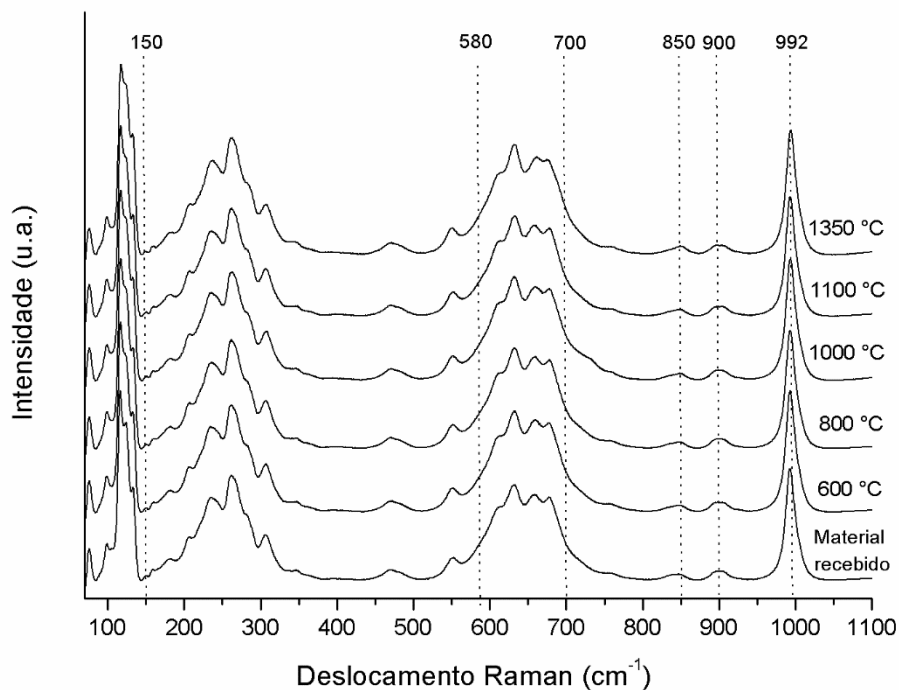
As análises de DRX da Figura 25 mostram que tanto a amostra do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza recebido quanto as submetidas a tratamento térmico sob diferentes temperaturas apresentaram as curvas com os picos localizados na mesma posição, em relação ao eixo  $2\theta$ , relacionadas a mesma estrutura monoclinica, característica da fase H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , de acordo com o cartão PDF nº 72-1121. A fase cristalina monoclinica H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é a mais estável e quando o material a adquire, a fase se torna irreversível, não permitindo uma mudança para outros polimorfos (Manning et al., 1972). A ausência de polimorfismo com o aumento da temperatura para o pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  partindo da fase H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também foi observada nos trabalhos de Soares et al. (2011) e Pilarek et al. (2017).

Os resultados da Figura 26 para o pó moído não mostram alterações na posição dos picos, quando comparadas às da Figura 25, que caracterizam uma mudança de fase para o material analisado. Os gráficos também apresentaram a fase monoclinica H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para a amostra sem sofrer tratamento térmico e para as aquecidas nas diferentes temperaturas, de acordo com o PDF nº 72-1121.

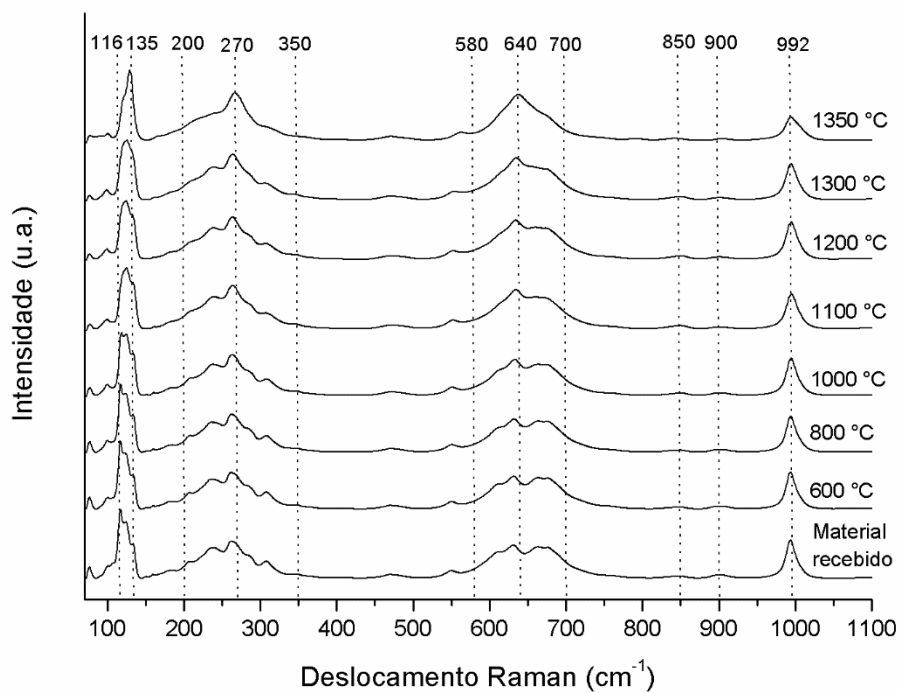
Entretanto, nas Figuras 25 e 26, uma comparação entre os três picos mais intensos localizados na região de 22 a 25° mostra uma diferença em suas intensidades com o aumento da temperatura de sinterização das amostras, o que pode estar relacionado a alguma alteração da rede cristalina, parâmetros de rede ou planos cristalográficos.

#### **5.1.4 Espectroscopia Raman**

Por se tratar de uma técnica sensível a mudanças na estrutura dos materiais e com o objetivo de complementar as análises de DRX, a espectroscopia Raman foi utilizada para as amostras do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza recebido e submetido a tratamento térmico, onde os resultados são mostrados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.



**Figura 27:** Espectros de Raman da amostra do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza recebida e também tratada termicamente nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100 e 1350°C.



**Figura 28:** Espectros de Raman da amostra do pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza recebida e também tratada termicamente, após processo de moagem, nas temperaturas de 600, 800, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1350°C.

Os óxidos de nióbio normalmente possuem coordenação octaédrica ( $\text{NbO}_6$ ), que pode ser distorcida em diferentes ângulos. Algumas fases desses compostos, entretanto, podem apresentar os poliedros  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$ , que são hepta e octacoordenados, respectivamente. Essas estruturas distintas podem ser identificadas através de espectroscopia Raman (Ko e Weissman, 1990).

As bandas de Raman mais intensas são normalmente atribuídas a vibrações simétricas, provocando as mudanças mais significativas na polarização da célula unitária (Dobal et al., 2002; Palatnikov et al., 2012). Os espectros mostrados nas Figuras 27 e 28 apresentam quatro regiões de picos intensos, separados por longos intervalos, implicando assim que não há interações entre as vibrações dessas regiões ou que sua interação é insignificante (Palatnikov et al., 2012)

Conforme apresentado na Figura 27, diferentes temperaturas de sinterização não influenciaram nas bandas de Raman detectadas e nem mesmo em suas intensidades, não evidenciando nenhuma evolução molecular e estrutural nas amostras para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza. Isso se deve porque o material já se apresentava na fase cristalina  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , como foi demonstrado pelo comportamento observado nas análises de DRX e, quando atingida essa fase mais estável, o material dificilmente muda sua estrutura para outros polimorfos conforme já discutido na seção 5.1.3.

Na Figura 27, as bandas em torno de  $30\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações dos octaedros como um todo (Sidorov et al., 2004). A banda bem definida em cerca de  $992\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $900\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a modos de estiramentos simétrico e antissimétrico da ligação dupla terminal  $\text{Nb}=\text{O}$ , respectivamente (Jehng e Wachs, 1991; Chan et al., 2017). As bandas que ocorrem no intervalo de  $580\text{ e }700\text{ cm}^{-1}$  são características dos modos de alongamento das estruturas de  $\text{NbO}_6$  levemente distorcidas (Brayner e Bozon-Verduraz, 2003; Chan et al., 2017) e a banda centrada em cerca de  $850\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com ligações  $\text{Nb-O-Nb}$  colineares de  $\text{NbO}_6$  compartilhado por canto (Balachandran e Eror, 1982; Chan et al., 2017)

Na Figura 28, onde são apresentados os resultados para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza após o processo de moagem por via úmida, percebemos variações no comportamento de algumas bandas Raman com o aumento da temperatura de sinterização das amostras. As curvas para o material recebido moído e sinterizado a  $600, 800\text{ e }1000^\circ\text{C}$  são praticamente iguais as observadas para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sem moer quando comparadas com a Figura 27.

Entretanto, na Figura 28 percebemos que nas bandas detectadas entre  $580\text{ e }700\text{ cm}^{-1}$ , os dois ombros localizados entre  $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  começam a desaparecer

nas amostras aquecidas a partir de 1100°C e se transformam em uma curva com um pico único centralizado em cerca de 640  $\text{cm}^{-1}$  na amostra sinterizada a 1350°C. Comportamento semelhante pode ser observado para as bandas que ocorrem em cerca de 200 e 350  $\text{cm}^{-1}$ , onde o ombro entre 200-250  $\text{cm}^{-1}$  desaparece na amostra sinterizada a 1350°C e as bandas formam um pico único centrado em cerca de 270  $\text{cm}^{-1}$ . Outra variação percebida na Figura 28 é no pico intenso que ocorre entre as bandas 100 e 150  $\text{cm}^{-1}$ , que a partir da amostra aquecida a 1100°C começa a mudar o seu centro da região de 116  $\text{cm}^{-1}$  para a de 135  $\text{cm}^{-1}$  na amostra sinterizada a 1350°C. Uma redução na intensidade do pico centrado em 992  $\text{cm}^{-1}$ , em relação as outras amostras, também pode ser observada.

Os espectros Raman são obtidos quando um feixe de radiação monocromática incide em uma determinada amostra e ocorre espalhamento dessa radiação. Segundo Holler et al. (2009), geralmente as intensidades das bandas Raman são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra. Quando o material sofreu processo de moagem, houve um aumento da área superficial da amostra analisada, o que pode ter provocado uma elevação do espalhamento da radiação, acarretando em uma maior sensibilidade na detecção das bandas Raman para as amostras a partir do pó moído.

Como a amostra do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza após moagem apresentou espectro Raman igual ao obtido para o pó sem moer, pode-se concluir que o processo de moagem por via úmida não interferiu na estrutura cristalina do material, que continuou a apresentar a fase H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A variação nas bandas observadas na Figura 28 estariam então relacionadas com o efeito do aumento da temperatura, que pode ter interferido nas ligações entre os átomos de nióbio e oxigênio, e/ou ter provocado distorções nos poliedros que formam os cristais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  da fase monoclinica presente.

## **5.2 Membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas com o pó $\text{Nb}_2\text{O}_5$ de alta pureza sem moer: influência da temperatura de sinterização**

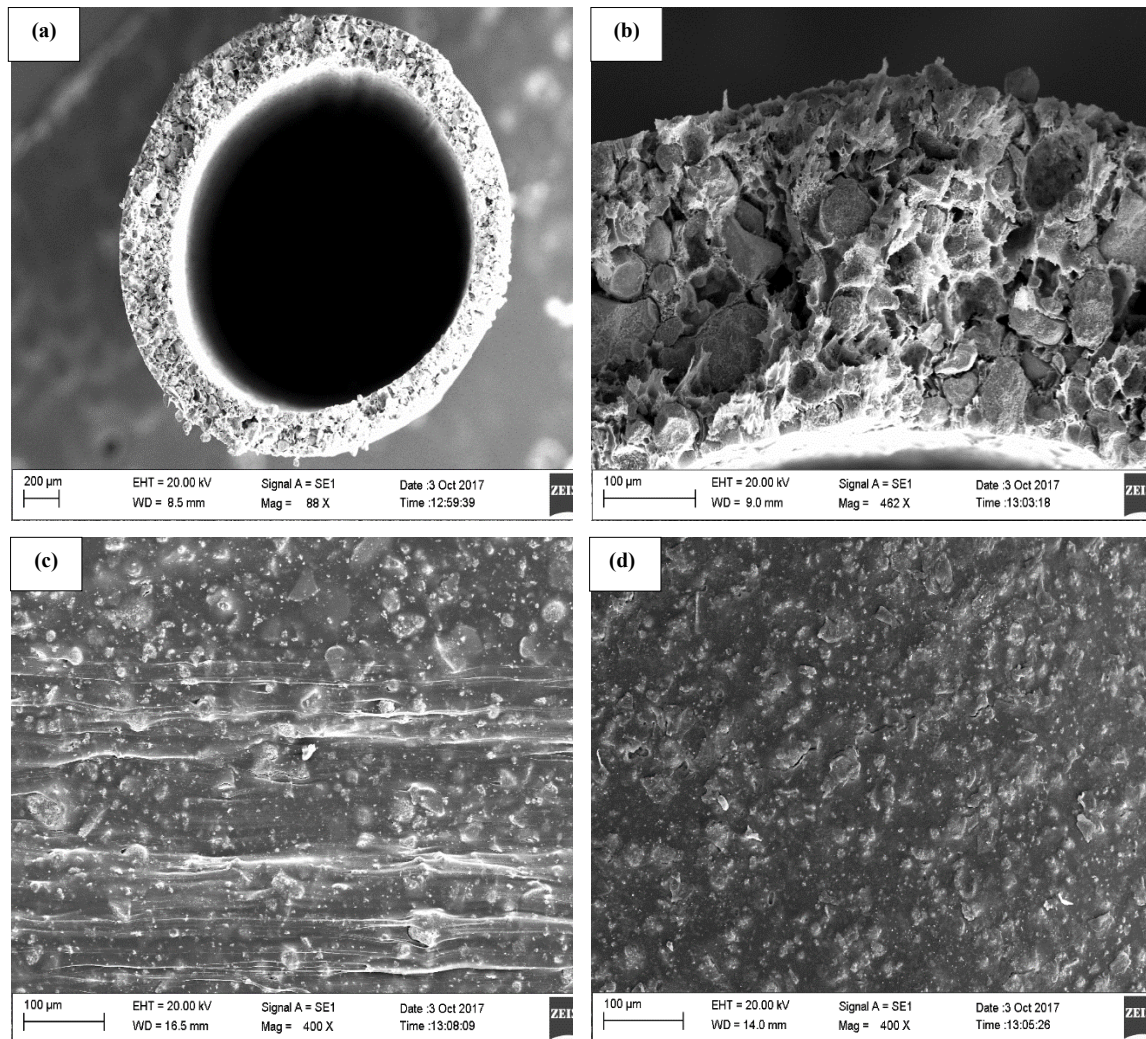
Houve uma certa dificuldade em se achar vazões ideais para a extrusão da suspensão cerâmica preparada com o material sem moer. Ao passo que a suspensão e o líquido coagulante interno saíam da extrusora, o precursor das membranas se rompia antes de chegar ao fundo do banho de coagulação, gerando descontinuidade no processo de fiação. Devido ao peso da membrana nascente, o precursor sofria alongamento, graças à



força da gravidade, até não conseguir mais manter a continuidade do processo de extrusão e o ponto de ruptura ser atingido.

Com o objetivo de se reduzir as forças de tensão de alongamento que provocavam a ruptura do precursor, a altura entre a superfície da água e o fundo do banho de coagulação foi ajustada de 65,0 para 30,0 cm. Uma região de *air-gap* de 5 cm foi utilizada e as vazões ideais para a formação de um precursor com morfologia do tipo fibra oca sob essas condições foram de 15 mL min<sup>-1</sup> e 25 mL min<sup>-1</sup> para os fluxos da suspensão cerâmica e da água deionizada utilizada como coagulante interno, respectivamente.

Com o objetivo de se entender melhor a estrutura das membranas fabricadas, imagens foram obtidas por MEV para o precursor e para as membranas sinterizadas e estão dispostas nas Figuras 29-34, respectivamente.



**Figura 29:** Imagens obtidas por MEV para o precursor das membranas do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer sendo: (a) seção transversal, (b) parede do precursor, (c) superfície externa e (d) superfície interna.

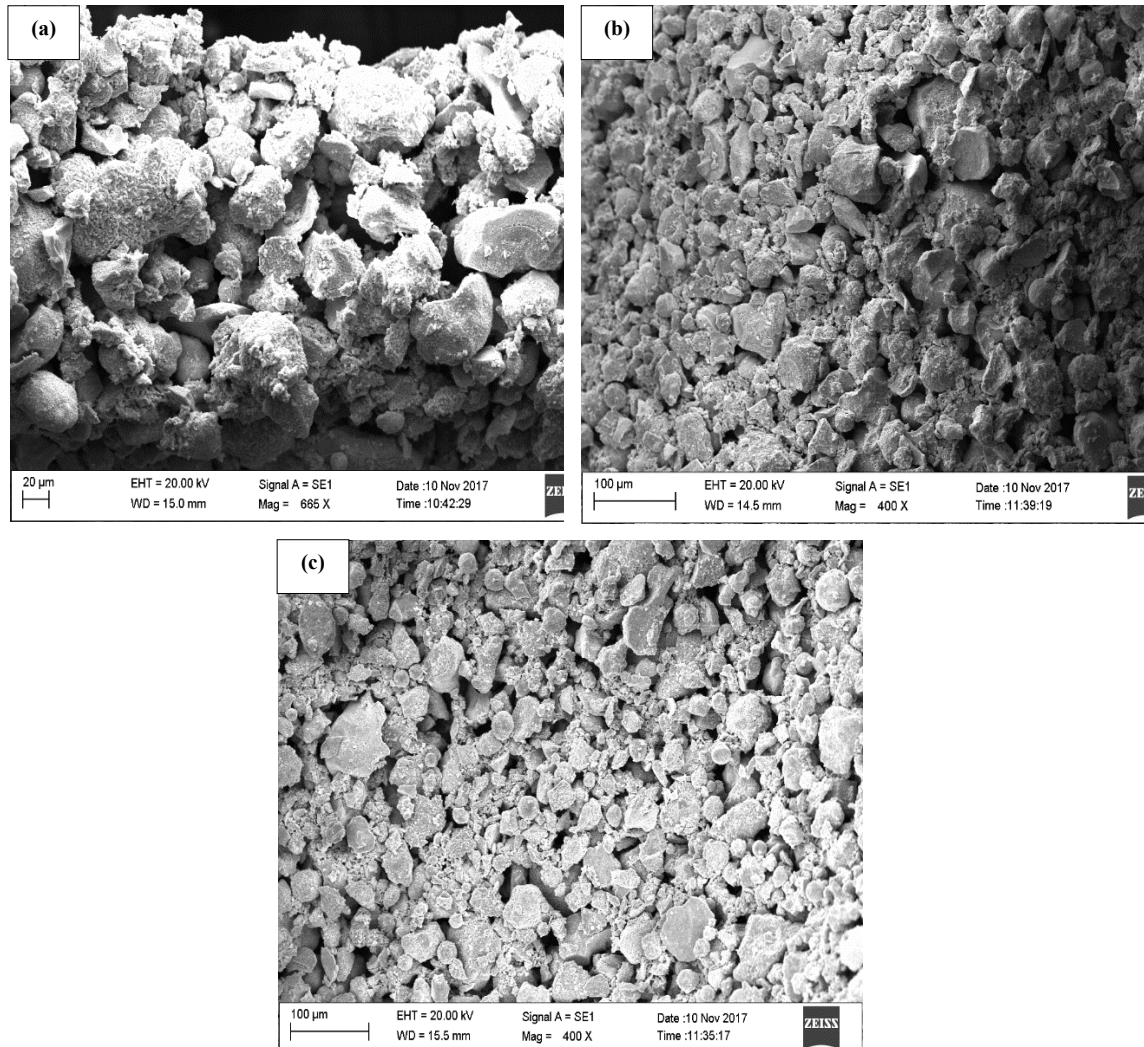
A composição da suspensão cerâmica utilizada e os parâmetros de extrusão foram apropriados para produzir a geometria do tipo fibra oca, conforme observado na Figura 29(a). O precursor produzido apresentou diâmetro externo de  $2,27 \pm 0,70$  mm e espessura de  $230,26 \pm 37,77$   $\mu\text{m}$ . A insolubilidade do pentóxido de nióbio em água favoreceu sua aplicação como material cerâmico para produção de membranas do tipo fibra oca pelo método de inversão de fases.

A Figura 29(b) mostra que na parede do precursor os grãos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram envolvidos pelo polímero que sofreu precipitação. Através do método de inversão de fases normalmente são formadas membranas cerâmicas com estruturas assimétricas. Devido a um fenômeno hidrodinamicamente instável, a troca solvente/não-solvente ocorre quando o precursor das membranas é formado no banho de coagulação de água, levando à precipitação da fase polimérica e a formação de filamentos do tipo *finger-like* através da espessura da membrana (Lee et al., 2015). No entanto, como observado na Figura 29(b), embora o polímero tenha precipitado, vazios do tipo *finger-like* não foram formados uma vez que o polímero preencheu os espaços entre as partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O mesmo comportamento foi observado por Bessa et al. (2017) durante a produção de membranas utilizando a dolomita como material cerâmico. A ausência de filamentos do tipo *finger-like* provavelmente ocorreu devido ao alto tamanho médio de partícula do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza utilizado (42,9  $\mu\text{m}$ ).

Nas Figuras 29(c) e 29(d) percebemos que as superfícies externa e interna do precursor foram cobertas pelo polímero. A formação destas camadas poliméricas pode ser interpretada pela teoria de instabilidade de Rayleigh-Taylor. De acordo com Addad e Panine (1999) a instabilidade hidrodinâmica de Rayleigh-Taylor se origina da diferença de densidade entre a solução polimérica e o banho coagulante. De fato, a suspensão cerâmica e o não-solvente (água) apresentam grandes diferenças de densidade e viscosidade, causando uma instabilidade na interface da solução/não-solvente.

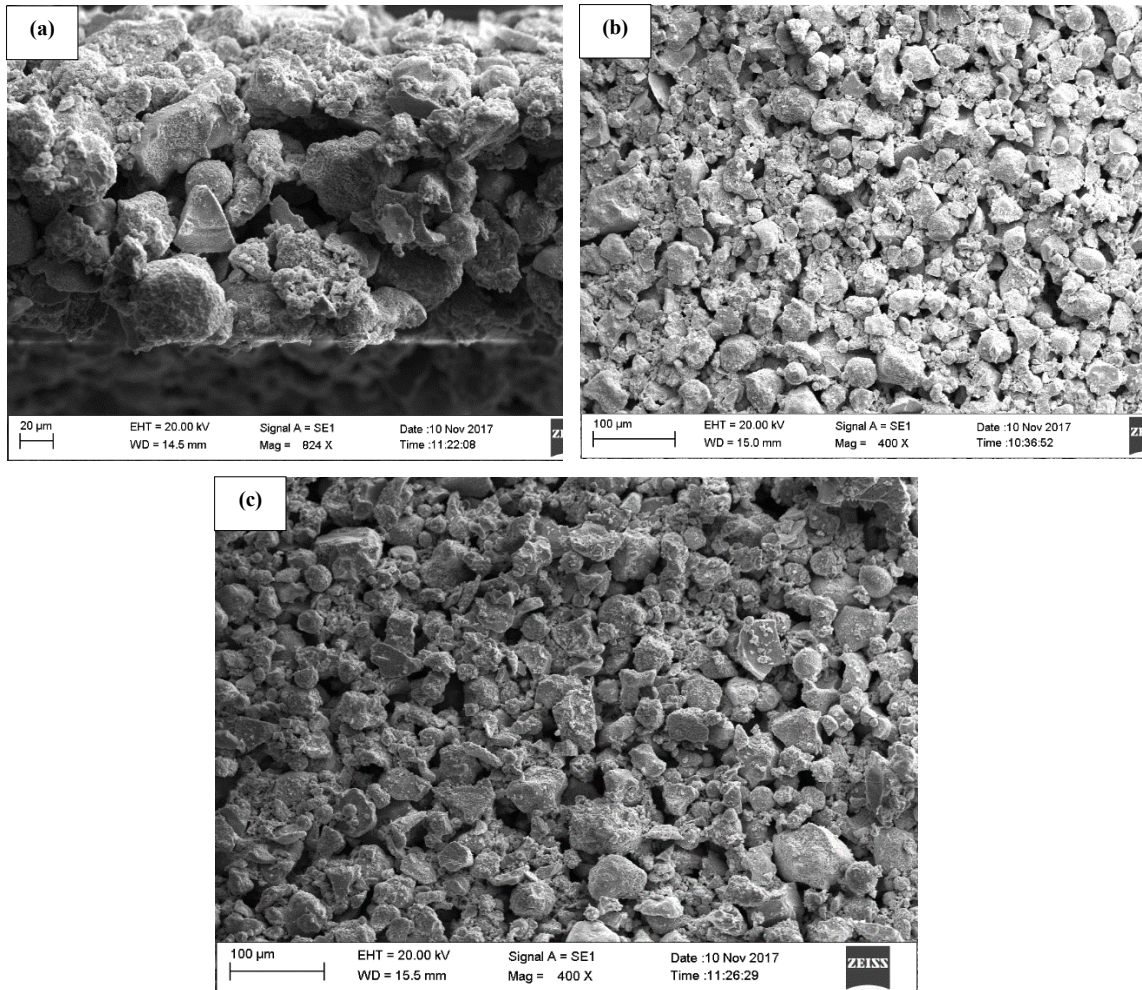
Lee et al. (2015) propuseram que a instabilidade de Rayleigh-Taylor ocorre quando o não-solvente (água) se difunde através da suspensão de modo que a inter-difusão do solvente e do não-solvente conduza a aceleração rápida do movimento da interface suspensão/não-solvente. Devido ao tamanho de partículas relativamente alto do pó

cerâmico utilizado, a instabilidade de Rayleigh-Taylor não causou a formação de vazios, como observado por Lee et al. (2015) e Addad e Panine (1999) em membranas cerâmicas e poliméricas, respectivamente.

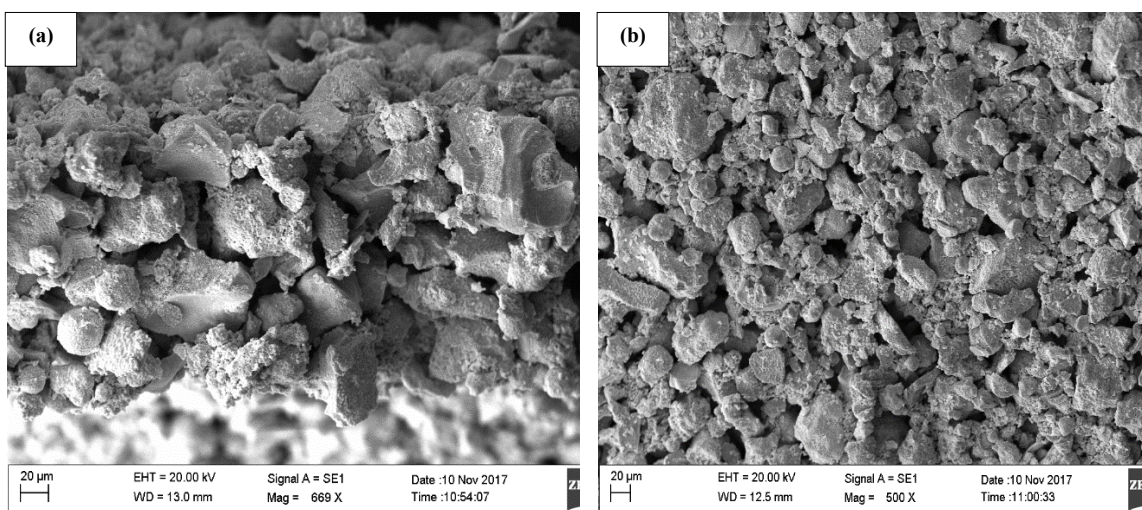


**Figura 30:** Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 600°C sendo: (a) parede do precursor, (b) superfície externa e (c) superfície interna.

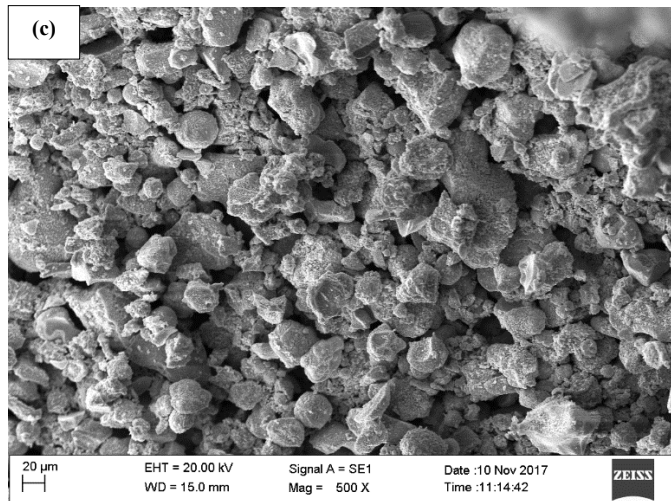




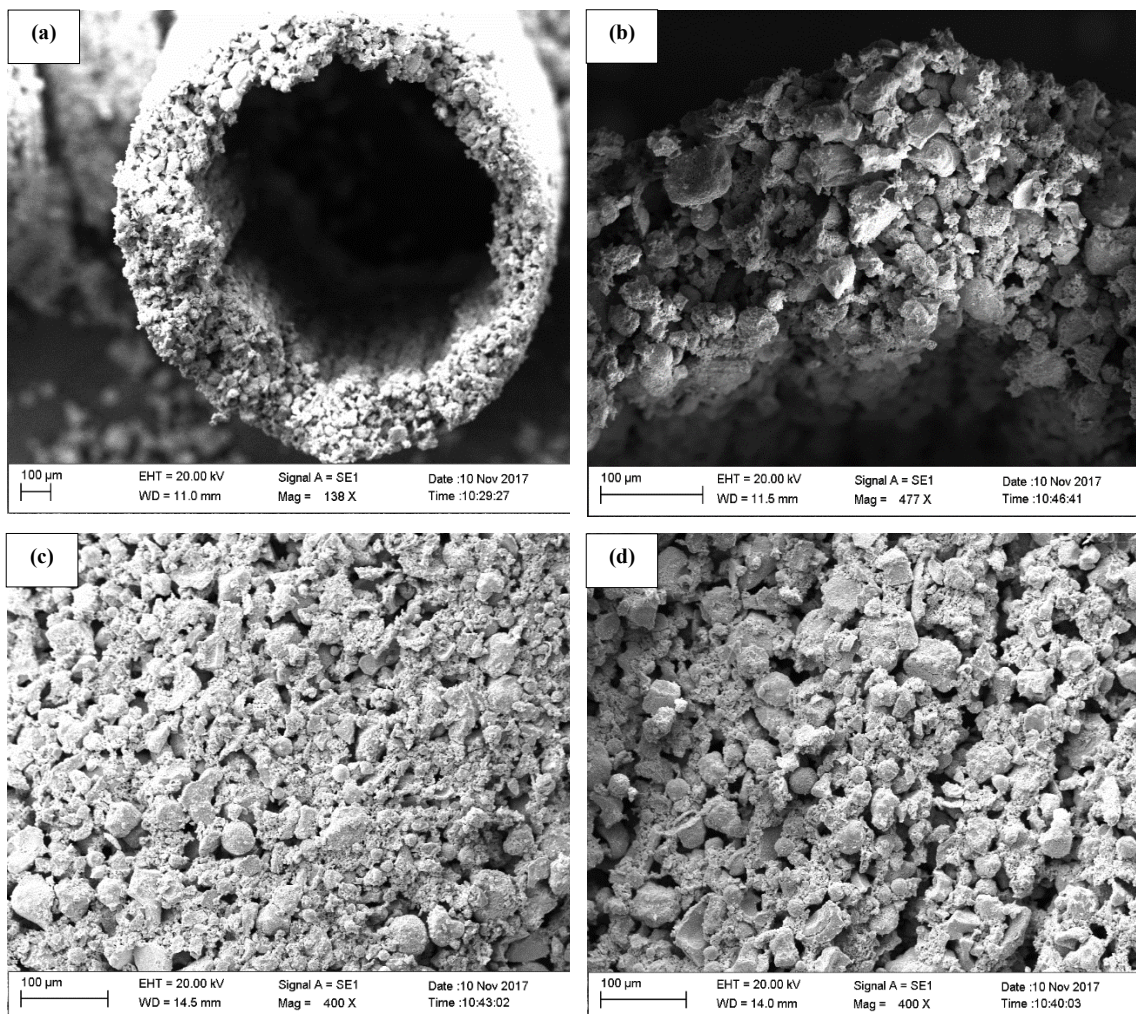
**Figura 31:** Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 800°C sendo: (a) parede do precursor, (b) superfície externa e (c) superfície interna.







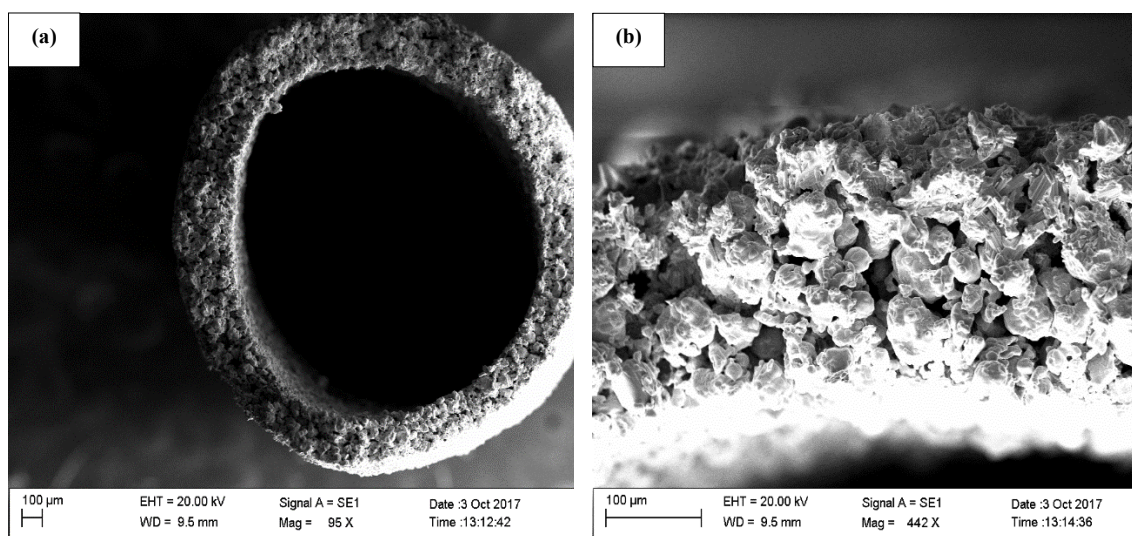
**Figura 32:** Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 1000°C sendo: (a) parede do precursor, (b) superfície externa e (c) superfície interna.



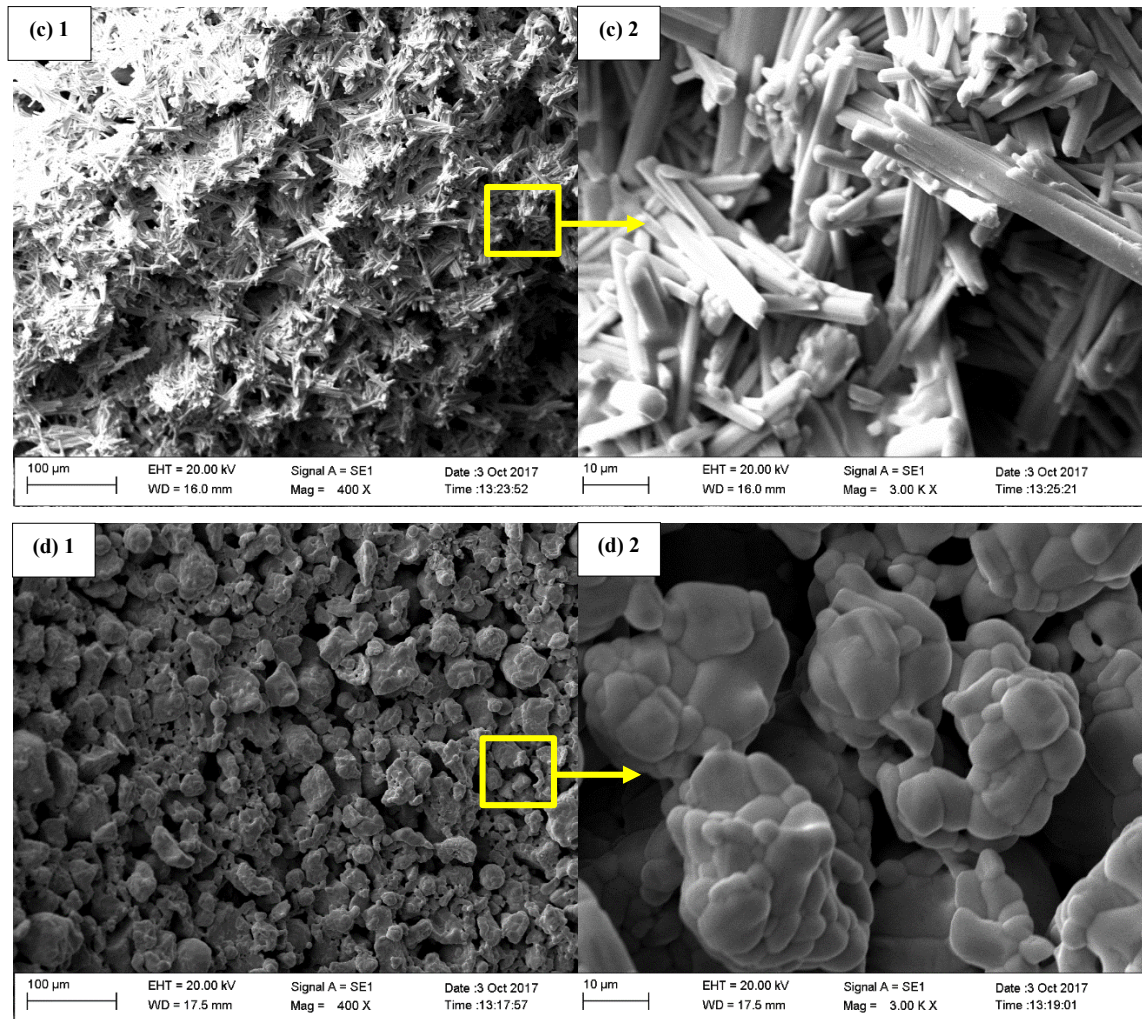
**Figura 33:** Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 1100°C sendo: (a) seção transversal, (b) parede do precursor, (c) superfície externa e (d) superfície interna.

Quando o precursor das membranas foi sinterizado a 600°C (Figura 30), a fase polimérica foi completamente eliminada uma vez que o ponto de ebulição do polímero foi alcançado. Os espaços antes ocupados pelo polímero transformaram-se em vazios entre os grãos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como pode ser visto na Figura 30(a). A remoção do polímero também pode ser percebida nas superfícies interna e externa das membranas do tipo fibra oca, como pode ser observado nas Figuras 30(b) e 30(c), formando uma estrutura de alta porosidade. O mesmo pode ser percebido nas Figuras 31, 32 e 33 para as membranas sinterizadas a 800, 1000 e 1100°C, respectivamente.

Após o processo de sinterização foi notado que as membranas do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer se mostraram muito frágeis e apresentaram certa dificuldade para se manusear devido a presença dos espaços vazios ao longo de sua estrutura.







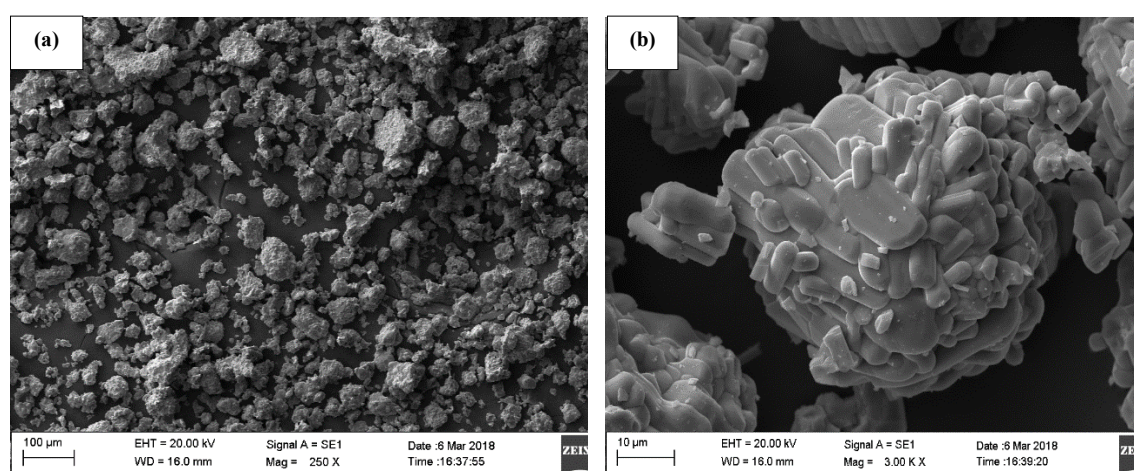
**Figura 34:** Imagens obtidas por MEV para a membrana do tipo fibra oca produzidas com o pó sem moer e sinterizada a 1350°C sendo: (a) seção transversal, (b) parede do precursor, (c) superfície externa e (d) superfície interna.

Na Figura 34(a) é possível ver a imagem da seção transversal inteira da membrana sinterizada a 1350°C. A membrana sinterizada a 1350°C sofreu uma redução no diâmetro de aproximadamente 14%, quando comparada com o precursor. Esta diminuição está relacionada à coalescência das partículas e ao processo de densificação, que provoca uma diminuição da área superficial do sistema através da substituição da interface material–espaços vazios pela interface material – material. Esse processo pode ser observado na Figura 34(b), onde partículas densas do pó foram formadas e contribuiram para o aumento da resistência mecânica da membrana.

Diferenças notáveis na morfologia da estrutura dos grãos pode ser observada nas superfícies externa e interna da membrana sinterizada a 1350°C. Conforme pode ser visto

na Figura 34(c), os grãos na parte externa da membrana apresentam estruturas no formato de cristais alongados semelhantes a agulhas ou hastes, de forma bem definida. Entretanto, na Figura 34(d), foram formadas na superfície interna da membrana grãos de formato arredondado, podendo-se observar a coalescência e sua aglutinação para formar estruturas densas de tamanho maior.

A fim de se analisar melhor a formação dessas estruturas cristalinas, apenas o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza recebido foi aquecido a  $1350^\circ\text{C}$  utilizando a rampa de tratamento térmico aplicada para produção das membranas. Os resultados podem ser observados na Figura 35 através de imagens obtidas por MEV.



**Figura 35:** Imagens obtidas por MEV para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza sinterizado a  $1350^\circ\text{C}$  utilizando a rampa de tratamento térmico aplicada para produção das membranas do tipo fibra oca.

Na Figura 35(a) observamos grãos aglomerados variando tanto em morfologia quanto em tamanho de partícula. Uma imagem com uma aproximação maior fornecida pela Figura 35(b) mostra que os grãos apresentam formato mais arredondado, onde se pode observar a presença de algumas estruturas de formato mais alongado nos grãos, porém com morfologia não tão bem definida quanto as observadas na Figura 34(c).

Essa variação no formato das partículas evidencia a alta influência da temperatura na estrutura cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Com o aumento da temperatura de sinterização para  $1350^\circ\text{C}$ , os cristais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  desenvolveram um crescimento com orientação preferencial na membrana produzida, formando grãos com duas morfologias distintas: uma semelhante a hastes bem definidas e outra no formato arredondado.

Uma vez que a partir da observação das imagens da Figura 34 vemos que o pó apresentou crescimento preferencial apenas na superfície externa da membrana sinterizada



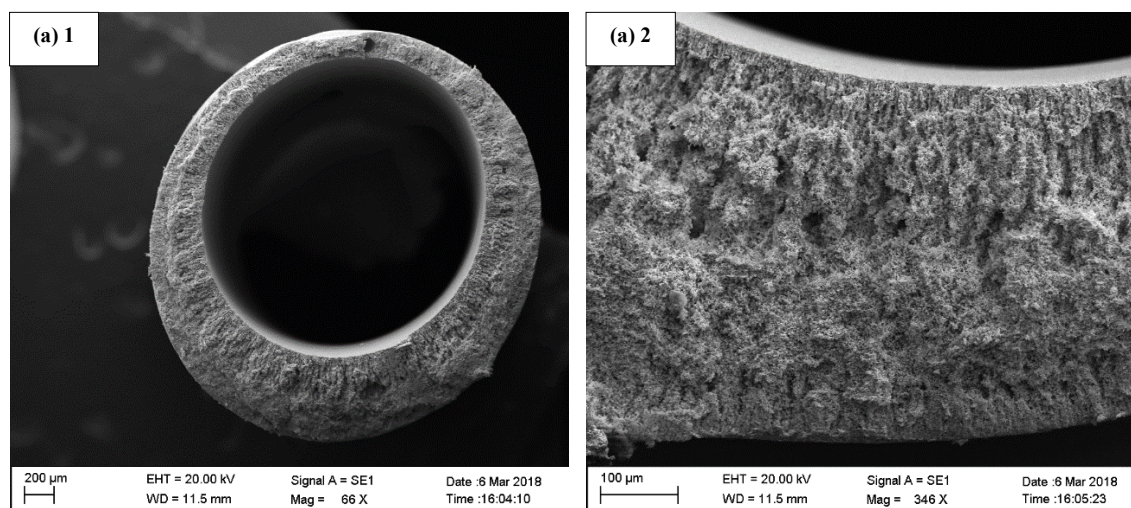
a 1350°C, isso implica que a geometria do tipo fibra oca e também a ação da alta temperatura por um longo tempo (mais de 300 min) provavelmente contribuíram para a formação das duas morfologias observadas nas Figuras 34(c) e 34(d).

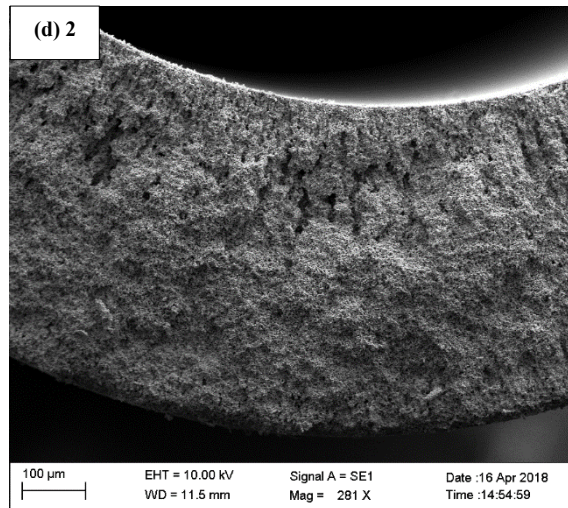
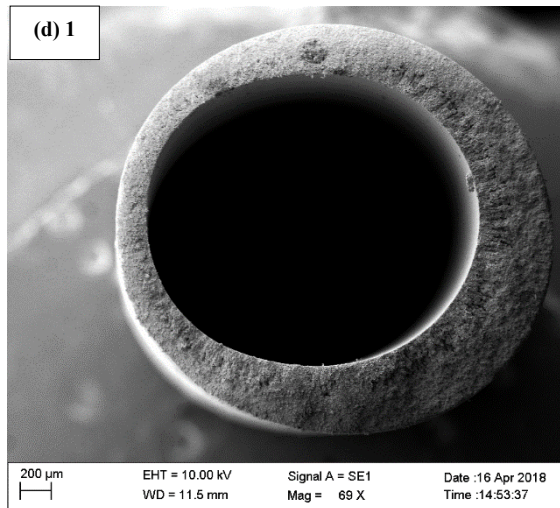
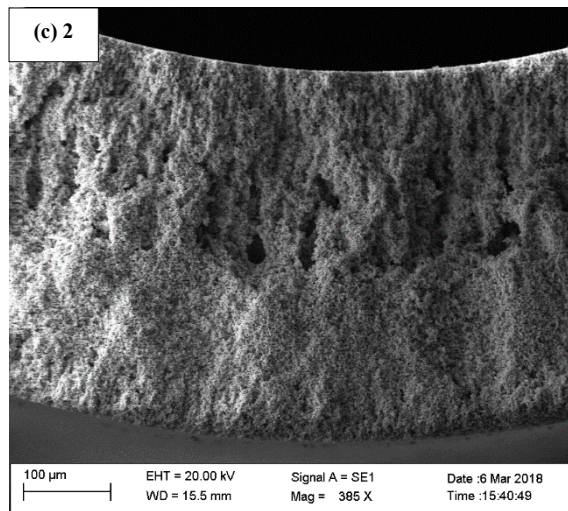
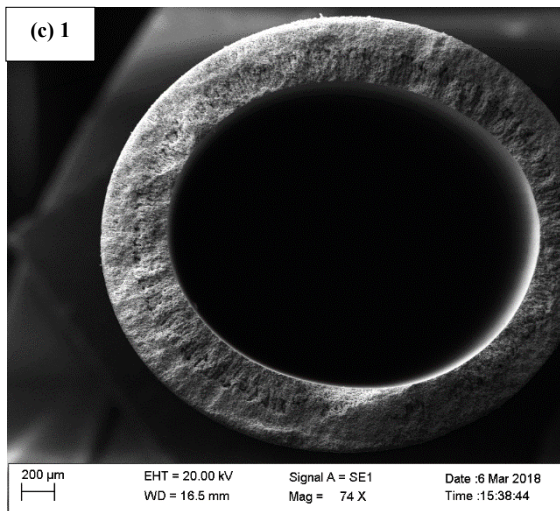
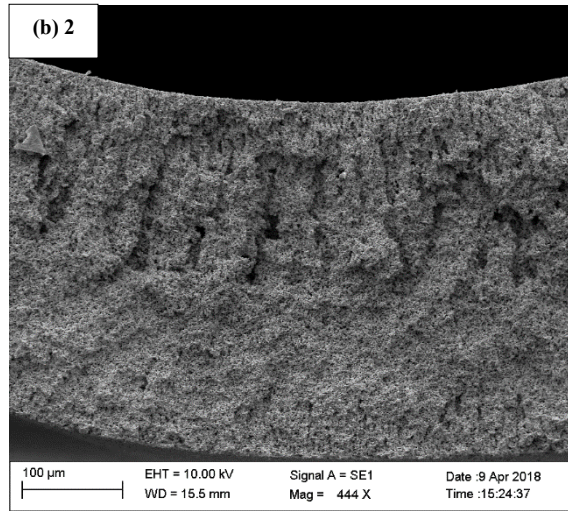
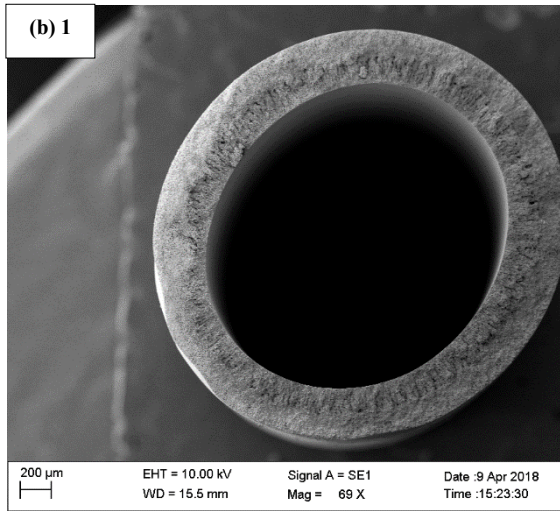
### 5.3 Membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas utilizando o pó $\text{Nb}_2\text{O}_5$ de alta pureza moído

Uma vez que o tamanho de partícula do material cerâmico interfere na morfologia e, conseqüentemente, nas propriedades das membranas fabricadas, o processo de moagem por via úmida foi realizado para o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza. As seções seguintes apresentam a caracterização das membranas produzidas utilizando o pó de alta pureza moído e banhos de coagulação de 30 e 65 cm de profundidade.

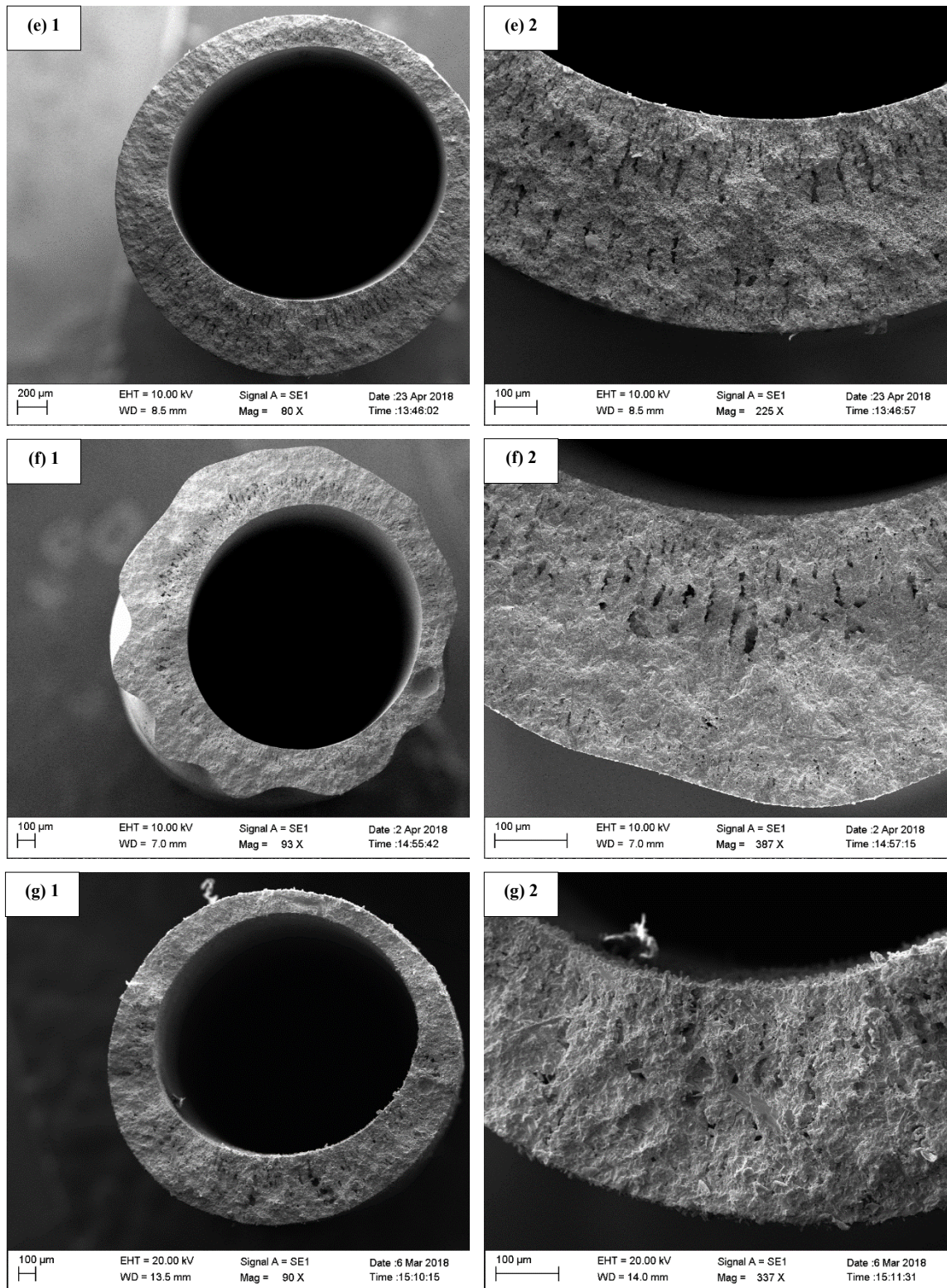
#### 5.3.1 Morfologia das membranas preparadas com o pó $\text{Nb}_2\text{O}_5$ moído e banho de coagulação com 30 cm de profundidade: influência da temperatura de sinterização

Com uma ausência da região de *air-gap*, a membrana M1-AP foi produzida com vazões de 15 e 25  $\text{mL min}^{-1}$  para a suspensão cerâmica e a água deionizada, que foi utilizada como líquido coagulante interno, respectivamente. Imagens obtidas por MEV para o precursor e para as membranas submetidas ao processo de sinterização da membrana M1-AP seguem na Figura 36.









**Figura 36:** Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M1-AP sinterizadas a (b) 800, (c) 1000, (d) 1100, (e) 1200, (f) 1300 e (g) 1350°C.

A membrana do tipo fibra oca sinterizada a 600°C se mostrou muito frágil, não sendo possível seu manuseio de forma a se obter uma imagem da sua seção transversal e parede, por isso não foi exibida na Figura 36.

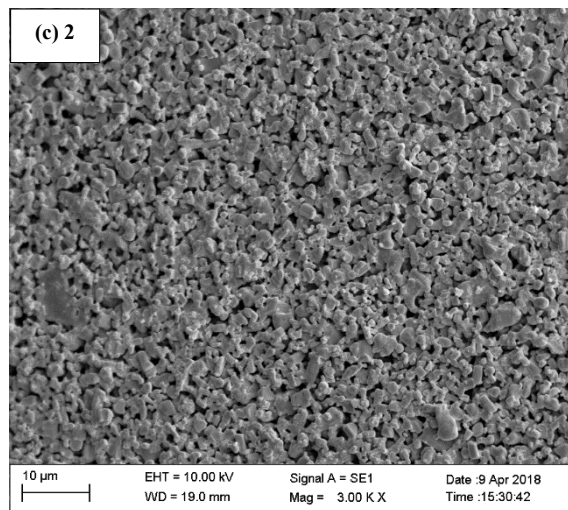
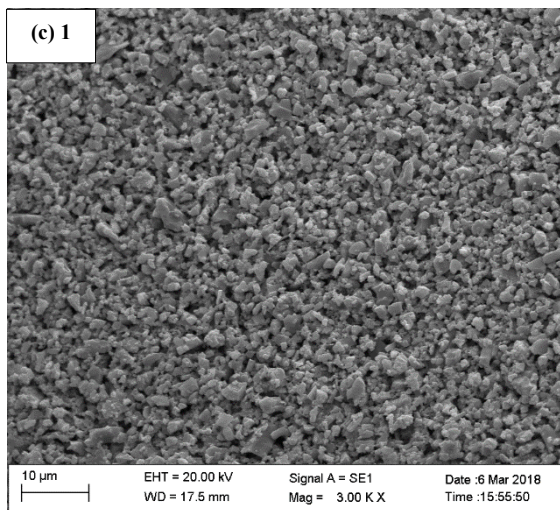
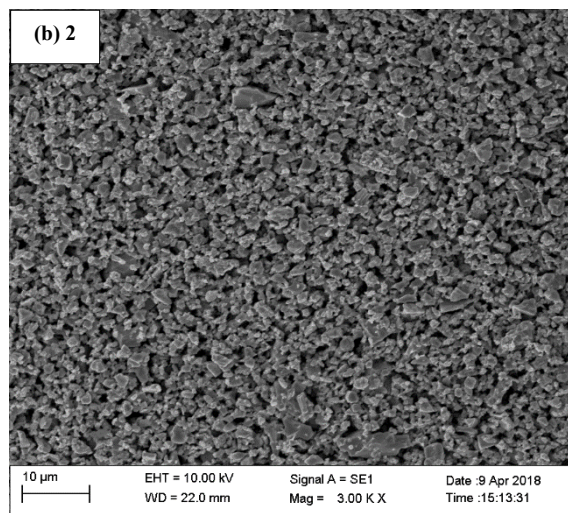
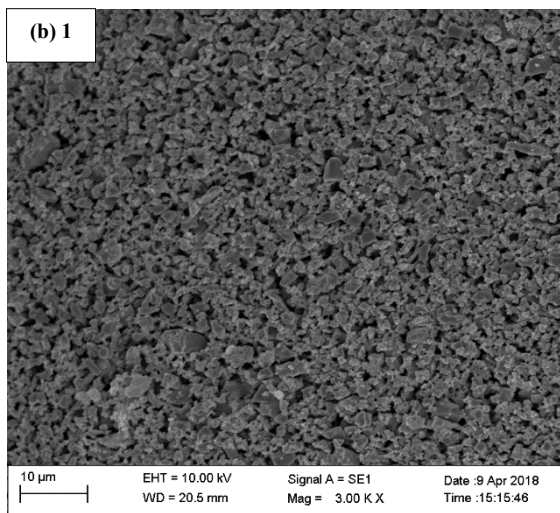
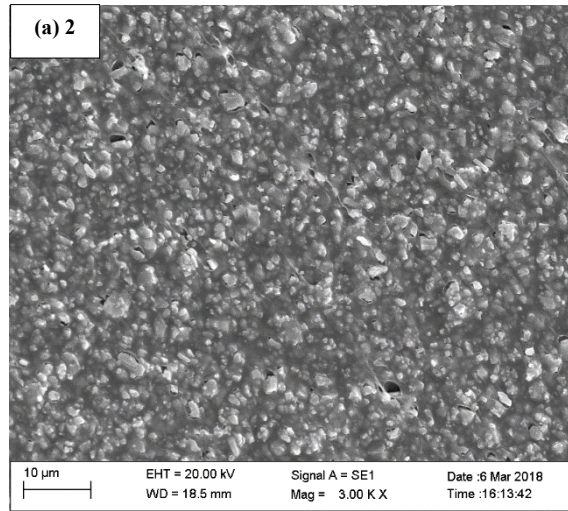
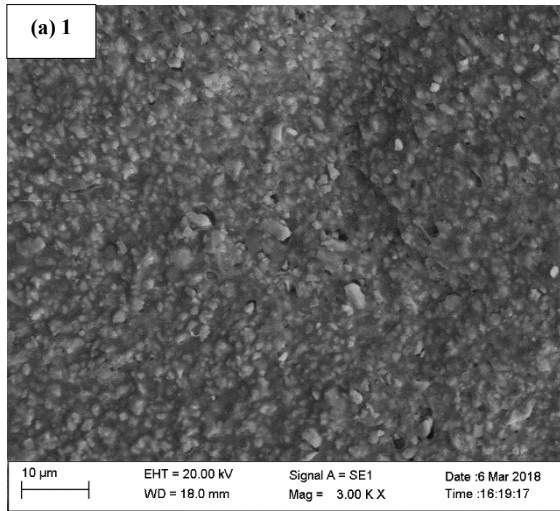
Na imagem do precursor da membrana M1-AP (Figuras 36(a)1 e 2) é possível perceber a formação de regiões com filamentos originados tanto da superfície interna quanto da externa, e também de uma região esponjosa densa (*sponge-like*) na parte central da parede do precursor. É notado também que os filamentos originados a partir da superfície interna são maiores em comprimento quando comparados aos filamentos formados a partir da superfície externa do precursor, o que implica que a precipitação interna ocorreu de forma mais rápida do que a externa.

Após a aplicação do tratamento térmico, a evaporação do polímero fez com que os filamentos se assemelhassem mais a estruturas do tipo *finger-like*, consistindo de microcanais alongados. Na Figura 36(f) 1 e 2, para a membrana M1-AP sinterizada a 1300°C, percebe-se que a região com filamentos originados a partir da superfície externa da membrana deu lugar a uma região densa. Como os filamentos nessa parte da estrutura não eram muitos quando comparados aos filamentos que se originaram a partir da superfície interna da membrana, ao se aquecer o precursor a uma temperatura relativamente próxima da temperatura de fusão do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cerca de 1500°C), um processo de densificação começou a se estabelecer na região, provocando uma mudança da interface material–espaços vazios pela interface material – material.

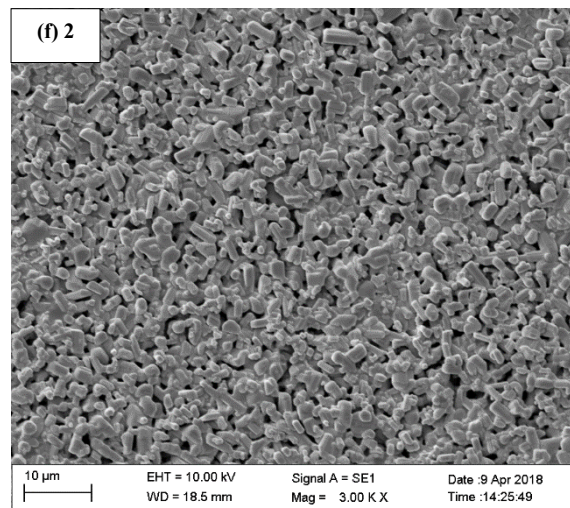
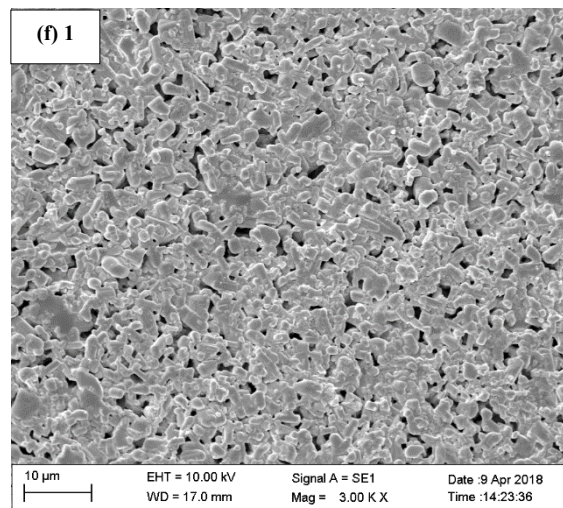
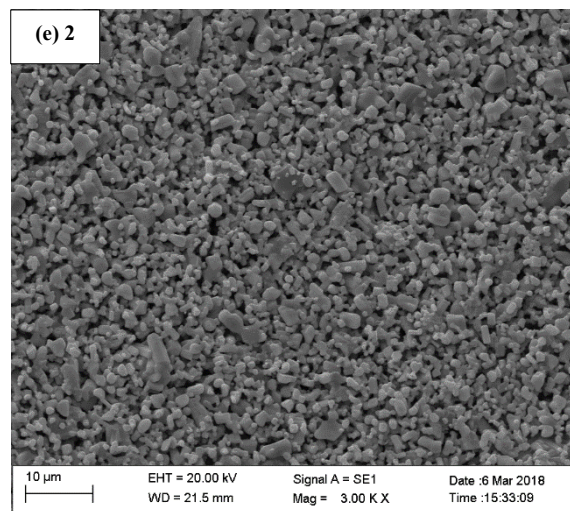
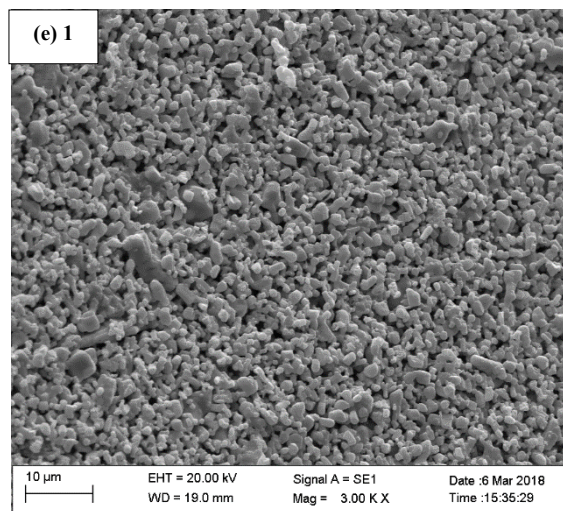
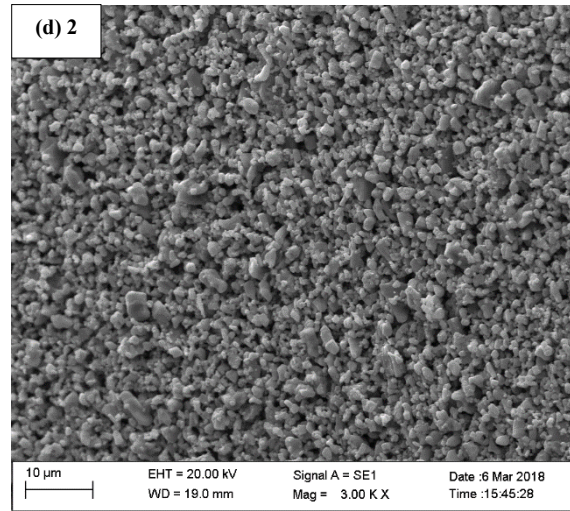
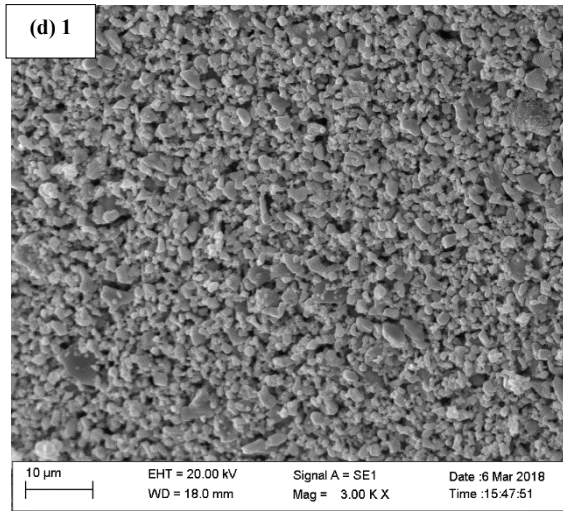
Nas imagens para a membrana M1-HP sinterizada a 1350°C (Figuras 36(g) 1 e 2), o aumento da temperatura provocou um aumento no processo de densificação fazendo com que a parte filamentosa observada no precursor e nas membranas sinterizadas nas outras temperaturas desaparecesse. Pode ser observado também que os grãos começam a assumir um formato de partículas alongadas, o mesmo formato observado na superfície externa da membrana do tipo fibra oca produzida com o material sem ser moído, porém não tão bem definidos.

De forma a analisar melhor os efeitos das diferentes temperaturas de sinterização nas superfícies, a Figura 37 apresenta imagens obtidas por MEV para as superfícies externa e interna do precursor e das membranas sinterizadas em diferentes temperaturas.

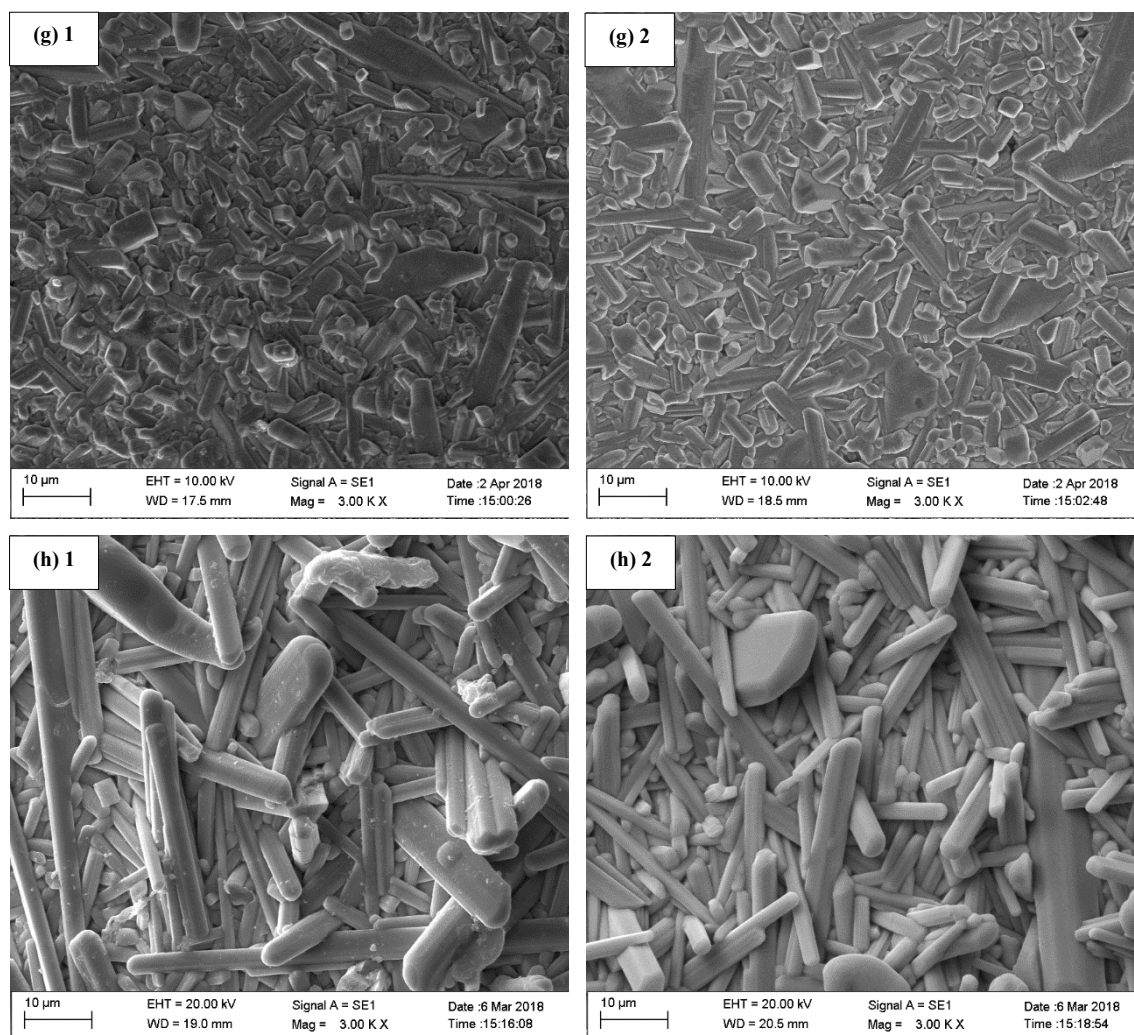












**Figura 37:** Imagens obtidas por MEV para as superfícies (1) externa e (2) interna do (a) precursor e das membranas M1-AP sinterizadas a (b) 600, (c) 800, (d) 1000, (e) 1100, (f) 1200, (g) 1300 e (h) 1350°C.

Na Figura 37(a) podemos ver as partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  envolvidas pelo material polimérico decorrente do processo de inversão de fases por precipitação por imersão. Quando o precursor foi sinterizado, o polímero sofreu um processo de evaporação e espaços vazios foram deixados em seu lugar. A medida que a temperatura de sinterização foi aumentada, esses espaços vazios diminuíram devido ao processo de densificação dos grãos.

Nas membranas sinterizadas a 1300 e 1350°C (Figuras 37(g) e 37(h), respectivamente) é evidente o fechamento dos poros de forma que os espaços vazios não são mais exibidos. Essas duas membranas apresentaram também uma grande mudança na forma de suas partículas. Grãos alongados de estrutura semelhante a hastes (sendo estas mais bem definidas para a membrana M1-AP sinterizada a 1350°C do que para a

sinterizada a 1300°C) são evidentes, estruturas estas que foram observadas na superfície externa da membrana preparada com o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de alta pureza sem moer e sinterizada a 1350°C.

Diferente do que ocorreu com a membrana produzida com o pó sem moer, que apresentou grãos densos de formato arredondado em sua superfície interna, as Figuras 37(g) e 37(h) mostraram o mesmo tipo de morfologia dos grãos tanto na parede interna quanto na externa da membrana.

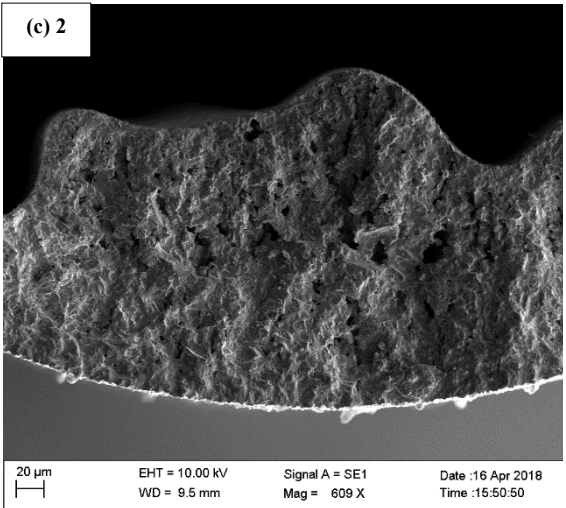
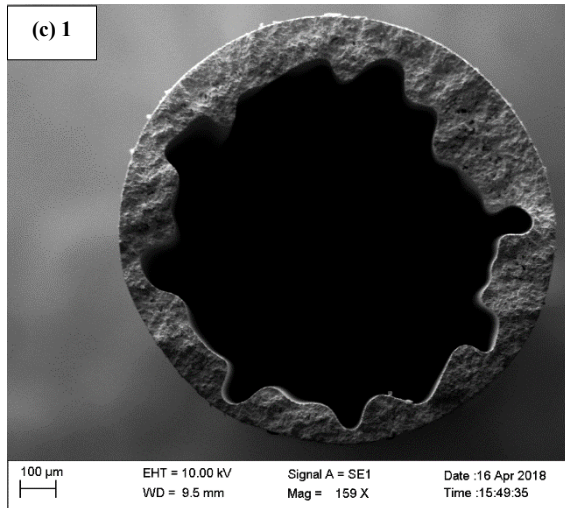
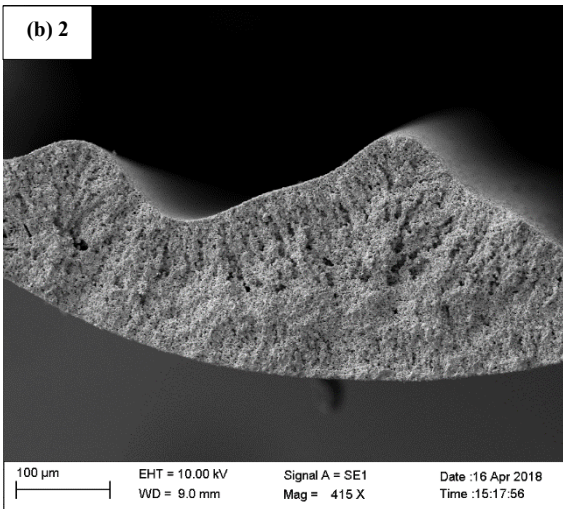
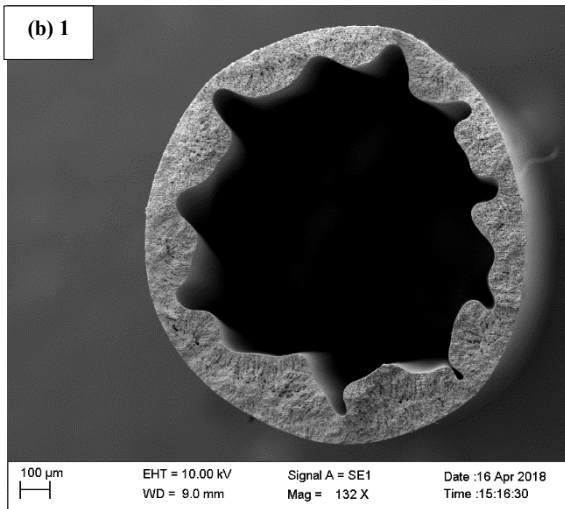
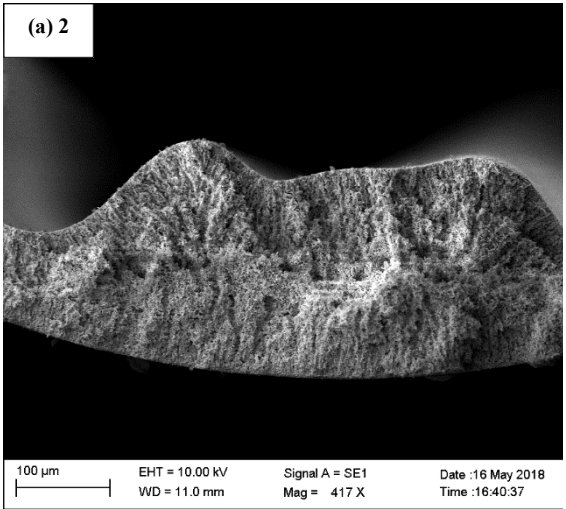
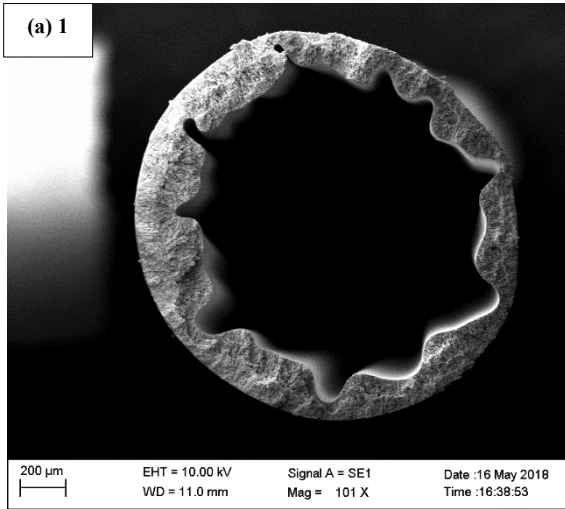
Essa orientação preferencial para o crescimento dos grãos das membranas M1-AP sinterizadas a 1300 e 1350°C pode ser relacionada aos resultados obtidos por espectroscopia Raman para as amostras a partir do pó moído (Figura 28). Os espectros detectados para as amostras aquecidas a 1300 e 1350°C mostraram variações em algumas bandas, o que provavelmente resultou em distorções dos poliedros de maneira a provocar um crescimento preferencial dos cristais do pó de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em determinado plano cristalográfico, de forma a atingir o formato de hastes bem definidas.

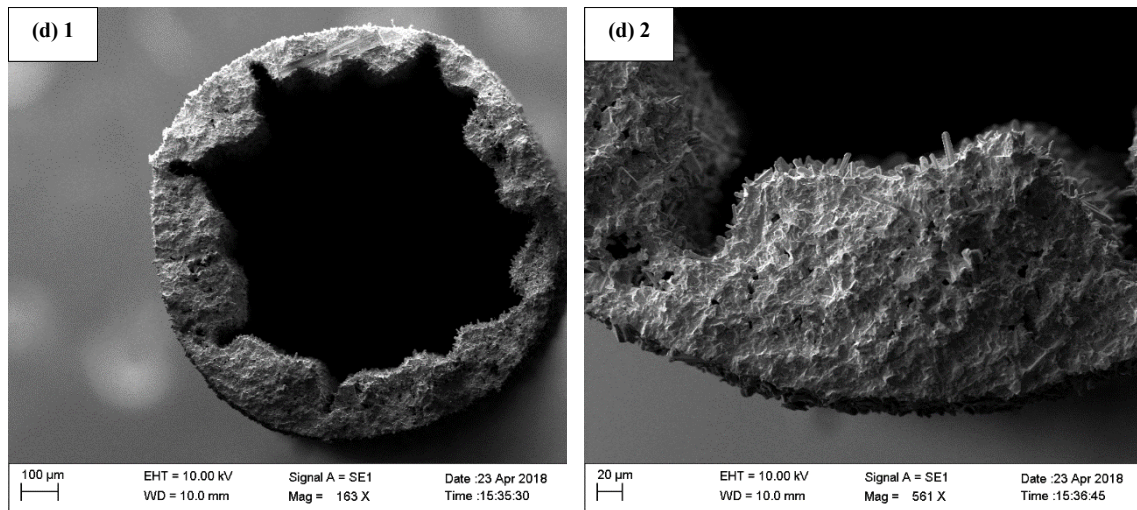
Uma vez que os grãos de formato arredondado foram formados apenas na superfície interna da membrana produzida com o pó sem moer e sinterizada a 1350°C, isso implica que, além da aplicação da alta temperatura de sinterização por um longo tempo e da morfologia do tipo fibra oca das membranas produzidas, o elevado diâmetro das partículas do pó sem moer também interferiu fortemente para uma mudança na estrutura dos cristais de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durante o crescimento dos grãos das membranas.

### **5.3.2 Morfologia das membranas produzidas com o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> moído e banho de coagulação com 30 cm de profundidade: influência da região de *air-gap* e das vazões do líquido coagulante interno e da suspensão cerâmica**

Adotando-se uma região de *air-gap* de 5 cm, a membrana M2-AP foi obtida utilizando vazões de 5 e 10 mL min<sup>-1</sup> para a suspensão cerâmica e o líquido coagulante interno, respectivamente. Imagens obtidas por MEV para a seção transversal e a parede dessas membranas são mostradas na Figuras 38.

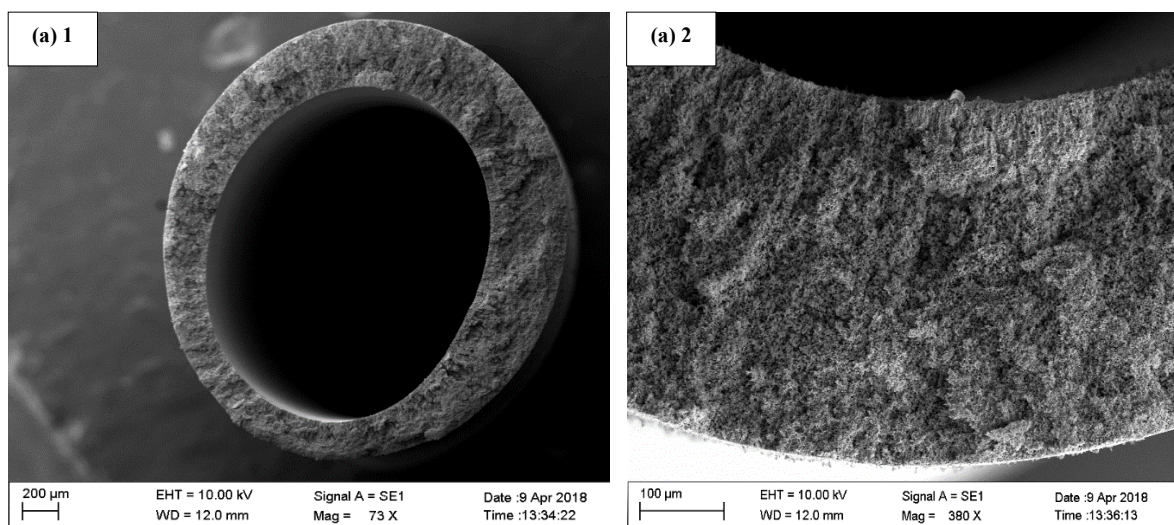




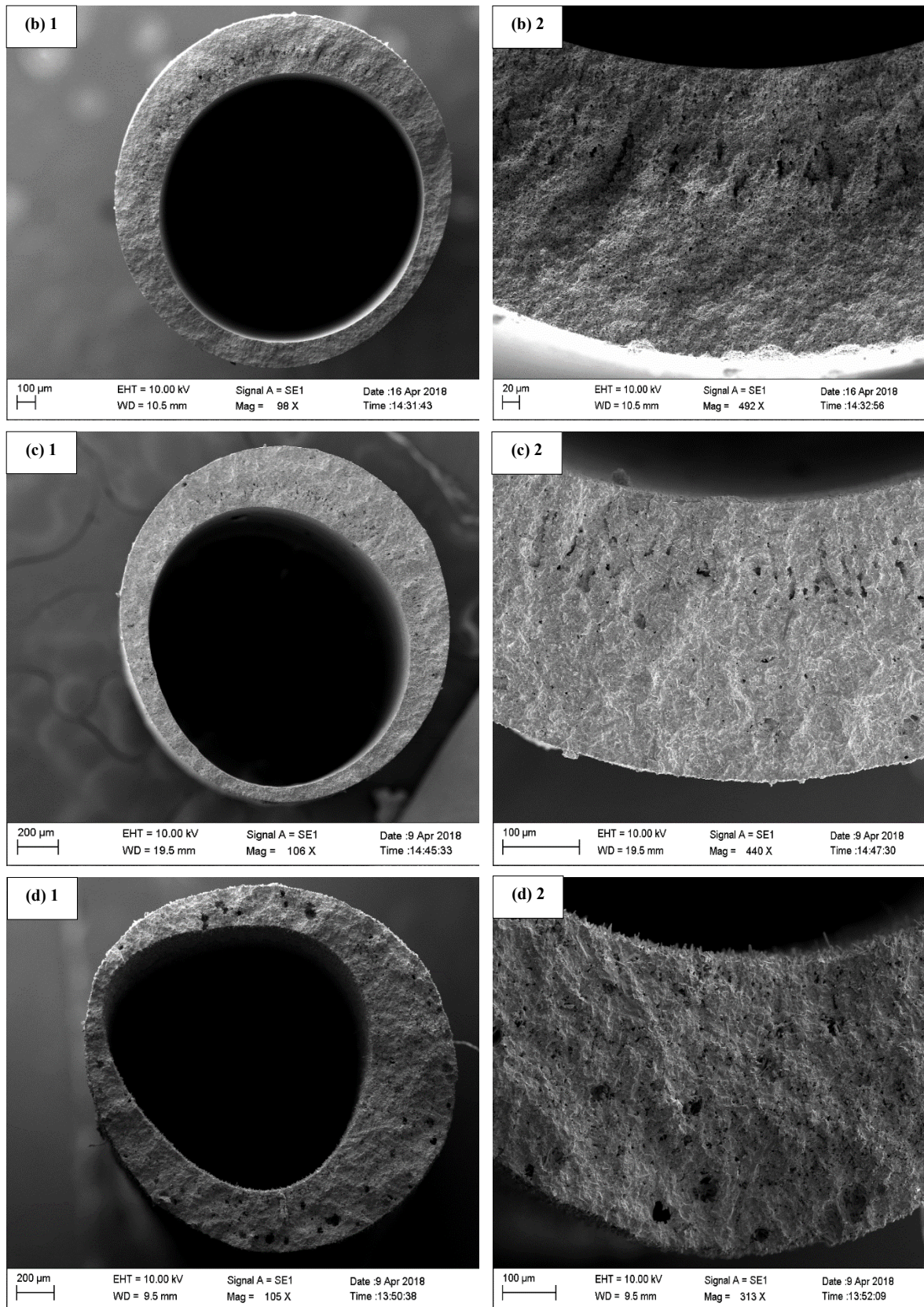


**Figura 38:** Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M2-AP sinterizadas a (b) 1200, (c) 1300 e (d) 1350°C.

Pela Figura 38 temos que as vazões utilizadas para a produção da membrana M2-AP não foram adequadas para a formação de membranas com um contorno interno regular. Com o intuito de se formar uma membrana com contorno interno circular bem definido, as vazões do processo de extrusão foram aumentadas para 15 e 25 mL min<sup>-1</sup> (suspensão cerâmica e líquido coagulante interno, respectivamente) para a fabricação da membrana M3-AP. Esse aumento no parâmetro da vazão possibilitou então a formação de um precursor para membranas do tipo fibra oca com uma parede com espessura homogênea como pode ser observado na Figura 39.





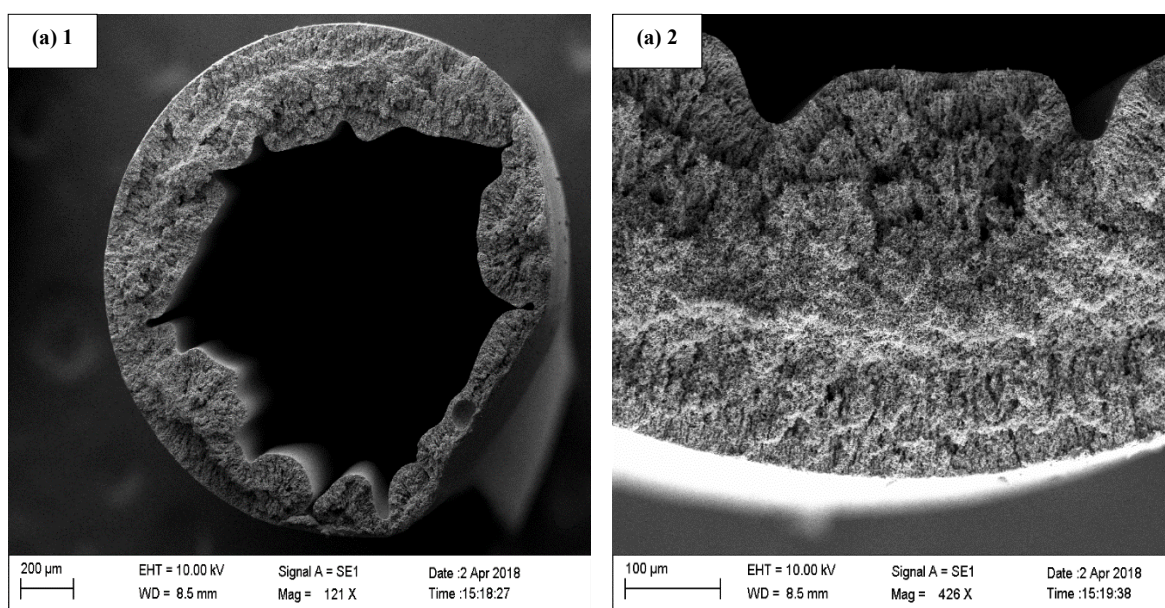


**Figura 39:** Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M3-AP sinterizadas a (b) 1200, (c) 1300 e (d) 1350°C.

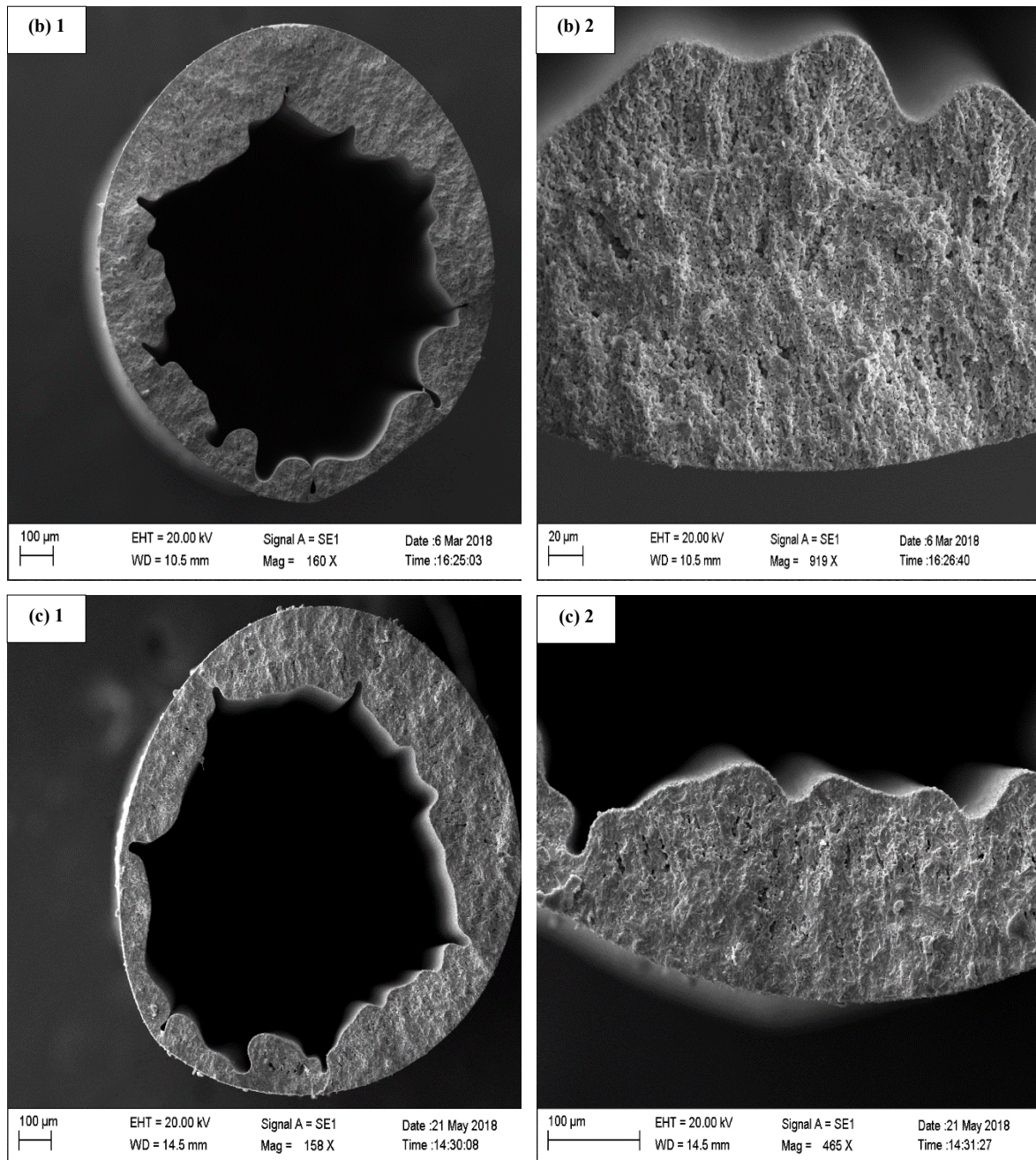
Conforme pode ser visto nas Figuras 38 e 39, o processo de inversão de fases provocou a formação de uma estrutura assimétrica tanto na membrana M2-AP quanto na membrana M3-AP. O tempo de evaporação do solvente que ocorreu na região de *air-gap* promoveu a formação de uma fina camada na superfície externa dos precursores (Figuras 38(a) 2 e 39(a) 2), impedindo a formação de estruturas filamentosas nessa região e provocando a formação de uma camada esponjosa densa. Por outro lado, filamentos partindo da superfície interna para ambos os precursores podem ser percebidos. Esse tipo de estrutura também foi observada para as membranas sinterizadas em diferentes temperaturas, conforme pode ser visto nas imagens das Figuras 38 e 39.

De forma a se investigar o comportamento do aumento do tempo de evaporação do solvente na morfologia das membranas, uma região de *air-gap* de 15 cm foi utilizada para a fabricação da membrana M4-AP. Como as vazões de 5 e 10 mL min<sup>-1</sup> não foram adequadas para a produção de uma membrana com uma parede de estrutura homogênea e contorno interno circular, as vazões de 15 e 25 mL min<sup>-1</sup> para a suspensão cerâmica e o líquido coagulante interno, respectivamente, foram utilizadas no processo de extrusão do precursor da membrana M4-AP.

Imagens tiradas utilizando a técnica de MEV para a seção transversal e a parede do precursor e da membrana M4-AP sinterizada em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 40.





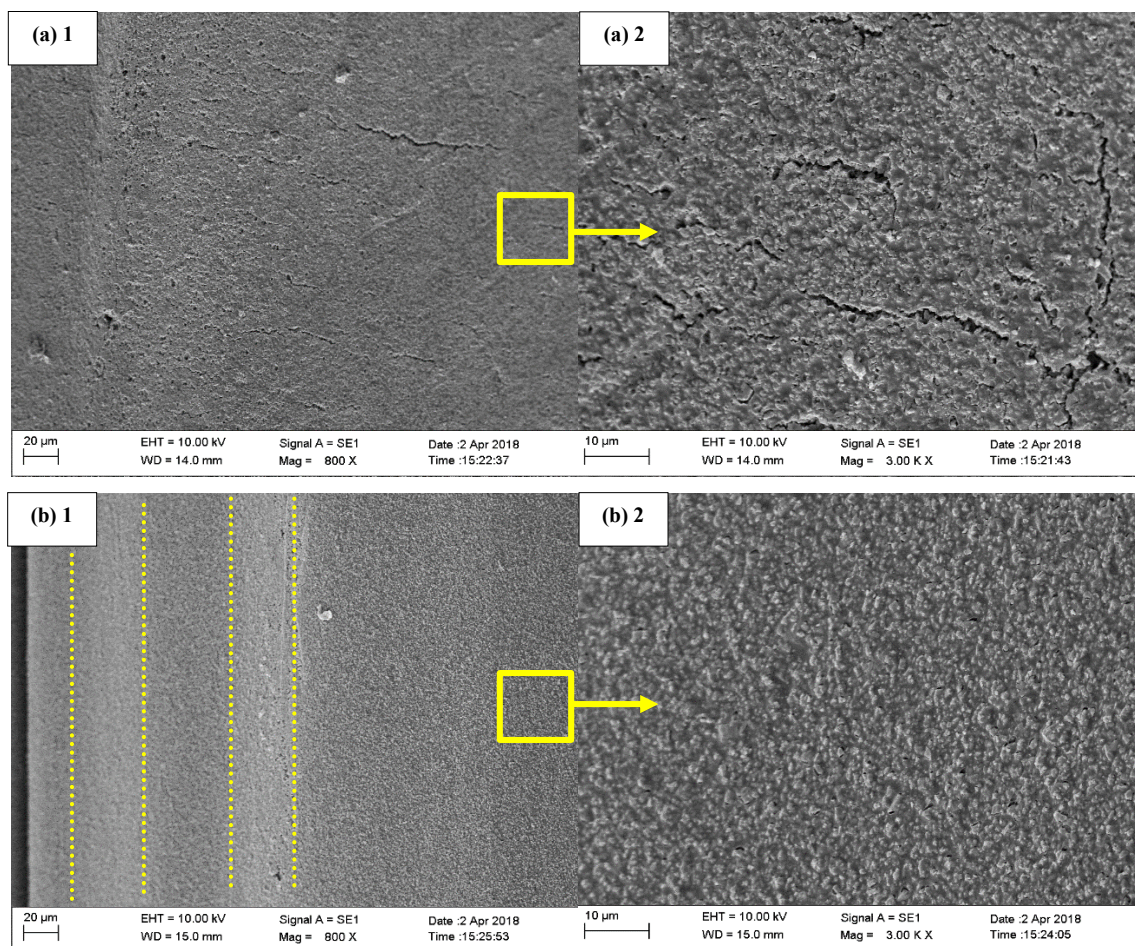


**Figura 40:** Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M4-AP sinterizadas a (b) 1200 e (c) 1300°C.

De acordo com as imagens da Figura 40, o aumento da região de *air-gap* utilizando as vazões de 15 e 25 mL min<sup>-1</sup> produziu um precursor com contorno interno irregular e parede com estrutura não homogênea, semelhante ao que ocorreu com a membrana M2-AP. Além disso, o precursor formado apresentou um diâmetro externo menor quando comparado aos precursores das membranas M1-AP, M2-AP e M3-AP.



Devido ao seu peso e ao maior comprimento da região de *air-gap*, o precursor da membrana sofreu um processo de alongamento quando estava sendo formado devido à força da gravidade, o que provocou deformações em sua superfície, conforme pode ser observado nas imagens da Figura 41.



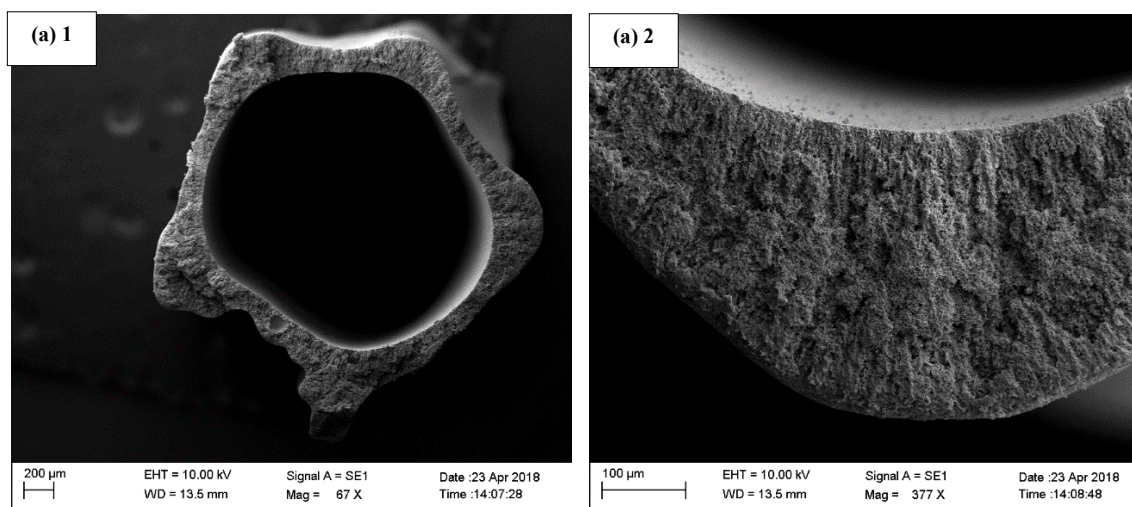
**Figura 41:** Imagens obtidas por MEV para as superfícies (a) externa e (b) interna do precursor das membranas M4-AP .

Na Figura 41(a) é visível a presença de rachaduras na superfície externa provocadas pelo processo de alongamento ao qual o precursor da membrana M4-AP sofreu durante processo de extrusão. Já na parede interna mostrada na Figura 41(b), é possível perceber faixas alongadas que se sobressaem sobre a superfície lisa e se estendem pela superfície do precursor, provocando uma certa rugosidade na parede. Essas faixas foram formadas pela tensão de alongamento recebida durante a extrusão. As rachaduras provocaram uma redução da força mecânica, formando um precursor e membranas frágeis ao se manusear, sendo o precursor mais resistente devido a presença do polímero em sua estrutura.

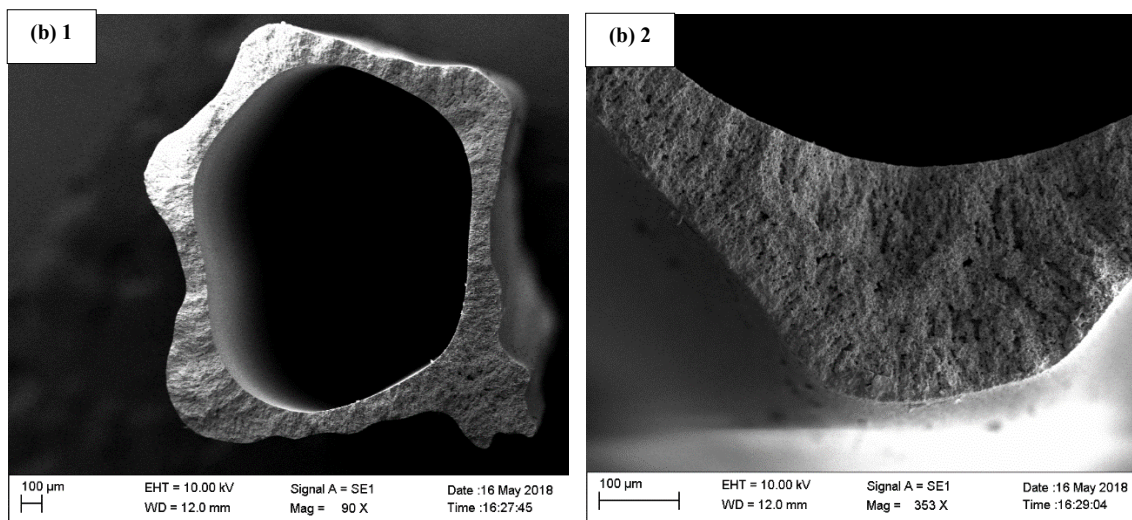
### 5.3.2 Membranas preparadas com o pó $\text{Nb}_2\text{O}_5$ moído e banho de coagulação com 65 cm de profundidade

Para o banho de 65 cm de profundidade, duas membranas foram fabricadas: a membrana M5-AP, sem a utilização de uma região de *air-gap* para a evaporação do solvente e utilizando vazões de 5 e 10  $\text{mL min}^{-1}$  para a suspensão cerâmica e o líquido coagulante interno, respectivamente, e a membrana M6-AP, com uma distância de *air-gap* de 5 cm e utilizando as vazões de 7 e 15  $\text{mL min}^{-1}$  para a suspensão cerâmica e o líquido coagulante interno. Pelo fato de uma distância de *air-gap* de 15 cm ter produzido membranas do tipo fibra oca com parede de espessura irregular e aumentado a fragilidade das membranas fabricadas, esse parâmetro não foi avaliado para o banho de coagulação com 65 cm de profundidade.

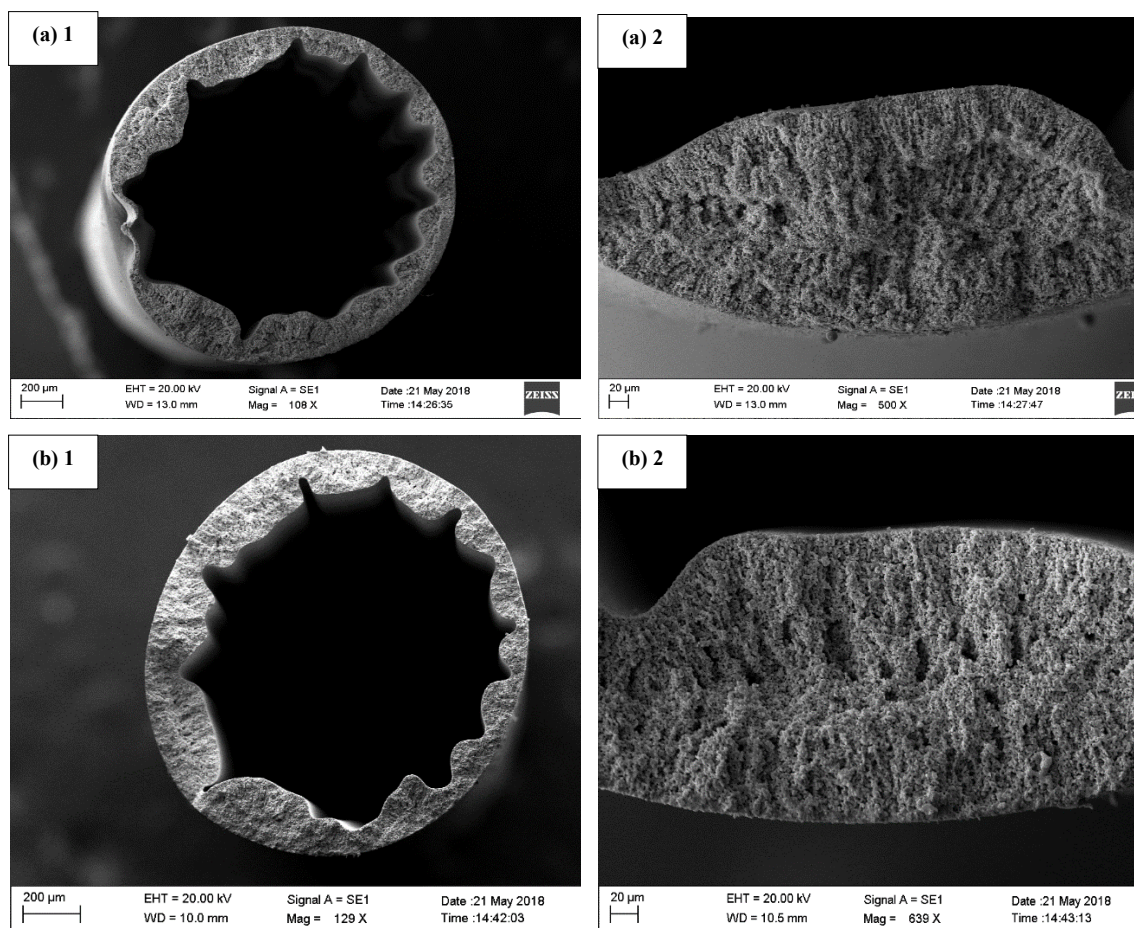
Imagens para a seção transversal e a parede das membranas M5-AP e M6-AP são mostradas nas Figuras 42 e 43.







**Figura 42:** Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M5-AP sinterizada a (b) 1200°C.



**Figura 43:** Imagens obtidas por MEV para a (1) seção transversal e a (2) parede do (a) precursor e das membranas M6-AP sinterizadas a (b) 1200°C.

O aumento da profundidade do banho de coagulação de 30 para 65 cm influenciou de forma negativa na morfologia das membranas fabricadas nas vazões especificadas.



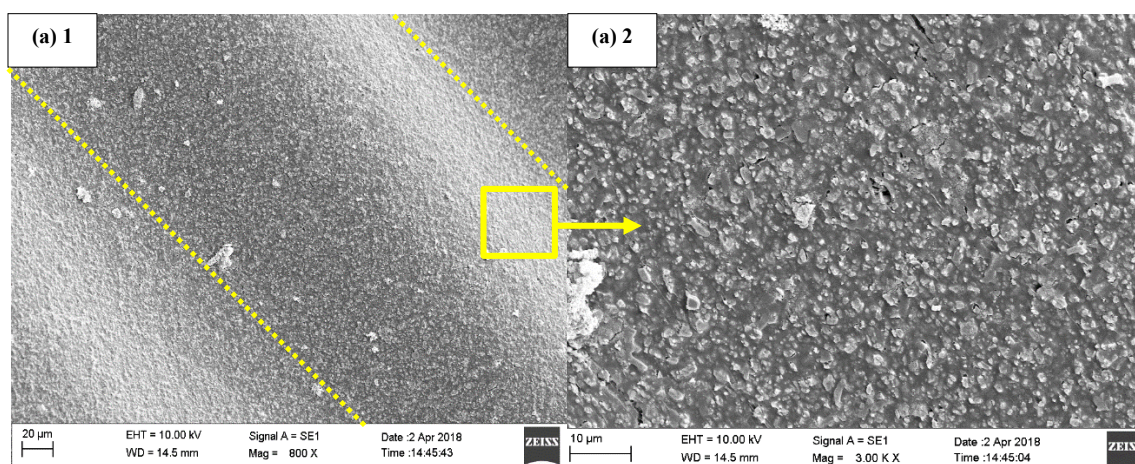
Conforme pode ser observado pelas imagens da Figura 42, não foi possível produzir uma membrana com geometria cilíndrica para os parâmetros utilizados no processo de extrusão da membrana M5-AP. Além de não apresentar um contorno interno circular e uma parede de estrutura homogênea, o precursor da membrana apresentou uma morfologia totalmente irregular e sem um padrão definido, não constituindo uma membrana com geometria do tipo fibra oca, como pode ser observado na Figura 42(a).

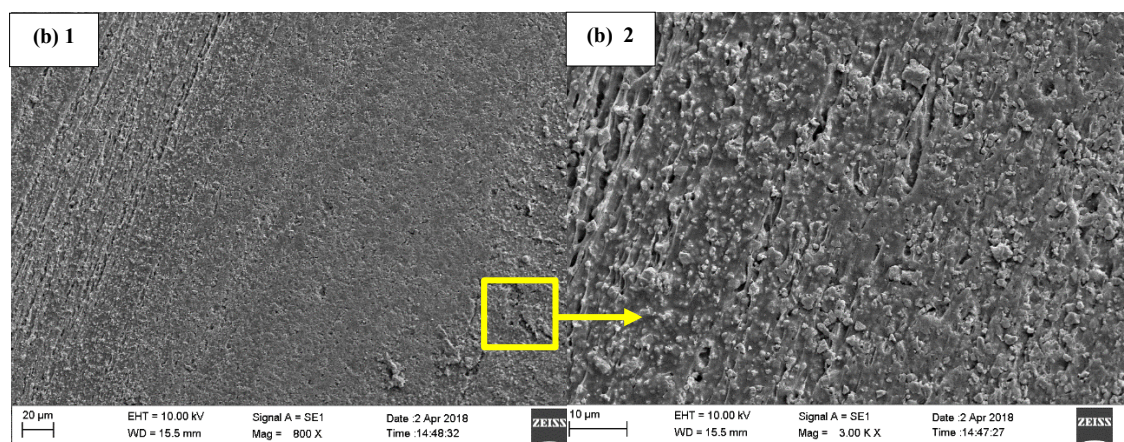
Em relação ao processo de inversão de fases, o precursor da membrana M5-AP apresentou a formação de uma estrutura assimétrica, com uma região densa e esponjosa na parte central, e filamentos se originando tanto da superfície interna quanto da superfície externa do precursor (Figura 42(b)).

Já o precursor da membrana M6-AP apresentou o formato cilíndrico característico de uma membrana com geometria do tipo fibra oca, entretanto os parâmetros de extrusão não foram adequados para a formação de um contorno circular interno e de uma parede homogênea para a membrana, conforme observado na Figura 43(a).

O aumento da temperatura de sinterização afetou as partículas do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  utilizado na produção das membranas M5-AP e M6-AP de forma similar ao observado para as membranas produzidas utilizando banho de precipitação de 30 cm.

As superfícies externa e interna do precursor da membrana M5-AP foram analisadas através de imagens obtidas por MEV e seguem na Figura 44.





**Figura 44:** Imagens obtidas por MEV para as superfícies (a) externa e (b) interna do precursor das membranas M5-AP.

A Figura 44(a) mostra que a superfície externa do precursor da membrana M5-AP apresenta imperfeições, não se mostrando totalmente plana, ao passo que faixas que se estendem pela parede podem ser observadas, gerando uma certa rugosidade na superfície externa do precursor. Já na imagem da superfície interna (Figura 44(b)) é nítida a presença de rachaduras que se estendem sobre a parede.

#### 5.4 Resistência mecânica para as membranas produzidas com o pó $\text{Nb}_2\text{O}_5$ de alta pureza

Dentre as membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas, as membranas M1-AP e M3-AP foram as que apresentaram melhores propriedades para possíveis aplicações. Sendo assim elas foram escolhidas para que sua resistência mecânica fosse analisada. Os resultados dos testes estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3:** Resultados para os ensaios de resistência mecânica (MPa) das membranas M1-AP e M3-AP produzidas e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Membranas	Temperaturas de sinterização (°C)				
	1000	1100	1200	1300	1350
M1-AP	0,55	1,50	7,91	33,13	17,55
M3-AP	2,72	7,74	24,2	93,72	27,37

Pelos resultados mostrados na Tabela 3, o valor para as resistências mecânicas aumenta à medida que a temperatura de sinterização é elevada. Porém, há uma redução do valor da tensão suportada pela membrana sinterizada a 1350°C quando comparada com a

sinterizada a 1300°C. Quando a membrana foi sinterizada a 1350°C, o pó Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se aproximou do seu ponto de ebulição (cerca 1500°C), onde suas partículas começaram a se aglomerar e formar corpos mais densos através do processo de coalescência, conforme observado nas imagens obtidas por MEV. Esse processo acabou por mudar a estrutura cristalina dos grãos e promoveu uma redução na resistência mecânica das membranas devido ao aumento da ductilidade do material.

Outro ponto que vale ser ressaltado através da observação dos dados da Tabela 3 é que a membrana M3-AP apresenta melhores resultados de resistência mecânica quando comparada a membrana M1-AP. A ausência de uma região de *air-gap* no processo de extrusão da membrana M1-AP provocou, através do método de inversão de fases, a formação de filamentos originados tanto a partir da superfície interna quanto da externa. Já na membrana M3-AP, a presença de uma região de *air-gap* de 5 cm resultou na formação de uma camada esponjosa densa a partir da parede externa. A presença de regiões mais filamentosas partindo de ambas as superfícies externa e interna acabou por reduzir a resistência mecânica da membrana M1-AP, quando comparada à membrana M3-AP.

Mohamed et al. (2016) produziram fibras de NiO-YSZ/LSCF-YSZ com morfologia do tipo fibra oca e observaram um rápido crescimento dos grãos provocado pelo processo de densificação quando a temperatura de sinterização foi aumentada, o que causou um aumento na resistência mecânica das fibras produzidas em temperaturas elevadas quando comparadas com as fibras sinterizadas em menores temperaturas, semelhante ao que foi observado neste trabalho.

A Tabela 4 mostra uma comparação da resistência mecânica da membrana M3-AP sinterizada a 1200 e 1300°C, que apresentam melhores propriedades para aplicações futuras, com algumas membranas produzidas por outros autores a partir de materiais alternativos a alumina.

**Tabela 4:** Comparação das resistências mecânicas da membrana do tipo fibra oca M3-AP produzida e sinterizada a 1200 e 1300°C com trabalhos da literatura.

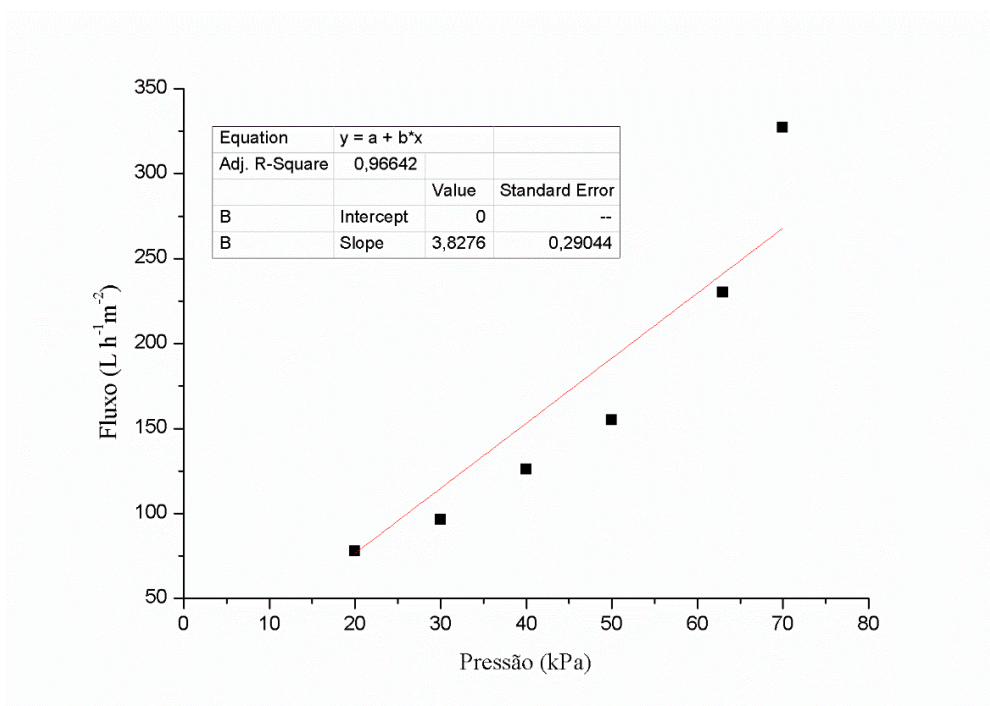
Referência	Material	Temperatura de sinterização (°C)	Resistência mecânica (MPa)
M3-AP	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1200	24,2
M3-AP	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1300	93,72
Bessa et al. (2017)	Dolomita	1350	5,5
Hubadillah et al. (2017)	Caolin	1300	16,0
Li et al. (2016)	Alumina, mulita	1200	24 ± 2
Li et al. (2015)	Atapulgita	750	3,0

Os resultados da Tabela 4 mostram que as membranas produzidas neste trabalho utilizando o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza comparadas apresentam valores de resistência mecânica superior a trabalhos recentes da literatura, que utilizaram materiais alternativos à alumina para produção de membranas cerâmicas com morfologia do tipo fibra oca.

### 5.5 Permeabilidade à água para as membranas produzidas com o pó $\text{Nb}_2\text{O}_5$ de alta pureza

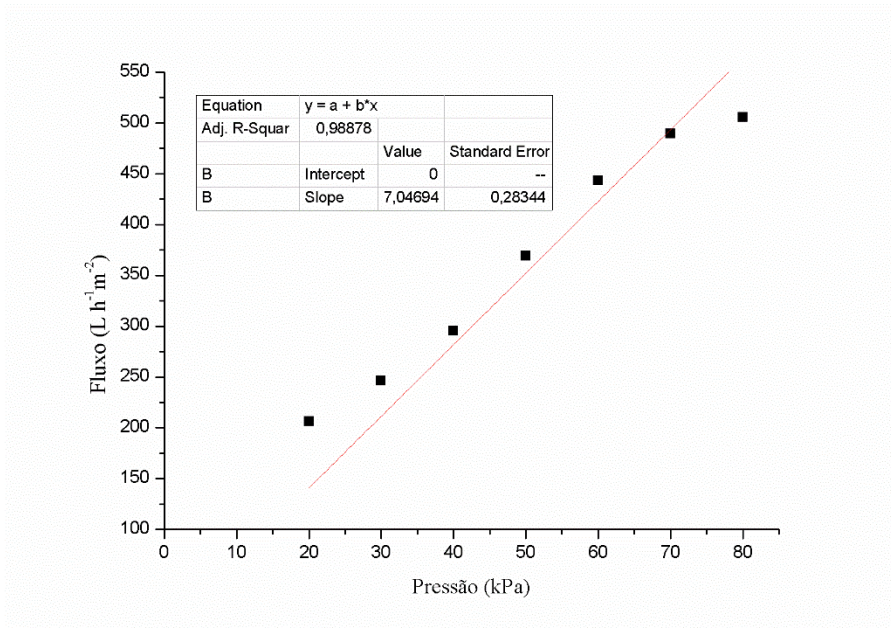
O ensaio de permeabilidade foi realizado para a membrana M1-AP sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$  e para a membrana M3-AP sinterizada a  $1100$  e  $1200^\circ\text{C}$ . As membranas sinterizadas em temperaturas inferiores não apresentaram resistência mecânica suficiente de modo a suportar as pressões utilizadas para a coleta dos dados de fluxo de água. Já as membranas sinterizadas a  $1300$  e  $1350^\circ\text{C}$  sofreram um processo de fechamento dos poros com o aumento da temperatura, conforme foi mostrado na seção 5.3.1 em imagens obtidas por MEV, não permitindo um fluxo de água durante as medições.

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam os gráficos dos fluxos de água destilada de acordo com a pressão transmembrana avaliados para a membrana M1-AP sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$  e M3-AP sinterizada a  $1100$  e  $1200^\circ\text{C}$  respectivamente.

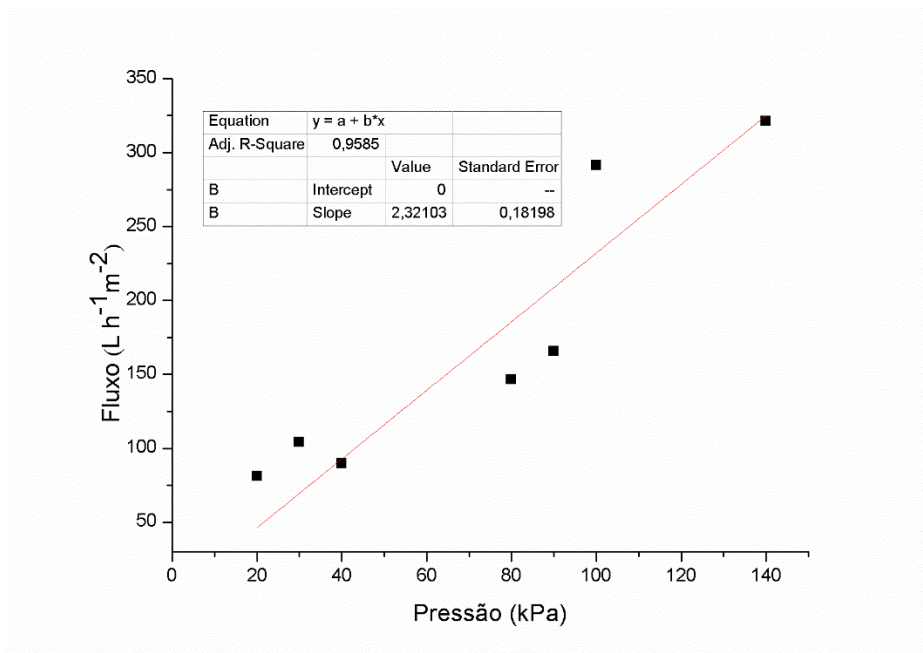


**Figura 45:** Gráfico pressão transmembrana (kPa) x fluxo de água destilada ( $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) para a membrana M1-AP sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$ .





**Figura 46:** Gráfico pressão transmembrana (kPa) x fluxo de água destilada ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) para a membrana M3-AP sinterizada a  $1100^{\circ}C$ .



**Figura 47:** Gráfico pressão transmembrana (kPa) x fluxo de água destilada ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) para a membrana M3-AP sinterizada a  $1200^{\circ}C$ .

Os dados foram ajustados através de uma progressão linear e o coeficiente angular da reta foi tomado como o valor da permeabilidade à água da membrana analisada. Os resultados para a permeabilidade à água das membranas estão dispostos na Tabela 5.

**Tabela 5:** Permeabilidade à água das membranas M1-AP sinterizada a 1200°C e M3-AP sinterizada a 1100 e 1200°C.

<b>Membrana</b>	<b>Temperatura de sinterização (°C)</b>	<b>Permeabilidade a água (L h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> kPa<sup>-1</sup>)</b>
M1-AP	1200	3,83
M3-AP	1100	7,05
	1200	2,32

De acordo com a Tabela 5, a membrana que obteve maior permeação de água foi a M3-AP sinterizada a 1100°C, seguida da membrana M1-AP sinterizada a 1200°C e da M3-AP sinterizada a 1200°C. Um aumento da temperatura de sinterização para a membrana M3-AP provocou uma redução do fluxo de permeado. Isso ocorreu porque com o aumento da temperatura, houve o processo de fechamento dos poros decorrente do processo de coalescência das partículas e densificação dos grãos.

Uma comparação feita entre as duas membranas sinterizadas a 1200°C mostra que a M1-AP apresenta um maior fluxo de permeado em relação a M3-AP. Uma vez que a membrana M1-AP foi produzida sem uma região de *air-gap*, houve a formação de uma maior quantidade de filamentos ao longo de sua estrutura, o que a deixou mais porosa quando comparada à membrana M3-AP, que possui menos filamentos por ter sido produzida com uma região de 5 cm de *air-gap*.

Entretanto, a membrana M1-AP sinterizada a 1200°C apresentou um fluxo de permeado menor do que a membrana M3-AP sinterizada a 1100°C. Embora a membrana M1-AP apresente uma região filamentosa maior quando comparada a M3-AP, o efeito da temperatura de sinterização foi mais determinante e fez com que a membrana M3-AP sinterizada a 1100°C tivesse seus poros menos fechados devido ao processo de densificação, quando comparados aos poros da membrana M1-AP.

A Tabela 6 apresenta uma comparação da permeabilidade à água da membrana M1-AP sinterizada a 1200°C e da membrana M3-AP sinterizada a 1100 e 1200°C com a permeabilidade de algumas membranas produzidas com materiais alternativos a alumina, disponíveis na literatura.

**Tabela 6:** Comparação da permeabilidade à água da membrana do tipo fibra oca M1-AP sinterizada a 1200°C e da membrana M3-AP sinterizada a 1100 e 1300°C com trabalhos da literatura.

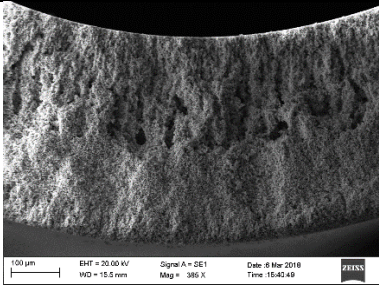
Referência	Material	Temperatura de sinterização (°C)	Permeabilidade a água (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> kPa <sup>-1</sup> )
M1-AP	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1200	3,83
M3-AP	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1100	7,05
M3-AP	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1200	2,32
Bessa et al. (2017)	Dolomita	1350	2219
Hubadillah et al. (2017)	Caolin	1300	0,535
Li et al. (2015)	Atapulgita	750	85,0

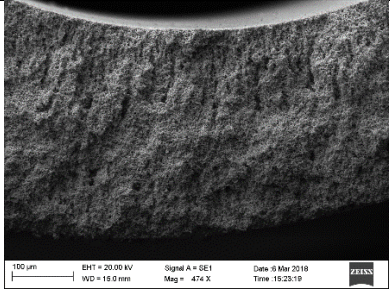
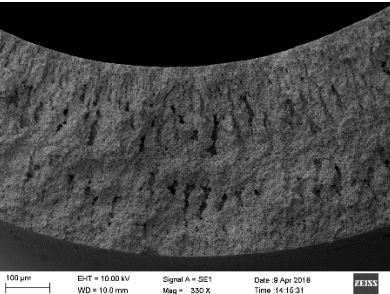
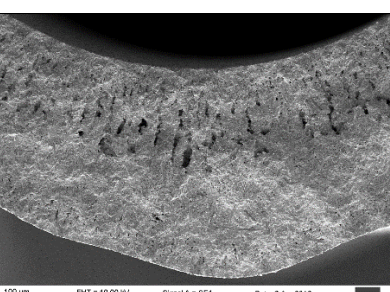
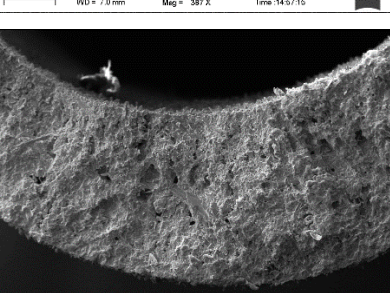
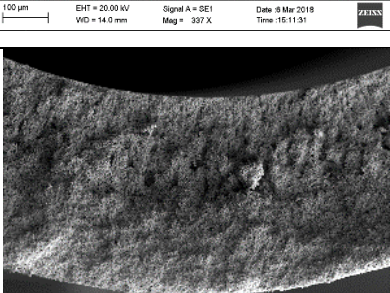
Os resultados da Tabela 6 mostram que as membranas do tipo fibra oca produzidas neste trabalho e comparadas apresentam um menor fluxo de permeabilidade à água em relação às membranas produzidas por outros autores a partir de outros materiais cerâmicos. Apenas o trabalho que utilizou caolin como material de partida para produção de membranas do tipo fibra oca apresentou uma permeabilidade inferior à das membranas M1 e M3-AP.

## 5.6 Comparação final

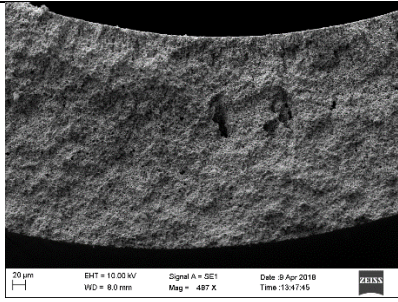
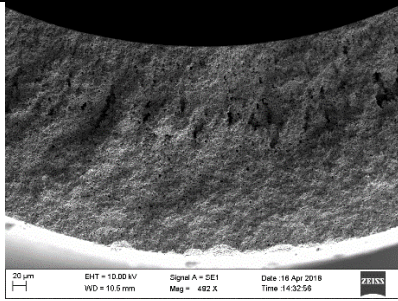
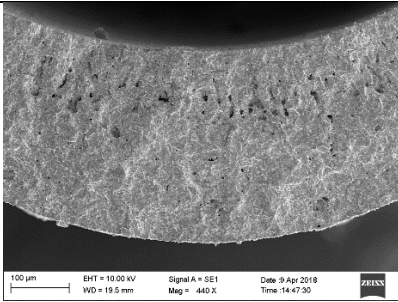
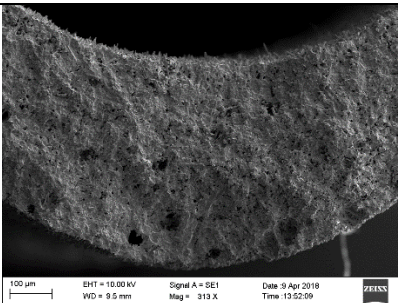
Uma apresentação geral da morfologia e dos resultados dos testes de resistência mecânica e permeabilidade a água para as membranas M1-AP e M3-AP produzidas e sinterizadas em diferentes temperaturas pode ser observada na Tabela 7.

**Tabela 7:** Visão geral dos resultados obtidos para as membranas cerâmicas do tipo fibra oca M1-AP e M3-AP produzidas e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Membrana	Temperatura de sinterização (°C)	Morfologia	Resistência mecânica (MPa)	Permeabilidade a água (Lh <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> kPa <sup>-1</sup> )
M1-AP	1000		0,55	-

	1100		1,50	-
	1200		7,91	3,83
	1300		33,13	-
	1350		17,55	-
M3-AP	1000		2,72	-



1100		7,74	7,38
1200		24,2	2,32
1300		93,72	-
1350		27,37	-

A Tabela 7 evidencia os efeitos dos parâmetros de extrusão e da temperatura na morfologia das membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas. Uma ausência de *air-gap* provocou a formação de duas regiões filamentosas na membrana M1-AP: uma originada a partir da superfície interna e outra a partir da superfície externa da membrana, sendo que no centro houve a formação de uma região esponjosa densa. Já a membrana produzida com 5 cm de *air-gap* (M3-AP) apresentou uma camada esponjosa originada a partir da superfície externa, e uma região filamentososa a partir da parede interna.

Ao passo que a temperatura de sinterização foi aumentada, houve uma redução dos filamentos nas membranas, provocado pelo processo de coalescência e densificação dos

grãos, o que tornou as membranas mais resistentes aos testes de flexão e diminuiu sua permeabilidade à água

De fato, as membranas produzidas neste trabalho apresentaram poucos filamentos e uma extensa camada esponjosa. Esta morfologia pouco porosa certamente contribuiu para uma menor permeabilidade das membranas produzidas. Contudo, estas membranas podem apresentar seletividade para alguns compostos de interesse e serem utilizadas em processos de separação gasosa.

### 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

#### 6.1 Conclusões

Concluiu-se que é possível produzir membranas cerâmicas com geometria do tipo fibra oca utilizando como material de partida o pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza pelo método de inversão de fases com posterior sinterização.

O material assim como foi recebido apresentou elevada distribuição do tamanho de partícula, estabilidade térmica e uma estrutura cristalina referente a fase monoclinica  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , independente da temperatura de sinterização aplicada. O processo de moagem por via úmida ao qual o material foi submetido promoveu uma redução na granulometria do pó e não gerou uma mudança de fase cristalina.

O tamanho médio das partículas do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  utilizado afetou significativamente a morfologia das membranas do tipo fibra oca formadas. Membranas porosas e com baixa resistência mecânica foram obtidas quando o material sem moer foi utilizado, enquanto que membranas cerâmicas resistentes e com estrutura assimétrica foram formadas com a utilização do pó moído.

Os parâmetros de extrusão influenciaram na morfologia das membranas formadas. A ausência de uma região de *air-gap* provocou a formação uma região do tipo *sponge-like* no centro e de filamentos do tipo *finger-like* a partir das superfícies externa e interna. Já o uso de *air-gap* promoveu a formação de filamentos do tipo *finger-like* originados a partir da superfície interna da membrana e de uma região do tipo *sponge-like* iniciada a partir da parede externa.

Vazões baixas de 5/10 e 7/15  $\text{mL min}^{-1}$  (para a suspensão cerâmica/líquido coagulante interno, respectivamente) e uma profundidade de 65 cm para o banho de coagulação não produziram membranas cerâmicas com um contorno interno circular definido. Uma vazão maior, 15/25  $\text{mL min}^{-1}$ , e uma redução da profundidade do banho de coagulação (35 cm) tiveram de ser utilizadas para se conseguir membranas do tipo fibra oca com uma estrutura homogênea.

Por apresentar mais filamentos, a membrana M1-AP apresentou menores valores aos testes de resistência mecânica quando comparada a membrana M3-AP. Os valores das análises de resistência aumentaram a medida que a temperatura de sinterização foi elevada, sendo que a membrana M3-AP sinterizada a 1300°C apresentou a maior resistência à flexão (93,72 MPa).

Os ensaios de permeabilidade mostraram que a membrana M1-AP sinterizada a 1200°C apresentou um maior fluxo de água quando comparada a membrana M3-AP sinterizada na mesma temperatura. A membrana M3-AP sinterizada a 1100°C mostrou uma permeabilidade maior a membrana M1-AP sinterizada a 1200°C, evidenciando a influência da temperatura no fechamento dos poros das membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas.

### **6.1 Sugestões para etapas futuras**

- Por apresentarem melhores propriedades entre as membranas produzidas a partir do pó  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza, propor aplicações para as membranas M2-AP e M3-AP sinterizadas a 1200°C e 1300°C.
- Investigar de forma mais aprofundada o crescimento preferencial dos cristais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na estrutura das membranas com o aumento da temperatura de sinterização.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ADDAD, J. C.; PANINE, P. Pore generation in asymmetric polymeric membranes Correlation with solvent mobilities. **Polymer Bulletin**, v. 42, n. 3, p. 345-352, 1999.

<https://doi.org/10.1007/s002890050473>

BACH, D; STORMER, H.; SCHNEIDER, R.; GERTHSEN, D.; VERBEECK, J. EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors.

**Microscopy and Microanalysis**, v.2, p. 416-423, 2006.

<https://doi.org/10.1017/S1431927606060521>

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. Membrane Technology, 2004.

<https://doi.org/10.1002/0470020393>

BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Raman spectrum of the high temperature form of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, n. 9, p. 374-376, 1982.

<https://doi.org/10.1007/BF00724842>

BESSA, L. P.; TERRA, N. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Macro-porous dolomite hollow fibers sintered at different temperatures toward widened applications.

**Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16283-16291, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.214>

BRAGA, V. S., GARCIA, F. A. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**,

v. 92, n. 3, p. 851-855, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8325-4>

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry**

**Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003. <https://doi.org/10.1039/b210055j>



CHAN, X.; PU, T.; CHEN, X.; JAMES, A.; LEE, J.; PARISE, J. B.; KIM, D. H.; KIM, T. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 65-69, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.019>

CHUNG, T.-S.; KAFCHINSKI, E. R.; FOLEY, P. Development of asymmetric hollow fibers from polyimides for air separation. **Journal of Membrane Science**, v. 75, n. 1-2, p. 181-195, 1992. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80016-D](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80016-D)

DOBAL, P.; DIXIT, A.; KATIYAR, R. S.; CHOOSUWAN, H.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Micro-Raman scattering in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, n. 2, p. 121-124, 2002. <https://doi.org/10.1002/jrs.828>

FALK, G.; BORLAF, M.; BENDO, T.; OLIVEIRA, A. P. N.; NETO, J. B. R.; MORENO, R. Colloidal sol-gel synthesis and photocatalytic activity of nanoparticulate Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sols. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 6, p. 1968-1973, 2016. <https://doi.org/10.1111/jace.14217>

FANG, H.; GAO, J. F.; WANG, H. T.; CHEN, C. S. Hydrophobic porous alumina hollow fiber for water desalination via membrane distillation process. **Journal of membrane science**, v. 403, p. 41-46, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.011>

GARCÍA-FERNÁNDEZ, L.; WANG, B.; GARCÍA-PAYO, M. C.; LI, K.; KHAYET, M. Morphological design of alumina hollow fiber membranes for desalination by air-gap membrane distillation. **Desalination**, v. 420, p. 226-240, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.021>

HABERT, A. C. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006. ISBN: 85-7650085-X.

HASBULLAH, H.; KUMBHARKAR, S.; ISMAIL, A. F.; LI, K. Preparation of polyaniline asymmetric hollow fiber membranes and investigation towards gas separation performance. **Journal of Membrane Science**, v. 366, n. 1-2, p. 116-124, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.050>.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009. ISBN: 8577804607.

HSIEH, H. **Inorganic membranes for separation and reaction**. Elsevier, 1996. ISBN: 0080534694.

HUBADILLAH, S. K.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; SALLEH, W. N. W.; BASRI, H.; YUNOS, M. Z.; GANI, P. Preparation and characterization of low cost porous ceramic membrane support from kaolin using phase inversion/sintering technique for gas separation: Effect of kaolin content and non-solvent coagulant bath. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 112, p. 24-35, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.06.007>

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; HARUN, Z.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; JAMIL, S. M.; MOHTOR, N. H. Superhydrophilic, low cost kaolin-based hollow fibre membranes for efficient oily-wastewater separation. **Materials Letters**, v. 191, p. 119-122, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.099>

ISMAIL, A. F.; LI, K. From polymeric precursors to hollow fiber carbon and ceramic membranes. **Membrane Science and Technology**, v. 13, p. 81-119, 2008. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(07\)13003-5](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(07)13003-5)

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 37-55, 1990. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87006-O](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87006-O)

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100-107, 1991. <https://doi.org/10.1021/cm00013a025>

KESTING, R. E.; FRITZSCHE, A. **Polymeric gas separation membranes**. Wiley-Interscience, 1993. ISBN: 0471569313.

KINGSBURY, B. F. **A morphological study of ceramic hollow fibre membranes: a perspective on multifunctional catalytic membrane reactors**. 2010. Thesis – Imperial College London, London, 2010.

KINGSBURY, B. F.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 328, n. 1-2, p. 134-140, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.050>

KINGSBURY, B. F.; WU, Z.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes: A perspective on multifunctional catalytic membrane reactors. **Catalysis today**, v. 156, n. 3-4, p. 306-315, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.039>

KO, E.; WEISSMAN, J. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-N)

KOPP, C. V.; STREETON, R. J.; KHOO, P. S. **Extrusion head for forming polymeric hollow fiber**. US Patent 5,318,417, June 1994.

KOROS, W. J.; MAHAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? **Journal of Membrane Science**, v. 175, n. 2, p. 181-196, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00418-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00418-X)

KOURAS, N.; HARABI, A.; BOUZERARA, F.; FOUGHALI, L.; POLICICCHIO, A.; STELITANO, S.; GALIANO, F.; FIGOLI, A. Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 9, p. 3159-3165, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.059>

LEE, M.; WANG, B.; LI, K. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. **Journal of Membrane Science**, v. 503, p. 48-58, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.047>

LEE, M.; WU, B. W. Z.; LI, K. Formation of micro-channels in ceramic membranes—Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 1-14, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.023>

LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. ISBN: 9780470319475.

LI, K. 1.12—Ceramic Hollow Fiber Membranes and Their Applications. In: (Ed.). **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. Elsevier Oxford, 2010. p.253-273.

LI, L.; CHEN, M.; DONG, Y.; DONG, X.; CERNEAUX, S.; HAMPSHIRE, 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**, v. 36, n. 8, 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**, v. 161, p. 132-135, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.088>

LI, X.; LI, J. Dead-End Filtration. In: DRIOLI, E. e GIORNO, L. (Ed.). **Encyclopedia of Membranes**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. p.1-3. ISBN: 978-3-642-40872-4.

LIU, S.; LI, K.; HUGHES, R. Preparation of porous aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hollow fibre membranes by a combined phase-inversion and sintering method. **Ceramics international**, v. 29, n. 8, p. 875-881, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00030-0)

LOH, Z. H.; SAMANTA, A. K.; HENG, P. W. S. Overview of milling techniques for improving the solubility of poorly water-soluble drugs. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 10, n. 4, p. 255-274, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.12.006>

MANNING, W.; HUNTER JR, O.; CALDERWOOD, F. W.; STACY, D. W. Thermal expansion of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 7, p. 342-347, 1972. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11306.x>

MATSUURA, T. **Synthetic membranes and membrane separation processes**. CRC press, 1993. ISBN: 0849342023.

MOHAMED, M. H.; OTHMAN, M. H. D.; MUTALIB, M. A.; RAHMAN, M.; JAAGAR, J.; ISMAIL, A. F.; DZAHIR, M. I. H. M. Structural Control of NiO–YSZ/LSCF–YSZ Dual-Layer Hollow Fiber Membrane for Potential Syngas Production. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 13, n. 5, p. 799-809, 2016. <https://doi.org/10.1111/ijac.12561>

MULDER, J. **Basic principles of membrane technology**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN: 940091766X.

MULDER, M. Membrane preparation. **Encyclopedia of Separation Science: Phase inversion membranes**, p. 3331-3346, 2000. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/05271-6>

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>

PALATNIKOV, M.; SHCHERBINA, O.; SIDOROV, N.; BORMANIS, K. The structure of niobium and tantalum oxides processed by concentrated light flux. **Ukrainian Journal of Physical Optics**, v. 13, n. 4, p. 207-214, 2012. <https://doi.org/10.3116/16091833/13/4/207/2012>



PILAREK, B.; PELCZARSKA, A. J.; SZCZYGIEŁ, I. Characterization of niobium (V) oxide received from different sources. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 1, p. 77-83, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6300-x>

REZNICHENKO, L.; AKHNAZAROVA, V. V.; SHILKINA, L. A.; RAZUMOVSKAYA, O. N.; DUDKINA, S. I. Invar effect in  $n\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha_{\text{ht}}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , and  $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . **Crystallography Reports**, v. 54, n. 3, p. 483-491, 2009. <https://doi.org/10.1134/S1063774509030183>

SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The modifications of niobium pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 5, n. 1, p. 40-52, 1966. <https://doi.org/10.1002/anie.196600401>

SIDOROV, N. V.; PALATNIKOV, M. N.; GOLUBYATNIK, N. A.; KALINNIKOV, V. T.; MAVRIN, B. N.; ASONOV, V. V.; OLEKHNOVICH, N. M. RADYUSH, Y. V.; PUSHKAREV, A. V. Manifestation of a ferroelectric-antiferroelectric phase transition in  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  in its Raman scattering spectra. **Optics and Spectroscopy**, v. 97, n. 3, p. 388-393, 2004. <https://doi.org/10.1134/1.1803643>

SKERLOS, S. J.; RAJAGOPALAN, N.; DeVOR, R. E.; KAPOOR, S. G.; ANGSPATT, V. D. Microfiltration of polyoxyalkylene metalworking fluid lubricant additives using aluminum oxide membranes. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v. 123, n. 4, p. 692-699, 2001. <https://doi.org/10.1115/1.1392993>

SMID, J.; AVCI, C. G.; GUNAY, V.; TERPSTRA, R. A.; VAN EIJK, J. P. G. M. Preparation and characterization of microporous ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 112, n. 1, p. 85-90, 1996. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00274-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00274-X)

SMOLDERS, C.; REUVERS, A. J.; BOOM, R. M.; WIENK, I. M. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. **Journal of Membrane Science**, v. 73, n. 2-3, p. 259-275, 1992. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80134-6](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80134-6)

SOARES, M.; LEITE, S.; NICO, C.; PERES, M.; FERNANDES, A. J. S.; GRAÇA, M. P. F.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; MONTEIRO, T.; COSTA, F. M. Effect of processing method on physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 4, p. 501-506, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.024>

SOUZA, R. M. F. D.; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. **Nióbio**. Química Nova na Escola: 68-69 p. 2013.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)

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**, v. 378, n. 1, p. 308-318, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.012>

TAN, X.; LIU, S.; LI, K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 188, n. 1, p. 87-95, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00369-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00369-6)

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**, v. 33, n. 3, p. 567-576, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>

VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G. M.; OSORIO-GUILLÉN, J. M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133-140, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.07.032>

VAN'T HOF, J. A. **Wet spinning of asymmetric hollow fibre membranes for gas separation**. 1988. Thesis – University of Twente, Enschede, 1988.

WANG, L. K.; CHEN, J. P.; HUNG, Y. -T.; SHAMMAS, N. K. **Membrane and desalination technologies**. Springer, 2008. ISBN: 978-1-59745-278-6.

WU, Z.; HATIM, I. M. D.; KINGSBURY, B. F. K.; GBENEDIO, E.; LI, K. A novel inorganic hollow fiber membrane reactor for catalytic dehydrogenation of propane. **AIChE Journal**, v. 55, n. 9, p. 2389-2398, 2009. <https://doi.org/10.1002/aic.11864>

YANG, C.; ZHANG, G.; XU, G.; SHI, J. Preparation and application in oil–water separation of ZrO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 142, n. 2, p. 235-243, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00336-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00336-0)

YEOM, H.-J.; KIM, S. C.; KIM, Y.-W.; SONG, I.-H. Processing of alumina-coated clay–diatomite composite membranes for oily wastewater treatment. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5024-5035, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.177>

ZHU, L.; DONG, Y.; HAMPSHIRE, S.; CERNEAUX, S.; WINNUBST, L. Waste-to-resource preparation of a porous ceramic membrane support featuring elongated mullite whiskers with enhanced porosity and permeance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 711-721, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.016>