



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



Fabricação de fibras ocas a partir de diferentes materiais cerâmicos e aplicação no tratamento de águas oleosas

Autor: Lidianne Pereira Bessa

Uberlândia – MG

2022



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



Fabricação de fibras ocas a partir de diferentes materiais cerâmicos e aplicação no tratamento de águas oleosas

Autor: Lidianne Pereira Bessa

Orientador (a): Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis

Coorientador (a): Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

B557 2022	Bessa, Lidianne Pereira, 1991- Fabricação de fibras ocas a partir de diferentes materiais cerâmicos e aplicação no tratamento de águas oleosas [recurso eletrônico] / Lidianne Pereira Bessa. - 2022. Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis. Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.309 Inclui bibliografia. 1. Engenharia química. I. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-, (Orient.). II. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título. CDU: 66.0
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 07/2022, PPGEQ				
Data:	24 de junho de 2022	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	11813EQU008				
Nome do Discente:	Lidiane Pereira Bessa				
Título do Trabalho:	Fabricação de fibras ocas a partir de diferentes materiais cerâmicos e aplicação no tratamento de águas oleosas				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Daniel Araújo de Macedo - CT/UFPA; Indianara Conceição Ostroski - IQ/UFPA; Rosana Maria Nascimento Assunção - ICENP/UFU; Thamayne Valadares de Oliveira - FEQUI/UFU e Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/06/2022, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/06/2022, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento



no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Araújo de Macedo, Usuário Externo**, em 24/06/2022, às 17:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thamayne Valadares de Oliveira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/06/2022, às 17:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Usuário Externo**, em 24/06/2022, às 17:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3695147** e o código CRC **7A535CB0**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Gilda Pereira dos Santos Bessa e João Louredo de Bessa, e ao meu irmão Rodrigo Pereira Bessa.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento de um projeto de doutorado se torna possível, especialmente em tempos de pandemia, graças ao apoio e colaboração de várias pessoas que estão presentes dentro e fora da Universidade. Primeiramente, gostaria de agradecer a **Deus**, por me acompanhar a todo momento, sendo fonte de força e fé pra continuar seguindo em frente, e por ter cuidado e protegido minha família e as pessoas que amo. A minha mãe **Gilda Pereira dos Santos Bessa**, pela paciência, carinho e amor incondicional de todos os dias. Ao meu pai **João Louredo de Bessa**, por ser um grande companheiro, pelo apoio e pelo carinho que sempre me ofereceu. Ao meu irmão e grande amigo, **Rodrigo Pereira Bessa**, que sempre esteve ao meu lado e ao lado dos meus pais com carinho e muita dedicação. Ao meu namorado e companheiro de vida, **Rodrigo Hipólito Azevedo de Oliveira**, por acreditar em mim, caminhar ao meu lado durante todo momento e me ensinar a ser mais forte. A minha madrinha **Silvânia Lored de Bessa Santos**, por suas orações e pelo carinho e zelo que sempre teve comigo. A **Mayara Dorneles** por estar sempre ao lado da minha família e me apoiar durante esta caminhada.

A minha orientadora **Prof^a. Dr^a Miria Hespanhol Miranda Reis**, por orientar minha pesquisa com dedicação e paciência, além de, principalmente, oferecer apoio e incentivo nos momentos de insegurança. Miria, esse suporte que você me ofereceu durante todos esses anos, especialmente durante a pandemia, foi o fator fundamental para que eu realizasse este projeto até o final; deixo aqui registrado, mais uma vez, meu “muito obrigada por tudo”. A minha coorientadora **Prof^a. Dr^a Vicelma Luiz Cardoso**, que me acompanha desde a minha graduação, no mestrado e agora no doutorado, sempre à disposição e oferecendo suporte durante todos os momentos que precisei. Vicelma, obrigada por tudo!

A grande colega e amiga de laboratório, **Stella Rodrigues Ferreira Lima Ribeiro**, que sempre contagiou a todos com sua luz e dedicação ao trabalho, e que me acompanhou, auxiliou e tomou café comigo durante toda a caminhada. A **Flávia de Santana Magalhães**, pela companhia de sempre, pelos bons momentos juntos no laboratório e pela parceria durante

a pesquisa. Ao **Eduardo de Paulo Ferreira**, pela companhia, ajuda e parceria tanto no laboratório, como durante a pesquisa.

Gostaria de agradecer também ao técnico **Rafael Ramos Heilbuth** por sua disposição e presteza durante as análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV), juntamente ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV). Ao Laboratório de Estruturas (LabEST) da Faculdade de Engenharia Civil da UFU, e à ajuda da técnica **Cristiane Pires**, com relação às análises de resistência mecânica das fibras.

Aos professores da FEQUI que contribuíram com a minha formação, especialmente ao: Eloízio Júlio Ribeiro, Luiz Gustavo Martins Vieira, Juliana de Souza Ferreira, Thamayne Valadares de Oliveira, Sarah Arvelos Altino, Miriam Maria de Rezende, Marcos Antonio de Souza Barrozo, Claudio Roberto Duarte e Rubens Gedraite.

Ao laboratório Núcleo de Processos Microbiológicos (NUCBIO) da Faculdade de Engenharia Química da UFU e a todos os integrantes do NUCBIO, em especial aos alunos e companheiros de pesquisa: Amanda Rocha, Carla Sousa, Jéssica Gatti, Camila Stefanne, Suelen Siqueira, Karolyna Miguel, Thiago Sousa, Kristopher Dorneles, Layse Caixeta, Larysse Caixeta, Franz Berbert, Sophia Mendes e Caroline Lacerda.

Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ). Ao laboratório de Sistemas Particulados do Núcleo de Pesquisa em Aproveitamento de Resíduos Agro-industriais da FEQUI/UFU. Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da UFU. Ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários de Pontal da UFU. Ao Laboratório da Unicamp-SP e a Université D'Ingénierie Polytechnique Montréal no Canadá.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade concedida.

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

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

RESUMO

A fabricação e aplicação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca tem se destacado na literatura devido às suas vantagens em relação ao material e à geometria. Uma das dificuldades encontradas no uso generalizado das membranas cerâmicas está no elevado custo do material cerâmico e do processo de sinterização. Águas residuais oleosas são produzidas por diversos setores industriais e a tecnologia de separação por membranas tem sido considerada em vários estudos para separação de óleo e água, principalmente nos casos que existem emulsões com gotículas de óleo dispersas em água. O espinélio é um material cerâmico que apresenta características interessantes (alto ponto de fusão, resistência térmica e química, baixo coeficiente de expansão térmica) e que pode ser sintetizado por meio da reação entre alumina (Al_2O_3) e periclase (MgO) em altas temperaturas ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$). A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é um mineral abundante na natureza que, quando decomposto a altas temperaturas ($\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$), produz MgO como subproduto. O carbetto de silício (SiC) é um material cerâmico hidrofílico que pode ser sugerido na fabricação de fibras ocas e aplicação na separação de águas residuais oleosas, porém requer sinterização a altas temperaturas ($> 2000\text{ }^\circ\text{C}$) e em atmosfera inerte. Membranas cerâmicas do tipo fibra oca de espinélio foram preparadas com sucesso pelo método de inversão de fases seguido de sinterização a partir de diferentes composições de dolomita e alumina. As membranas produzidas com 25% em peso de dolomita e 75% em peso de alumina (Fibra-D25), e sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram uma distribuição granulométrica assimétrica com tamanhos de poros variando de $0,16$ a $5,29\text{ }\mu\text{m}$, porosidade de 43% e resistência mecânica de $54,88 \pm 4,25\text{ MPa}$. A Fibra D-25 apresentou menor custo do que as fibras produzidas com alumina pura devido ao uso de menor quantidade de alumina na composição do material cerâmico, e contribuiu com um aumento de 49% na resistência mecânica das fibras ocas produzidas com alumina pura, devido à formação de espinélio em sua estrutura. Por fim, a Fibra D-25 apresentou taxa de rejeição de óleo de 94,5% em emulsão de óleo de soja e água. Além das fibras ocas de espinélio, este trabalho também avaliou o efeito da adição de silício (Si) como aditivo na fabricação de fibras ocas de carbetto de silício, produzidas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização em atmosfera com ar. A adição de 30% em peso de Si no material cerâmico SiC promoveu a ligação das partículas de SiC e a formação de fibras ocas (HF-SiC70Si30) com resistência mecânica ($42,25 \pm 3,39\text{ MPa}$) adequada para aplicação após sinterização em ar a $1350\text{ }^\circ\text{C}$. As fibras ocas assimétricas HF-SiC70Si30 apresentaram uma estrutura esponjosa e filamentosa com tamanhos médio de poros de $1,73$ e $5,29\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. A aplicação da fibra de carbetto de silício na separação emulsões oleosas apresentou taxa de rejeição de óleo de 98,75%. A formação de torta foi o principal fenômeno responsável pela incrustação da membrana, e a regeneração de 84% do fluxo da membrana foi verificada após limpeza com água sob irradiação de ultrassom. As fibras de carbetto de silício também foram avaliadas na separação de emulsões de óleo diesel e água, apresentando neste caso, taxas de rejeição acima de 83%. Assim, o uso de Si como auxiliar de sinterização foi favorável na fabricação de fibras ocas de SiC , permitindo a sinterização das fibras em temperaturas de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ e aplicação na separação de águas oleosas. Por fim, tem-se que o uso de materiais alternativos à alumina, como a dolomita e silício, é favorável para produção de membranas do tipo fibra oca com distribuição de poros assimétrica. Estas membranas apresentaram morfologia e resistências adequadas e com rejeição de óleo acima de 83%.

Palavras - chave: fibras ocas, espinélio, carbetto de silício, processo de separação, membranas cerâmicas, separação de emulsões oleosas.

ABSTRACT

The manufacture and application of ceramic membranes of the hollow fiber type has been highlighted in the literature due to the advantages in relation to the material and geometry. One of the concerns to the widespread use of ceramic membranes is the high cost of the ceramic material and the sintering process. Oily wastewater is produced by several industrial sectors and membrane separation technology has been considered in several studies for oil and water separation, especially in cases where there are emulsions with oil droplets dispersed in water. Spinel is a ceramic material that has interesting characteristics (high melting point, thermal and chemical resistance, low coefficient of thermal expansion) and that can be synthesized through the reaction between alumina (Al_2O_3) and periclase (MgO) at high temperatures ($> 1000^\circ\text{C}$). Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) is an abundant mineral in nature that when decomposed at high temperatures ($\sim 900^\circ\text{C}$) produces MgO as a by-product. Silicon carbide (SiC) is a hydrophilic ceramic material that can be suggested in the manufacture of hollow fibers and application in the separation of oily wastewater, but it requires sintering at high temperatures ($> 2000^\circ\text{C}$) and in an inert atmosphere. Spinel hollow fiber type ceramic membranes were successfully prepared by the phase inversion method followed by sintering from different compositions of dolomite and alumina. The membranes produced with 25% by weight of dolomite and 75% by weight of alumina (Fibra-D25), and sintered at 1350°C , showed an asymmetric granulometric distribution with pore sizes ranging from 0.16 to $5.29\text{ }\mu\text{m}$, porosity 43% and mechanical strength of $54.88 \pm 4.25\text{ MPa}$. Fiber D-25 had a lower cost than fibers produced with pure alumina, due to the use of a smaller amount of alumina in the composition of the ceramic material and contributed with a 49% increase in the mechanical strength of hollow fibers produced with pure alumina, due to spinel formation in its structure. Finally, Fiber D-25 showed an oil rejection rate of 94.5% in soybean oil and water emulsion. In addition to spinel hollow fibers, this work also evaluated the effect of adding silicon (Si) as an additive in the manufacture of silicon carbide hollow fibers, produced by the phase inversion method followed by sintering in an atmosphere with air. The addition of 30% by weight of Si in the SiC ceramic material promoted the bonding of SiC particles and the formation of hollow fibers (HF- $\text{SiC}70\text{Si}30$) with mechanical strength ($42.25 \pm 3.39\text{ MPa}$) suitable for application after sintering in air at 1350°C . The HF- $\text{SiC}70\text{Si}30$ asymmetric hollow fibers showed a spongy and filamentous structure with average pore sizes of 1.73 and $5.29\text{ }\mu\text{m}$, respectively. The application of silicon carbide fiber in the separation of oil emulsions showed an oil rejection rate of 98.75%. The cake formation was the main phenomenon responsible for the membrane fouling, and the regeneration of 84% of the membrane flux was verified after cleaning with water under ultrasound irradiation. The silicon carbide fibers were also evaluated in the separation of diesel oil and water emulsions, presenting in this case, rejection rates above 83%. Thus, the use of Si as a sintering aid was favorable in the manufacture of SiC hollow fibers, allowing the sintering of the fibers at temperatures of 1350°C and application in the separation of oily waters. Finally, the use of alternative materials to alumina, such as dolomite and silicon, is favorable for to produce of hollow fiber membranes with asymmetric pore distribution. These membranes presented adequate morphology and resistance, with oil rejection above 83%.

Keywords: hollow fibers, spinel, silicon carbide, separation process, ceramic membranes, hollow fibers, separation of oil emulsions.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	14
LISTA DE TABELAS.....	19
CAPÍTULO 1	20
1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Objetivos.....	23
CAPÍTULO 2	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. Processos de separação por membranas	24
2.2. Membranas cerâmicas do tipo fibra oca.....	32
2.2.1. Processo de inversão de fases seguido de sinterização	33
2.2.2. Materiais cerâmicos utilizados na fabricação de fibras ocas.....	40
2.3. Tratamento de águas residuais oleosas.....	45
CAPÍTULO 3	50
3. MATERIAL E MÉTODOS	50
3.1. Material.....	50
3.2. Preparação das membranas do tipo fibra oca	51
3.3. Caracterizações dos materiais.....	57
3.3.1. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)	57
3.3.3. Espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX).....	58
3.3.4. Análise granulométrica.....	58
3.4. Caracterização das fibras.....	59
3.4.1. Permeabilidade à água e filtrações das emulsões de óleo em água.....	60

3.5. Análises estatísticas	62
CAPÍTULO 4	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1. Produção e caracterização de fibras ocas de espinélio (Al_2MgO_4)	63
4.1.1. Morfologia das fibras ocas de espinélio e estrutura química	63
4.1.2. Caracterizações adicionais das membranas do tipo fibra oca de espinélio	72
4.1.3. Aplicação da fibra de espinélio na separação de óleo de soja em água	81
4.2. Fabricação de fibras ocas utilizando carbeto de silício (SiC) e de silício (Si)	86
4.2.1. Caracterizações do material SiC e Si.....	86
4.2.2. Avaliação da adição de Si na composição de SiC	93
4.2.3. Membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas com SiC e Si	97
4.2.4. Aplicação da fibra HF-SiC70Si30 na separação de emulsão de óleo de soja	113
4.2.5. Avaliação do uso de maior teor de silício na Fibra HF-Si (45%)	120
4.2.6. Aplicação da Fibra HF-Si (45%) na separação de emulsão de óleo de soja	123
4.2.7. Aplicação da Fibra HF-SiC70Si30 na separação de emulsão de diesel	127
4.2.8. Fabricação e caracterização da Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool).....	129
4.2.9. Aplicação da fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) na separação de emulsão de diesel.....	135
4.3. Comparativo entre características das principais fibras produzidas neste estudo	137
CAPÍTULO 5	140
5. CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS	140
5.1. Conclusões relacionadas as fibras ocas de espinélio	140
5.2. Conclusões relacionadas as fibras ocas produzidas com SiC e Si.....	141
5.3. Conclusões gerais	142
5.4. Trabalhos publicados.....	143
5.5. Sugestões para etapas futuras	144
REFERÊNCIAS.....	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do método de separação de um sistema bifásico, utilizando uma membrana.	25
Figura 2 - Classificação das membranas sintéticas em relação a morfologia, geometria e material de fabricação.....	26
Figura 3 – Modelo para o transporte molecular através de uma membrana com estruturas do tipo (a) porosa e (b) densa. (Adaptado de Baker (2004))	27
Figura 4 - Imagens de membranas em diferentes configurações (Chung e Feng, 2021; Zhou et al., 2011).....	29
Figura 5 - Diferentes processos de separação por membranas baseado no tamanho das partículas ou moléculas e no diâmetro do poro das membranas. (Adaptado de Li et al. (2021)).....	30
Figura 6 - Diagrama esquemático do modo de operação em (a) dead-end, e (b) cross-flow, e o efeito do modo de operação no fluxo permeado e na altura da camada de torta (Rt: resistência referente à altura da camada de torta; J: fluxo de permeado). (Adaptado de Cui, et al. (2010))	31
Figura 7 - Foto da fieira de tubo duplo utilizada na etapa de moldagem da suspensão cerâmica na geometria do tipo fibra oca. (Adaptado de www.che.iitb.ac.in/ e Habert, et al., 2006).	34
Figura 8 - Esquematização do processo de extrusão para fabricação de fibras ocas por meio do processo de inversão de fases. (Adaptado de Magalhães et al. (2020))	36
Figura 9 - Estruturas de fibras ocas obtidas com diferentes parâmetros como (a) solvente, (b) Air-gap, (c) temperatura de sinterização, (d) e (e) vazões de suspensão e coagulante interno.....	37
Figura 10 - Imagens de fibras produzidas a partir dos variados materiais cerâmicos.	42
Figura 11 - Estrutura de SiC sinterizada utilizando carvão ativado e zeólita como aditivo de sinterização. (Adaptada de Jiang et al., 2020)	45

Figura 12 - Número de publicações de periódicos sobre o uso de membranas em processos de separação de águas residuais oleosas (Adaptado de Sutrisna et al., 2022).....	47
Figura 13 - Etapas realizadas durante o procedimento de fabricação da suspensão cerâmica.	51
Figura 14 - Esquema da unidade experimental utilizada na fabricação das fibras ocas.....	52
Figura 15 - Fluxograma com as fibras ocas de espinélio produzidas a partir de alumina e dolomita.	54
Figura 16 - Fluxograma com as fibras ocas produzidas a partir de carbetto de silício (SiC) e silício (Si).	56
Figura 17 - Módulo de membrana para aplicação em processos de filtração.....	60
Figura 18 - Imagens do MEV da seção transversal e da superfície externa das fibras (a) D-75, (b) D-50 e (c) D-25, sinterizadas a 1350 °C.	64
Figura 19 - Efeito da temperatura de sinterização no DRX dos materiais cerâmicos precursores a diferentes proporções mássicas de dolomita e alumina: (a) 75% de dolomita e 25% de alumina, (b) 50% de dolomita e 50% de alumina e (c) 25% de dolomita e 75%.	65
Figura 20 - Imagens do MEV da seção transversal e da superfície externa da Fibra D-25 sinterizada a (a) 1250 °C e (b) 1300 °C.....	70
Figura 21 - Imagens do MEV da seção transversal das fibras (a) D-25, (b) D-50 e (c) D-75 antes do processo de sinterização.	72
Figura 22 - Valores do diâmetro externo para as Fibras D-25, D-50 e D-75, quando submetidas as temperaturas: 400 °C, 1100 °C, 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C.	73
Figura 23 - Distribuição de tamanho de poros da fibra D-25 sinterizada a 1350°C.	75
Figura 24 - Valores de resistência mecânica das fibras ocas de espinélio sinterizadas a diferentes temperaturas.....	76
Figura 25 - Imagem do MEV da seção transversal da Fibra A-100 sem sinterização.	78
Figura 26 - (a) Dados de fluxo em função da pressão para a Fibra D-25 sinterizada a diferentes temperaturas; (b) Comparação dos valores de permeabilidade a água das fibras ocas produzidas e sinterizadas a 1300°C.	79

Figura 27 - Dados de (a) fluxo da emulsão de óleo de soja e água em função do tempo e (b) aspecto visual da emulsão na alimentação e no permeado para a filtração realizada com a Fibra D-25 sinterizada a 1350°C.....	84
Figura 28 - Aspecto visual (a), imagens do MEV (b) e distribuição de tamanho de partículas (c) do material carbetto de silício (SiC).	87
Figura 29 - Aspecto visual (a), imagens do MEV (b) e distribuição de tamanho de partículas (c) do material silício (Si).	88
Figura 30 - Difrátograma padrão do material SiC sinterizado em diferentes temperaturas em atmosfera com ar.	90
Figura 31 - Difrátograma do material Si (a) Sem sinterização e (b) Após sinterização a 1350 °C em atmosfera com ar.....	91
Figura 32 - Análise termogravimétrica do carbetto de silício (SiC) e silício (Si).	92
Figura 33 - Difrátogramas do material cerâmico formado por (a) 10% de Si em 90% de SiC, (b) 30% de Si em 70% de SiC, (c) 50% de Si em 50% de SiC, sinterizados a diferentes temperaturas.	93
Figura 34 - Difrátogramas dos materiais cerâmicos formados por diferentes composições de Si e SiC, todos sinterizados a 1350°C em atmosfera com ar.	96
Figura 35 - Análise termogravimétrica das diferentes composições de material cerâmico formados por Si e SiC.....	97
Figura 36 - Imagens do MEV da seção transversal, superfície externa e foto do aspecto visual das fibras (a) SiC, (b) HF-SiC90Si10, (c) HF-SiC80Si20, (d) HF-SiC70Si30, (e) HF-SiC50Si50 e (f) HF- Si, todas sinterizadas a 1350°C em atmosfera com ar.....	98
Figura 37 - Imagens do MEV da seção transversal e superfície externa da Fibra HF-SiC70Si30 sinterizada a (a) 1100 °C, (b) 1200 °C e (c) 1300 °C.	103
Figura 38 - Valores de rugosidade superficial média (Ra) e imagens de AFM da superfície externa das fibras ocas (a) HF-SiC90Si10, (b) HF-SiC80Si20, (c) HF-SiC70Si30 e (d) HF-Si, sinterizadas a 1350°C.	104

Figura 39 - Valores de resistência mecânica das fibras HF-SiC90Si10, HF-SiC80Si20, HF-SiC70Si30, HF-SiC50Si50 e HF-Si, sinterizadas a diferentes temperaturas.	106
Figura 40 - Distribuição de tamanho de poros das fibras (a) HF-SiC90Si10, (b) HF-SiC80Si20 e (c) HF-SiC70Si30, sinterizadas a 1350 °C.	109
Figura 41 - Valores dos ângulos de contato entre a água e a superfície das fibras.	111
Figura 42 - Fluxo de água em função da pressão e permeabilidade à água das fibras (a) HF-SiC80Si20 sinterizada a 1350°C, (b) HF-SiC70Si30 sinterizada a 1300°C e (c) HF-SiC70Si30 sinterizada a 1350°C.....	112
Figura 43 - Fluxo experimental e calculado (a), e aspecto visual e fotografias microscópicas (b) da emulsão de óleo de soja em água obtida com a filtração utilizando a Fibra HF-SiC70Si30.	114
Figura 44 - Imagens do MEV e EDS da fibra HF-SiC70Si30 (a) limpa (antes do processo de filtração) e (b) após o processo de filtração.....	116
Figura 45 - Gráfico do perfil do fluxo versus tempo obtido na filtração e reuso da fibra oca HF-SiC70Si30.....	119
Figura 46 - Imagens do MEV da (a) seção transversal e da (b) superfície externa da fibra oca HF-Si (45%).	121
Figura 47 - Distribuição de tamanho de poros na fibra HF-Si (45%).	122
Figura 48 - Dados de fluxo de água em diferentes pressões e permeabilidade a água para a Fibra HF-Si (45%).	123
Figura 49 - Dados de (a) fluxo experimental e calculado, e (b) Aspecto visual e fotografias microscópicas da emulsão de óleo de soja em água, obtidos com a filtração realizada com a fibra HF-Si (45%)......	124
Figura 50 - Gráfico do perfil do fluxo versus tempo obtido na filtração e reuso da Fibra HF-Si (45%).	126

Figura 51 - Dados de (a) Fluxo experimental, e de (b) fotografias com aspecto visual das amostras de alimentado e permeado, referentes à filtração da emulsão de óleo diesel em água utilizando a Fibra HF-SiC70Si30 (água) sinterizada a 1350 °C.....	128
Figura 52 - Imagens do MEV da Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) sinterizada a 1350°C na: (a) seção transversal, (b) superfície interna e (c) superfície externa.	131
Figura 53 - Dados experimentais coletados a partir da fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), sinterizada a 1350 °C, de: (a) Fluxo de água em função da pressão e permeabilidade à água, (b) Resistência à corrosão ácida e básica.	134
Figura 54 - Dados de (a) Fluxo experimental, e (b) fotografias com aspecto visual das amostras de alimentado e permeado, referentes à filtração da de emulsão de óleo diesel em água utilizando a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) sinterizada a 1350 °C.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em porcentagem mássica dos componentes presentes no material precursor das fibras D-75, D-50 e D-25.	58
Tabela 2 - Valores de resistência mecânica das fibras produzidas, sinterizadas a 1350°C.....	77
Tabela 3 - Aplicações de membranas cerâmicas do tipo fibra oca sugeridas pela literatura. ..	81
Tabela 4 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) da emulsão de óleo em água antes e após a Filtração Fibra D-25.	85
Tabela 5 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) da emulsão de óleo de soja em água no permeado e concentrado da filtração realizada com a Fibra HF-SiC70Si30.	117
Tabela 6 - Aplicações e performance de membranas cerâmicas para o tratamento de emulsões de óleo-água.....	118
Tabela 7 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) da emulsão de óleo de soja em água obtidos na alimentação e permeado da filtração com a fibra HF-Si (45%).	125
Tabela 8 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) da emulsão de óleo diesel em água antes e após a filtração realizada com a fibra HF-SiC70Si30.....	129
Tabela 9 – Comparativo referente às estruturas, dimensões e resistência mecânica, entre as fibras HF-SiC70Si30 (água) e HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool).	133
Tabela 10 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) das amostras de alimentado e permeado, obtidas com a filtração da emulsão de diesel utilizando a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool).....	137
Tabela 11 - Comparação entre as principais membranas produzidas neste estudo.	138

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Processos de separação por membranas têm ganhado destaque em diversas linhas de aplicação como no tratamento de água, dessalinização de águas, remoção de bactérias, separação de gases, remoção de metais pesados, reações catalíticas, clarificação de sucos, entre outras (Li 2007; Bindes et al., 2020; Magalhães et al., 2020; Silva et al., 2020). A eficiência dos processos de separação por membranas depende de diferentes parâmetros tais como a configuração da membrana, o método utilizado na sua fabricação e a escolha do material que estará presente em sua composição. A geometria do tipo fibra oca proporciona alta área de filtração ocupando menor volume, apresentando portanto um desempenho interessante, comparado as outras geometrias (Lee e Li, 2017). As membranas inorgânicas apresentam maior resistência térmica, química e mecânica, comparada as membranas orgânicas, além de permitirem limpezas mais eficientes que não degradem a estrutura da membrana, para seu reuso. Porém uma das dificuldades relacionadas a aplicação em larga escala das membranas inorgânicas está no custo relacionado ao seu processo de fabricação, tanto devido ao tipo de material com valor agregado (alto grau de pureza e baixa granulometria), quanto à necessidade de altas temperaturas (algumas até acima de 2000°C) durante o processo de sinterização, o que demanda equipamento com alto consumo de energia.

A alumina (Al_2O_3) e o carbetto de silício (SiC) são exemplos, encontrados na literatura, de materiais cerâmicos utilizados na fabricação de membranas cerâmicas (Xu et al., 2020; Silva et al., 2020). A dificuldade na aplicação da alumina em larga escala está no alto valor agregado a este material, já que para obtenção de uma resistência mecânica adequada que permita a aplicação das fibras, é necessário que o material apresente baixas granulometrias e alto grau de pureza para o material, além de temperaturas acima de 1500 °C durante o processo de sinterização (Lee et al., 2015). Logo, estudos direcionados na busca por

compósitos cerâmicos alternativos têm se destacado (Hubadillah et al., 2018b; Li et al., 2016; Bessa et al., 2017; Aziz et al., 2018).

No caso do carbetos de silício, devido à forte ligação covalente, este material necessita de temperaturas superiores a 2000 °C para que ocorra sua sinterização. Além disso, o tratamento térmico ocorre em atmosfera inerte para contornar a questão da oxidação do material. Assim, alguns estudos têm reportado o uso de aditivos no carbetos de silício, com objetivo de sinterizar este material em temperaturas menores (Jiang et al., 2020) ou ambientes com ar atmosférico (Sheng et al., 2019), de modo que, durante o processo de sinterização, a oxidação e formação de dióxido de silício na estrutura do material permita a ligação das partículas de carbetos de silício, a fim de que o processo de sinterização ocorra em menores temperaturas.

O aluminato de magnésio (MgAl_2O_4), com estrutura do tipo espinélio, é um material cerâmico que apresenta alto ponto de fusão (2135 °C), altas resistências química e mecânica, e baixo coeficiente de expansão térmica ($\sim 8,4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) (Braulio et al., 2011; Kim et al., 2014; Wang et al., 2015). É adequado para uma gama de aplicações em diversas áreas industriais, como, por exemplo, material refratário em indústrias cerâmicas, sensores, suportes de catalisadores, entre outras (Alvar e Rezaei, 2009; Durães et al., 2012). Devido às características deste material, existem na literatura vários estudos com objetivo de sintetizar ou melhorar estruturas que apresentem o MgAl_2O_4 (Durães et al., 2012; Hashimoto et al., 2013; Kim et al., 2014; Wang et al., 2015; Aziz et al., 2019). O espinélio pode ser obtido pela reação entre óxido de magnésio (MgO) e Al_2O_3 quando submetidos a altas temperaturas.

A dolomita é um mineral a base de carbonato de cálcio de magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) composta também por algumas impurezas como SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Este mineral é utilizado como tijolo refratário; na produção de magnésia; como ingrediente na produção de vidros, tijolos, cerâmicas; e em diversas outras aplicações (Sadik et al., 2016; Bessa et al., 2017). A dolomita é decomposta em CaO , MgO e CO_2 quando submetida a temperaturas de aproximadamente 900 °C. Alguns estudos têm avaliado o uso de dolomita como aditivo ou como material precursor na formação membranas cerâmicas, para que, durante sua

decomposição e liberação de CO₂, proporcione um aumento na formação de poros (Zhou et al., 2010; Liu et al., 2016; Bessa et al., 2017). Como ocorre também a formação de MgO durante a decomposição da dolomita, a síntese de estruturas cerâmicas compostas por espinélio podem ser sugeridas, quando material cerâmico formado por dolomita e alumina são submetidos a altas temperaturas (acima de 1000 °C) (Aziz et al., 2019; Shi et al., 2022).

O tratamento de águas residuais oleosas é um assunto que sempre vem sendo pesquisado já que constituem resíduos contínuos tanto em atividades indústrias como também em atividades residenciais. Misturas que contém água e óleo podem ser do tipo imiscíveis ou misturas emulsionadas, e as misturas que formam emulsões são mais difíceis de separar. O uso de membranas no tratamento de águas residuais oleosas tem sido avaliado por ser um processo que permite boa seletividade, principalmente nos casos em que há emulsões formadas por pequenas gotículas de óleo em água, além de apresentar baixo custo operacional (Yue et al., 2019).

As membranas cerâmicas têm sido avaliadas no tratamento de efluentes oleosos por geralmente apresentarem natureza hidrofílica (o que facilita a passagem de água e a retenção de óleo), tamanhos de poros controlados (o que diminui a sua capacidade de incrustação), além da boa resistência química e resistência a altas pressões, o que facilita a limpeza destas membranas e, por conseguinte, o seu reuso (Nagasawa et al., 2020). Nesse sentido, membranas cerâmicas podem ser uma boa alternativa no tratamento de águas residuais oleosas, com capacidade de aumentar a taxa de rejeição de óleo presente na forma de gotículas em emulsões de óleo e água.

Neste trabalho foi avaliado a fabricação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca de espinélio e carbetto de silício, com distribuição de poros assimétrica. Embora a literatura apresente alguns resultados com relação à produção de membranas a partir de dolomita (Liu et al., 2016), a adição de dolomita em alumina para produzir membranas de espinélio ainda não foi amplamente investigada. Portanto, a aplicação de membranas de espinélio do tipo fibra oca para separação de águas oleosas apresenta caráter inédito e de grande relevância. Dentro do mesmo escopo de produção de membranas cerâmicas, este trabalho investigou a adição de silício em carbetto de silício para produção de fibras ocas. Sheng et al. (2019) avaliaram o uso de silício para controlar a oxidação das partículas de carbetto de silício e,

assim, produzir suportes cerâmicos Si-SiC. No entanto, poucos estudos estão focados na avaliação das características microestruturais de membranas na geometria do tipo fibra oca de Si-SiC, sinterizadas em temperaturas abaixo de 2000 °C e em atmosfera com ar. Além disso, tem-se o desafio de obter membranas do tipo fibra oca a partir do material Si-SiC, visto que a oxidação desse material pode comprometer a geometria da fibra. Por fim, a aplicação de membranas de carbetos de silício para separação de emulsões oleosas é inédita na literatura.

1.1. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a fabricação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca de espinélio, a partir de materiais cerâmicos que apresentem menor valor agregado; e de membranas cerâmicas do tipo fibra oca de carbetos de silício; bem como a aplicação das membranas na separação de águas oleosas.

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

- Verificar a influência da composição da suspensão cerâmica e da temperatura de sinterização nas características das fibras ocas produzidas a partir da mistura de alumina e dolomita;
- Avaliar o controle de oxidação das fibras de carbetos de silício sinterizadas em atmosfera com ar, utilizando diferentes composições de silício no material precursor das fibras;
- Avaliar o potencial das fibras de espinélio, carbetos de silício e silício na separação de emulsões formadas por óleo e água.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados alguns fundamentos da área de processos de separação por membranas, o método de inversão de fases seguido de sinterização que foi utilizado da fabricação das membranas cerâmicas do tipo fibra oca, e as dificuldades relacionadas ao custo do processo e ao tipo de material utilizado na fabricação das membranas.

2.1. Processos de separação por membranas

Na indústria química são realizados diversos tipos de processos que estão interconectados e visam sintetizar produtos com especificações pré-definidas. Em meio a estes processos, existem etapas que envolvem separação, concentração e purificação de diferentes espécies. Em adição a processos clássicos (como destilação, absorção, centrifugação, extração por solvente, cristalização, entre outros), o processo de separação por membranas tem sido muito estudado devido a sua ampla faixa de aplicação e também devido à variedade de estruturas que podem ser obtidas quando as membranas são sintetizadas (Habert, 2006; Baker 2004).

As membranas são uma barreira seletiva responsável pela separação de duas fases por meio de transferência de massa devido a forças motrizes oriundas de gradientes de concentração, pressão, temperatura ou potencial elétrico, conforme apresentado na Figura 1. Durante o processo de separação por membranas, pode haver a restrição total ou parcial do transporte de uma ou várias espécies químicas, e a permeabilidade e o fator de separação são parâmetros utilizados para avaliar a performance das membranas (Habert et al., 2006; Li, 2007).

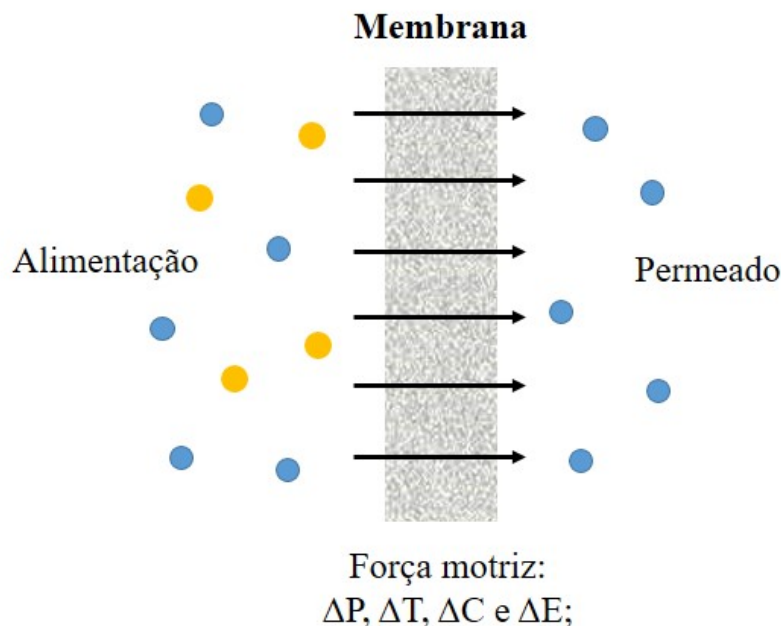


Figura 1 - Representação do método de separação de um sistema bifásico, utilizando uma membrana.

As membranas podem ser classificadas quanto à morfologia formada em sua estrutura, quanto ao material de fabricação e quanto à geometria, conforme apresentado na Figura 2. Com relação à morfologia, as membranas são classificadas em simétricas, na qual apresentam um perfil uniforme de estrutura ao longo da seção transversal da membrana; ou assimétricas, em que a membrana é formada por duas ou mais estruturas diferenciadas ao longo da seção transversal (Baker, 2004; Ghosh, 2006). Conforme visualizado na Figura 2, as membranas classificadas como simétrica e assimétrica podem, ainda, apresentar uma subclassificação em densas ou porosas; e, no caso específico das membranas assimétricas, ainda exista a possibilidade de serem classificadas como densa integral ou densa composta. As membranas assimétricas porosas apresentam duas ou mais estruturas porosas, porém, se uma das estruturas apresentadas na membrana for densa, então será classificada como membrana assimétrica densa. A classificação do tipo densa integral e densa composta está relacionada

ao material que compõe a membrana. Membranas do tipo densa integral apresentam sua estrutura formada por apenas um material, distribuído homogeneamente em sua estrutura; já membrana do tipo densa composta é formada por estruturas compostas por, pelo menos, dois materiais diferentes (Habert et al., 2006).

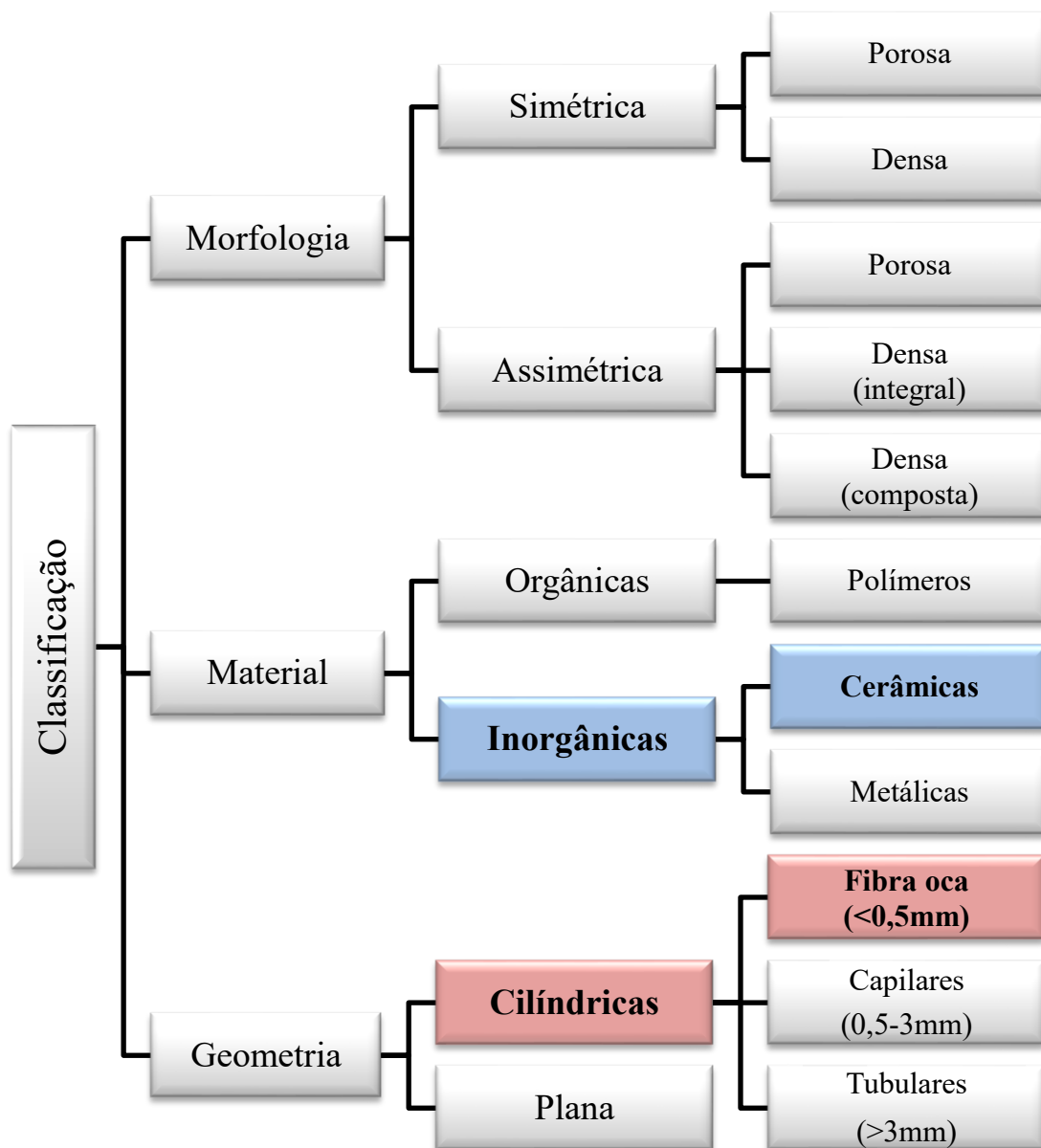


Figura 2 - Classificação das membranas sintéticas em relação a morfologia, geometria e material de fabricação.

As membranas porosas são geralmente aplicadas em processos que envolvam permeantes em fase líquida contínua, situação na qual a separação ocorre quando um dos permeantes é retido e os outros se deslocam pelo interior dos poros da membrana, conforme visualizado na Figura 3 (a). No caso das membranas densas, o modelo que descreve o processo de separação se refere ao modelo de difusão de solução, em que os permeantes se dissolvem no material da membrana e, em seguida, difundem-se através da membrana quando submetidos a um gradiente de concentração, conforme visualizado na Figura 3 (b). A aplicação mais relatada na literatura para processos de separação envolvendo membranas do tipo densa é para a separação de gases (Mulder, 1996; Li, 2007).

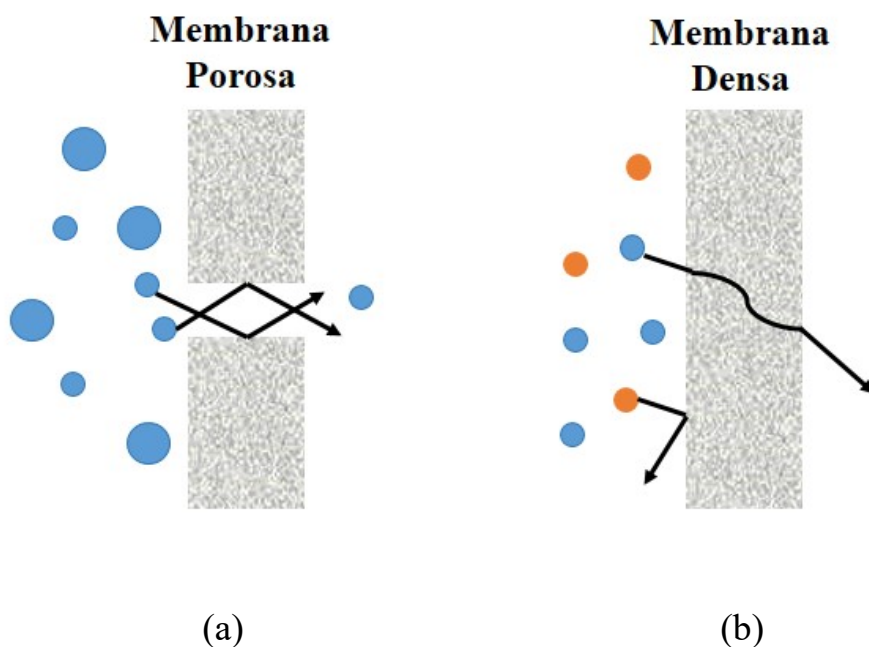


Figura 3 – Modelo para o transporte molecular através de uma membrana com estruturas do tipo (a) porosa e (b) densa. (Adaptado de Baker (2004))

Com relação ao material de fabricação, as membranas podem ser orgânicas ou inorgânicas. As membranas orgânicas são produzidas a partir de polímeros sintéticos (polipropileno, poliamida, polisulfona, entre outros) ou naturais (celulose). As polisulfonas

(PSf) e polietersulfona (PES) são exemplos de polímeros sintéticos que são reportados na fabricação de membranas aplicadas em processos de ultrafiltração ou como materiais presentes na com formação de membranas compostas (Habert et al., 2006; Bindes et al., 2020).

As membranas inorgânicas podem ser cerâmicas ou metálicas. As cerâmicas são geralmente compostas por um ou mais materiais cerâmicos diferentes, e são formadas, majoritariamente, por elementos metálicos e não metálicos, nos quais as ligações interatômicas são ou totalmente iônicas, ou predominantemente iônicas (com alguma natureza covalente). Além disso, o termo *cerâmica* apresenta significado que se relaciona com “matéria queimada”, indicando que propriedades desejáveis destes materiais são obtidas por meio de um processo envolvendo tratamento térmico a altas temperaturas (Callister e Rethwisch, 2012). Exemplos de materiais cerâmicos comumente utilizados na produção de membranas inorgânicas são Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e SiO_2 , ou a combinação desses materiais, devido a características como boas estabilidades térmica, química e estrutural (Li, 2007; Silva et al., 2020; Zhu et al., 2016; Liu et al., 2019; Hubadillah et al., 2018(a)).

As membranas metálicas, são produzidas a partir de metais de transição como paládio, prata, tungstênio e molibdênio. Estes metais podem ser empregados puros ou em ligas de níquel, radio, entre outros. Estas membranas são utilizadas principalmente para fins catalíticos, devido às características dos metais, como altas condutividades, plasticidade e resistência mecânica (Habert et al., 2006). Outra aplicação que tem se destacado para membranas metálicas se relaciona à purificação de hidrogênio em misturas gasosas por meio de membranas compostas formadas por uma camada densa do paládio, visto que o paládio apresenta alta permesseletividade ao hidrogênio (Terra et al., 2018). Como as membranas metálicas são caras e operam a altas temperaturas, geralmente são aplicadas em menor escala (Baker, 2004).

Em geral, as membranas orgânicas apresentam menor custo de fabricação quando comparada às membranas inorgânicas, porém as membranas inorgânicas apresentam maior vida útil, bem como maiores estabilidades térmica, química e mecânica; além de permitirem limpezas mais eficientes (Kingsbury and Li, 2009).

Por fim, na classificação quanto à geometria as membranas podem ser cilíndricas ou planas (Figura 2). As cilíndricas são classificadas quanto à dimensão do diâmetro da membrana em: fibras ocas ($D < 0,5$ mm), capilares ($D = 0,5$ -3 mm) ou tubulares ($D > 3$ mm) (Habert et al., 2006). As fibras ocas se destacam, quando comparadas as outras geometrias, em virtude de apresentarem maior área superficial por volume requerido, o que promove maior desempenho durante as filtrações. Na Figura 4 são visualizadas algumas imagens de membranas com geometrias do tipo planas, fibras ocas e tubulares.

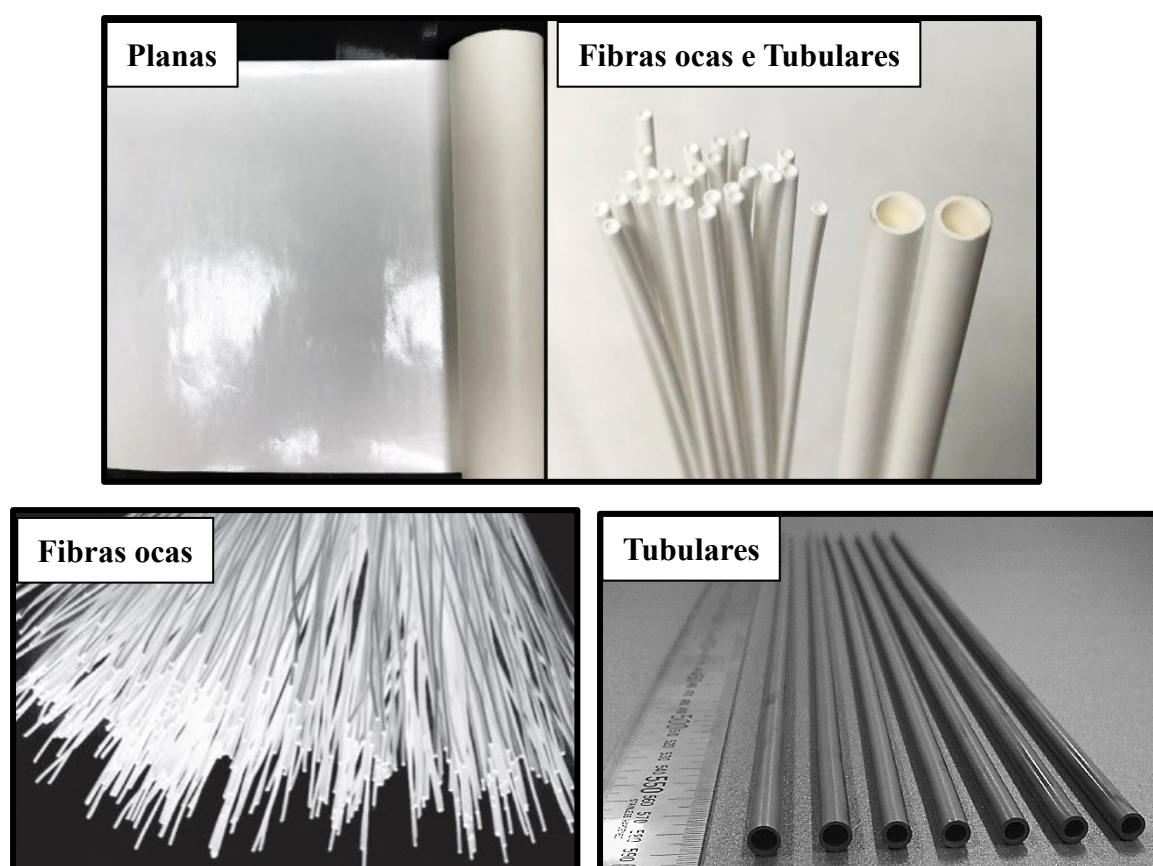


Figura 4 - Imagens de membranas em diferentes configurações (Chung e Feng, 2021; Zhou et al., 2011).

Os processos de separação por membranas acionados por pressão são os mais desenvolvidos e aplicados. Visualizam-se, na Figura 5, os quatro principais processos de separação por membranas acionados por gradiente de pressão. Estes processos são classificados em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). Essa classificação ocorre de acordo com os tamanhos dos poros das membranas e a pressão transmembranar necessária (Uragami, 2017).

Na microfiltração a pressão operacional é geralmente entre 0,01 e 0,2 MPa, a faixa de abertura da membrana é de 0,05 a 20 μm e o diâmetro das partículas separadas estão entre 0,1 e 10 μm (Li et al., 2021). A diferença de pressão promove a passagem de partículas menores que os poros da membrana, enquanto partículas maiores que os poros são retidas, permitindo que componentes de tamanhos diferentes sejam separados, conforme representado na Figura 3 (a).

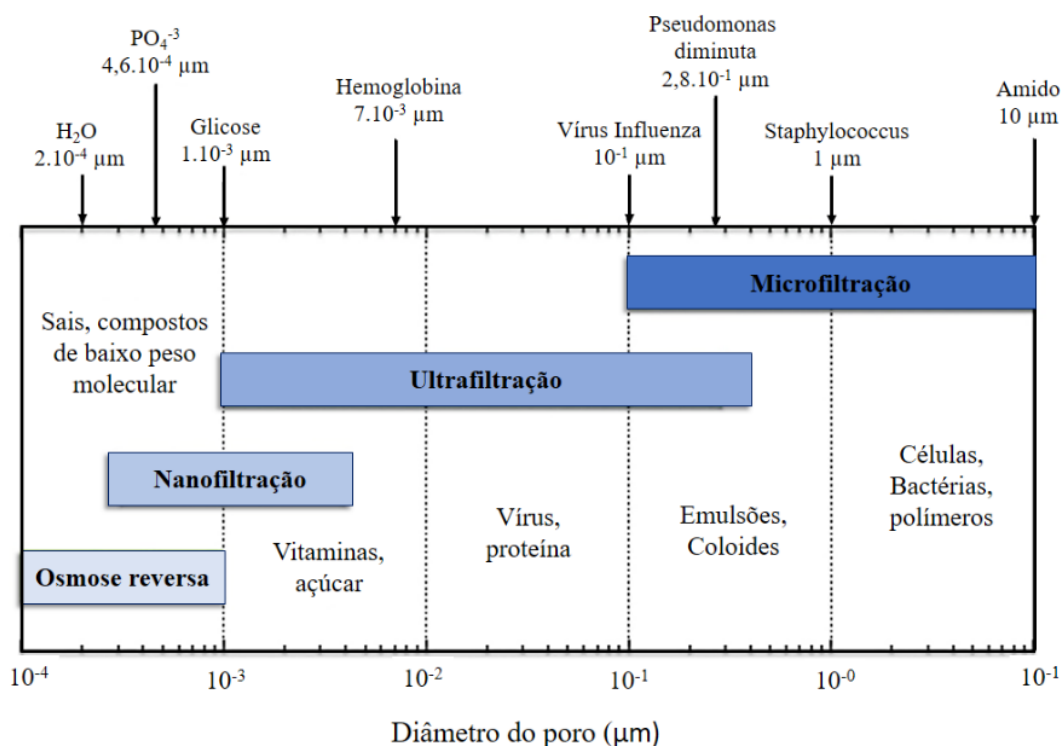


Figura 5 - Diferentes processos de separação por membranas baseado no tamanho das partículas ou moléculas e no diâmetro do poro das membranas. (Adaptado de Li et al. (2021))

Os processos de separação por membranas que utilizam a pressão como força motriz, podem ser operados de dois modos: *dead-end* ou *cross-flow*. É apresentado, na Figura 6, um diagrama esquemático destes modos. No modo *dead-end* – Figura 6 (a) – a vazão da alimentação entra no módulo de filtração e se desloca verticalmente em direção à superfície da membrana, e apenas uma vazão de fluxo ocorre na saída do módulo da membrana. No caso do modo *cross-flow* – Figura 6 (b) –, a corrente da vazão de alimentação flui tangencialmente à superfície da membrana, além disso, existem duas correntes deixando o módulo da membrana, uma com o fluxo de concentrado e outra com o fluxo de permeado.

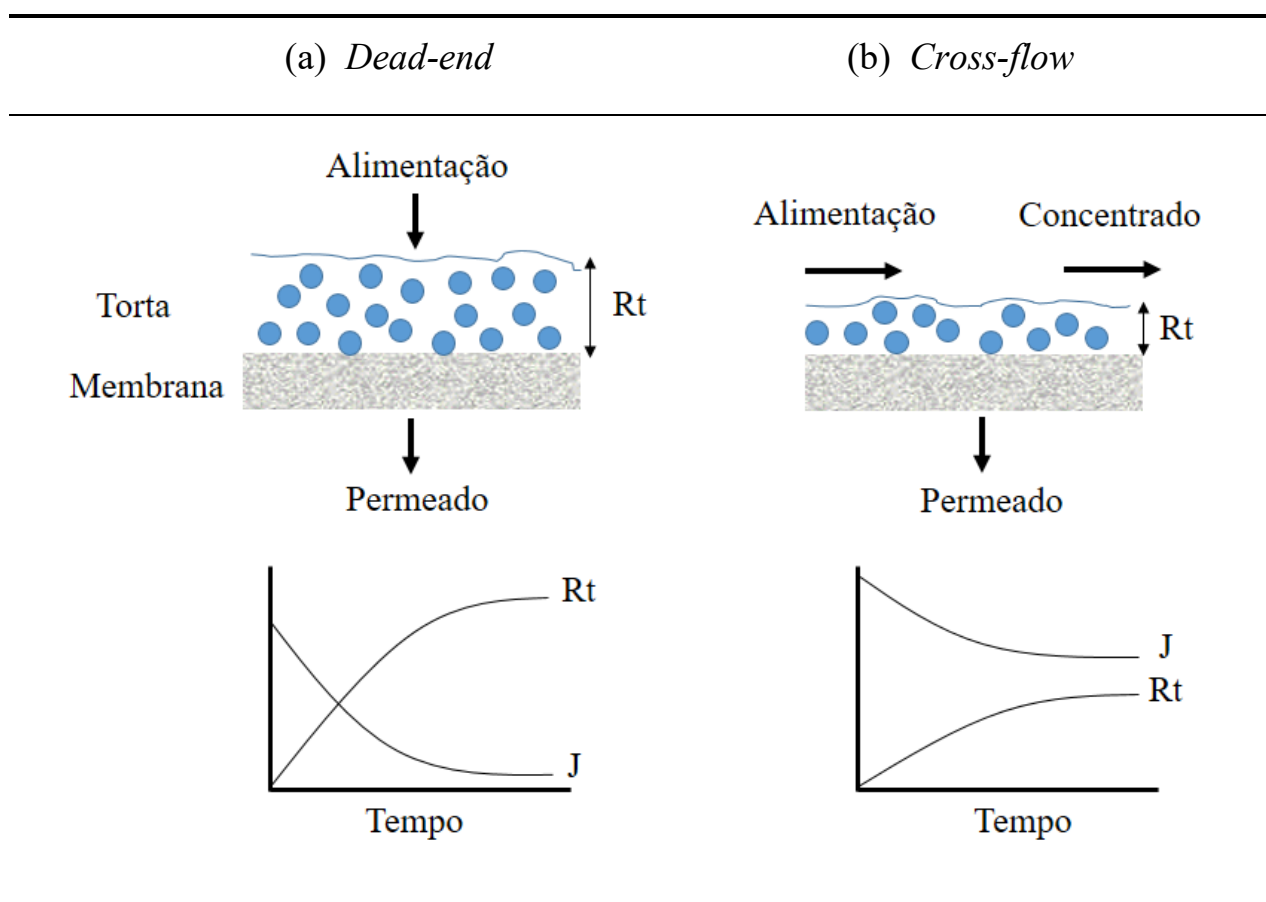


Figura 6 - Diagrama esquemático do modo de operação em (a) *dead-end*, e (b) *cross-flow*, e o efeito do modo de operação no fluxo permeado e na altura da camada de torta (R_t : resistência referente à altura da camada de torta; J : fluxo de permeado). (Adaptado de Cui, et al. (2010))

Filtrações com modo de operação em *dead-end* geralmente são empregadas em processos de MF para clarificação e esterilização, em que a vazão de alimentação é relativamente limpa. Na prática, a maioria das vazões de alimentação apresentam acúmulo de partículas e, portanto, as filtrações se desenvolvem, em geral, no modo *cross-flow*. O fluxo tangencial, característico do modo *cross-flow*, auxilia a evitar o acúmulo de partículas na superfície das membranas (torta), que geralmente promovem o entupimento das membranas e o rápido decréscimo do fluxo durante o processo de filtração. A da Figura 6 também apresenta o efeito do modo de permeação no fluxo do permeado na altura da torta (formada na superfície da membrana) e na resistência da camada da torta (R_t).

2.2. Membranas cerâmicas do tipo fibra oca

As membranas cerâmicas do tipo fibra oca têm se destacado em diversos processos de separação como, por exemplo, dessalinização (García-Fernández et al., 2017), clarificação de extratos naturais (Bindes et al., 2020), tratamento de água (Xu et al., 2020), remoção de bactérias (Magalhães et al., 2020), separação de gases (Silva et al., 2020) e remoção de metais (Hubadillah et al., 2019). Conforme mencionado, a configuração do tipo fibra oca apresenta maiores áreas de filtrações ocupando menor volume, comparada as outras geometrias, e os materiais cerâmicos apresentam maiores estabilidades térmica, química e mecânica, comparado aos materiais poliméricos. Porém, as membranas cerâmicas, em geral, apresentam alto custo, que está diretamente relacionado ao seu processo de fabricação, devido a exigência de altas temperaturas de sinterização, e ao tipo de material cerâmico utilizado.

2.2.1. Processo de inversão de fases seguido de sinterização

No processo de fabricação de membranas cerâmicas, o material cerâmico passa por quatro estágios: (1) pó cerâmico, (2) suspensão cerâmica, (3) membrana precursora e (4) membrana cerâmica. Na passagem do estágio de pó cerâmico para suspensão cerâmica, geralmente, solventes e aditivos são adicionados ao pó cerâmico. A membrana precursora seria a suspensão cerâmica no formato da geometria desejada para a membrana, mas sem o tratamento térmico. Para que o material cerâmico passe do estágio de suspensão cerâmica para o de membrana precursora, é necessário o empacotamento da suspensão em molde de formato específico que dependerá da geometria desejada para a membrana. Por fim, a passagem do estágio de membrana precursora para o estágio de membrana cerâmica ocorre por meio da etapa de sinterização, na qual a membrana precursora é submetida a altas temperaturas desenvolvendo um rearranjo molecular das partículas cerâmicas e permitindo com que as membranas adquiram resistência mecânica (Li, 2007).

O método da inversão de fases seguido de sinterização é formado pela adaptação do método de inversão de fases (muito utilizado na produção de membranas poliméricas) com a etapa de sinterização (que geralmente é aplicada na formação de estruturas à base de cerâmica) para a produção de membranas cerâmicas com a geometria de fibra oca.

A inversão de fases pode ser descrita como um processo de desestabilização pelo qual uma solução, que apresenta polímero em sua composição e é inicialmente homogênea, é transformada de um estado líquido para o estado sólido. Esta transformação é controlada pelo polímero que compõe a solução. Quando a solução se encontra na geometria desejada, a massa que compõe a membrana será desestabilizada por intermédio da indução ao estado de supersaturação (Habert et al., 2006). Assim, a solução torna-se termodinamicamente instável, tendendo a se separar em duas fases, em que uma fase apresenta alta concentração polimérica e a outra baixa concentração.

Durante essa etapa de desestabilização, ocorre o processo de troca de solvente/não-solvente de modo que o solvente se difunde para o banho de coagulação a um fluxo J_2 , enquanto o não-solvente se difunde para a suspensão a um fluxo J_1 . Geralmente $J_2 > J_1$, mas

a diferença nos valores destes fluxos está diretamente relacionada com os tipos de pares solventes/não-solventes e com as concentrações destes tanto na suspensão, como no banho coagulante (Lee et al., 2016). Essas diferenças nos valores dos fluxos influenciam a estrutura resultante das membranas, e estão relacionadas com a distribuição e com o tamanho dos poros formados (Li, 2007). A desestabilização originará a morfologia da membrana (densa ou porosa). Logo, a fase altamente concentrada em polímero irá compor a estrutura da membrana, e a fase com baixa concentração polimérica será responsável pela formação dos poros da membrana.

No caso da geometria do tipo fibra oca, o processo de extrusão é utilizado para gerar a geometria a partir da suspensão cerâmica, e geralmente ocorre por meio de uma fieira de tubo duplo (extrusora), conforme esquematizado na Figura 7.

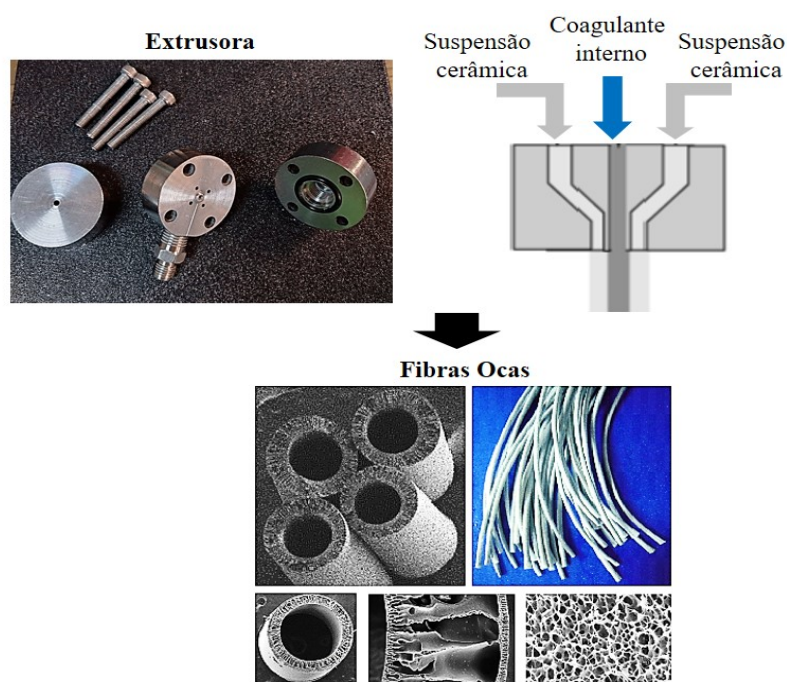


Figura 7 - Foto da fieira de tubo duplo utilizada na etapa de moldagem da suspensão cerâmica na geometria do tipo fibra oca. (Adaptado de www.che.iitb.ac.in/ e Habert, et al., 2006).

A extrusão ocorre à medida que são injetados na fiação vazões de suspensão cerâmica e coagulante interno, promovendo, assim, a formação da membrana na geometria do tipo fibra oca. Ao passar pelo processo de extrusão, as fibras entram em contato com o banho coagulante externo para que haja a inversão de fases e, por fim, estas fibras são submetidas a altas temperaturas para que ocorra a etapa de sinterização.

A suspensão cerâmica é composta principalmente pelo material cerâmico, aditivos e solvente. Além destes componentes, um polímero também será necessário para promover a inversão de fases da suspensão. Porém, durante o processo de sinterização o polímero se decompõe, de forma que a membrana final não apresentará o polímero em sua composição. A quantidade de polímero presente na suspensão cerâmica deve ser a mais baixa possível, sem afetar a capacidade da suspensão cerâmica de inverter fases (Li, 2007). Isso ocorre pois, quanto maior a quantidade de polímero na fibra precursora, mais espaços vazios ao longo da estrutura da fibra serão formados à medida que o polímero é queimado, o que poderá comprometer a sinterização das partículas inorgânicas na estrutura da fibra.

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

Durante o processo de extrusão, alguns parâmetros influenciam diretamente na estrutura das fibras. É visualizado, na Figura 8, um esquema descrevendo o processo de inversão de fases para fabricação de membranas do tipo fibra oca. À medida que ocorre a extrusão, as fibras são imersas em um banho coagulante externo geralmente composto por água, para a inversão de fases. A distância entre a saída da extrusora e a superfície do banho coagulante externo é denominada *air-gap* e este, se trata de um parâmetro importante, que deve ser ajustado durante o processo de extrusão.

PROCESSO DE EXTRUSÃO

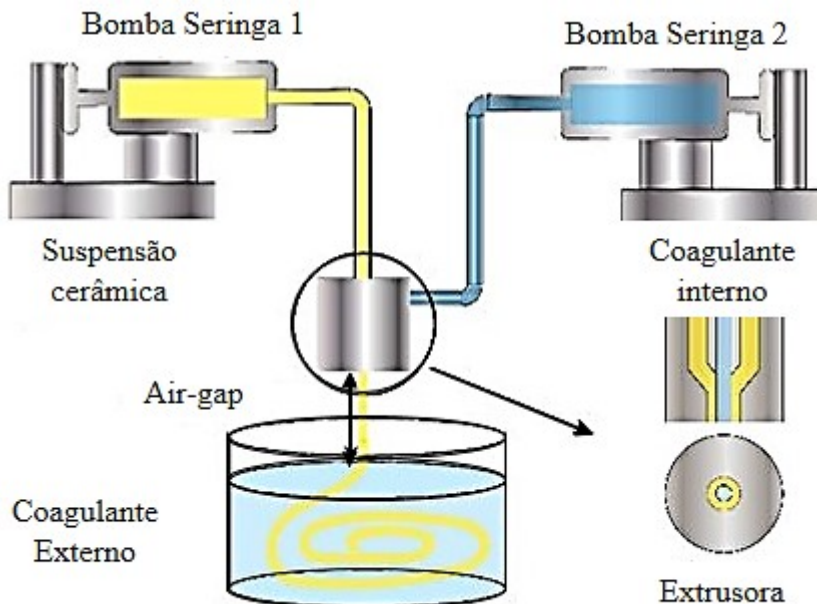
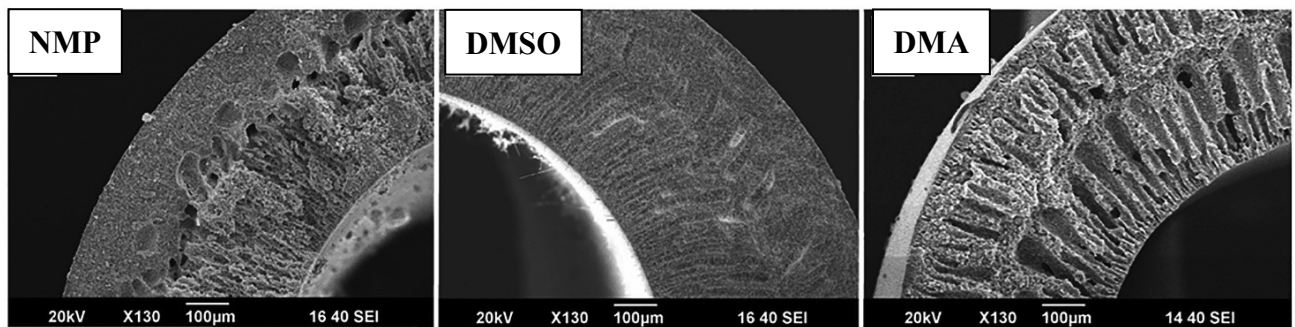


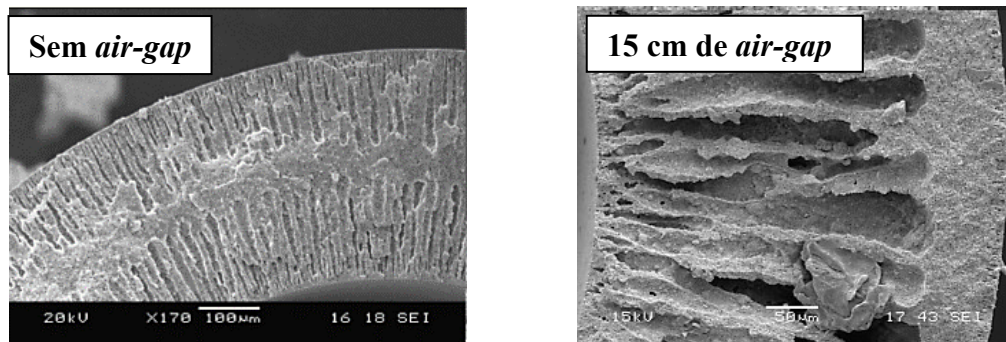
Figura 8 - Esquematização do processo de extrusão para fabricação de fibras ocas por meio do processo de inversão de fases. (Adaptado de Magalhães et al. (2020))

Alguns estudos mostram a influência de diferentes parâmetros que influenciam a estrutura adquirida em fibras ocas produzidas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização são visualizados na Figura 9. Estruturas verificadas em fibras ocas produzidas com nitreto de silício (Si_3N_4) por Adadikhah et al. (2019) são visualizadas na Figura 9 (a). Foi avaliada, nestas fibras, a influência dos tipos de solventes usados no preparo da suspensão cerâmica. Os solventes são: N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) e N,N-dimetilacetamida (DMA). Percebe-se que estruturas completamente distintas foram obtidas, ao se modificar tão somente o solvente utilizado na suspensão cerâmica.

a) Fibras de Si_3N_4 produzidas com diferentes solventes (Abadikhah et al., 2019)



b) Fibras de Al_2O_3 produzidas com diferentes *air-gap* (Kingsbury e Li, 2009)



c) Fibras de Al_2O_3 sinterizadas em diferentes temperaturas (Golveia Gil et al., 2015)

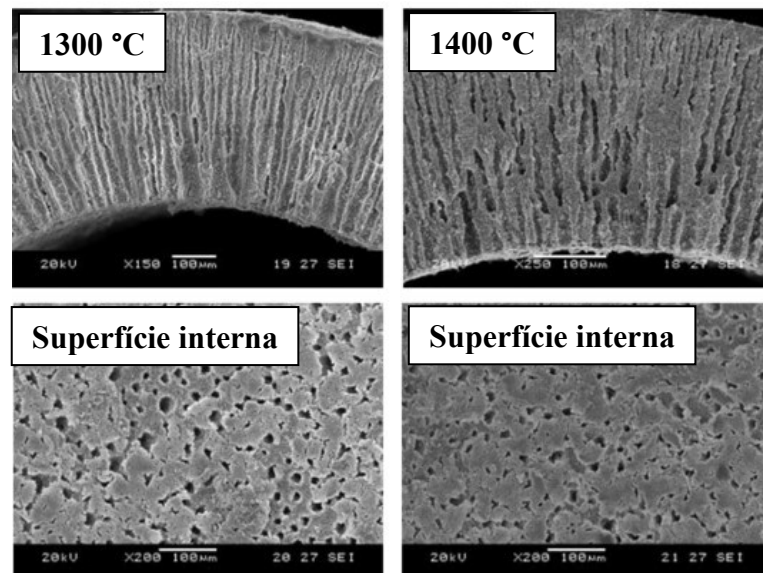
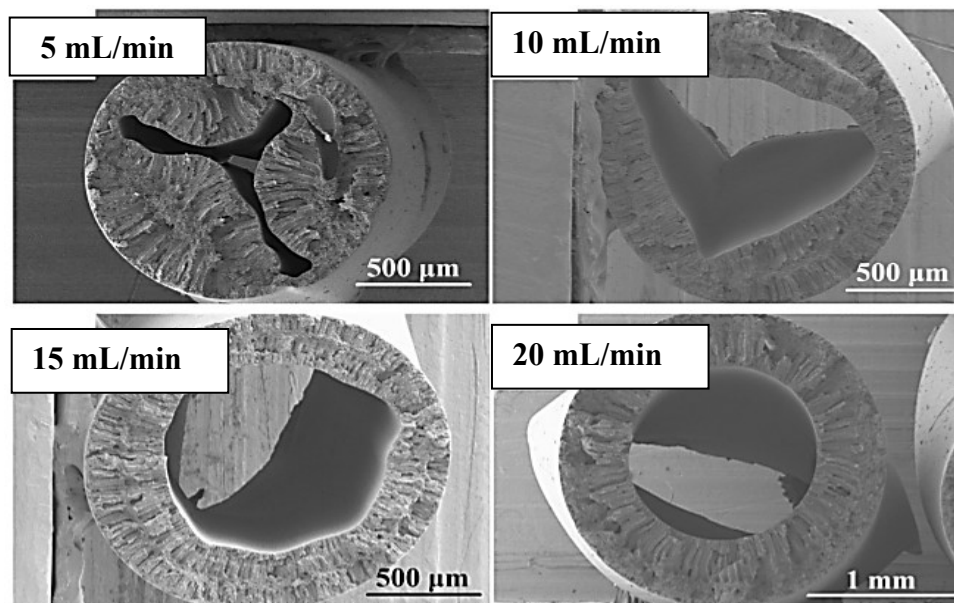


Figura 9 - Estruturas de fibras ocas obtidas com diferentes parâmetros como (a) solvente, (b) Air-gap, (c) temperatura de sinterização, (d) e (e) vazões de suspensão e coagulante interno.

d) Fibras de bauxita em diferentes vazões de coagulante interno (Li et al., 2016)



e) Fibras de Nb_2O_5 em diferentes vazões de suspensão cerâmica (SC) e interno (CI) (Ferreira et al., 2019)

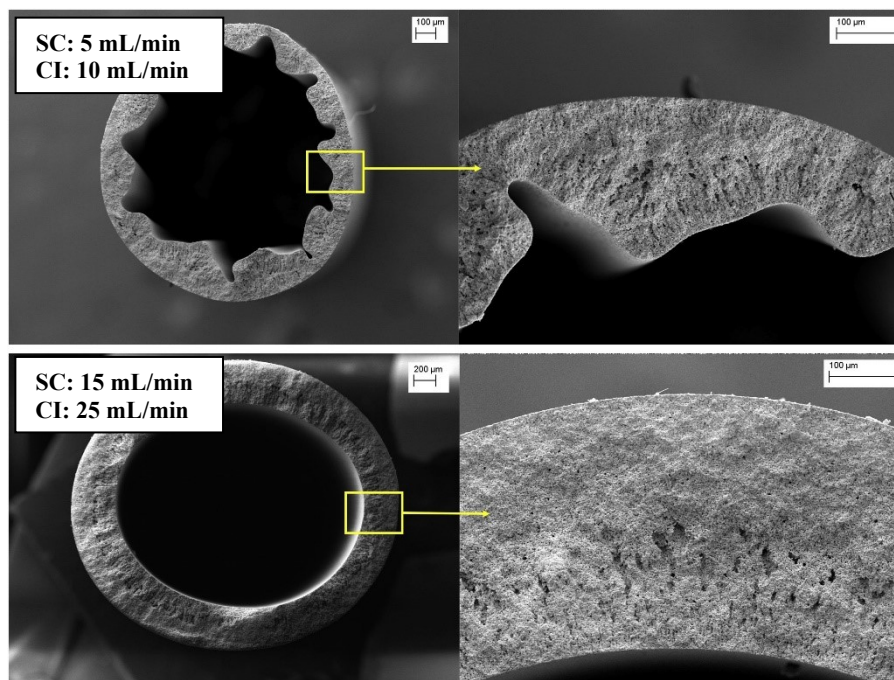


Figura 9 - Estruturas de fibras ocas obtidas com diferentes parâmetros como: (a) solvente, (b) Air-gap, (c) temperatura de sinterização, (d) e (e) vazões de suspensão e coagulante interno. (Continuação)

Kingsbury and Li (2009) – Figura 9 (b) – produziram fibras ocas utilizando Al_2O_3 (material cerâmico), N-metil-2-pirrolidona (solvente), polietersulfona (polímero) e arlacel (aditivo), e avaliaram a influência do *air-gap* nas estruturas da seção transversal das fibras. Kingsbury and Li (2009) verificaram, na ausência de *air-gap*, a formação de filamentos tanto a partir da superfície externa quanto interna da fibra, conforme apresentado na Figura 9 (b). Importante destacar que, quando o *air-gap* foi elevado para 15 cm, a formação de filamentos se desenvolveu apenas a partir da superfície interna das fibras.

As vazões de suspensão cerâmica e coagulante interno são outros parâmetros que influenciam diretamente nas estruturas das fibras. Li et al. (2016) avaliaram a influência destes parâmetros em fibras produzidas a partir de bauxita (material cerâmico), N-metil-2-pirrolidona (solvente) e arlacel (aditivo). Conforme visualizado na Figura 9 (d), existe uma vazão mínima do coagulante interno necessária para gerar uma força contra a suspensão cerâmica durante a fiação que seja suficiente para a formação de uma espessura homogênea ao longo da membrana. Para o caso de fibras ocas produzidas, por este grupo de pesquisa, a partir de bauxita, a vazão mínima foi de 20 mL/min. Já o estudo realizado por Ferreira et al. (2019) – Figura 9 (e) –, fibras ocas foram produzidas a partir de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), e as vazões que permitiram uma estrutura de fibra oca com espessura homogênea ao longo de toda geometria foram de 15 mL/min, para suspensão cerâmica; e de 25 mL/min, para o coagulante interno.

Na etapa de sinterização, ocorre o transporte de matéria em escala atômica por meio do aquecimento do material, promovendo um rearranjo estrutural que diminui a porosidade do material. Esse rearranjo estrutural oferece ao material cerâmico uma resistência mecânica adequada para suas aplicações (Lee et al., 2016).

A Figura 9 (c) apresenta estruturas obtidas por Golveia Gil et al. (2015) para uma mesma fibra de Al_2O_3 , porém sinterizadas a duas diferentes temperaturas (1300 °C e 1400 °C). É possível observar que as partículas cerâmicas estão mais aglutinadas, o que, conseqüentemente, diminui a porosidade das fibras (em 16%) e aumenta a resistência mecânica (em 80%).

No processo de sinterização das fibras, o aquecimento do material se divide em três etapas: pré-sinterização, termólise e sinterização final. Durante a pré-sinterização, ocorre a vaporização de água quimicamente combinada nas superfícies das partículas ou formada dentro de fases inorgânicas. Esta etapa geralmente se desenvolve até a temperatura de 200°C. Durante a termólise, ocorre o processo de queima dos componentes orgânicos, como aglutinantes, dispersantes, entre outros. Esta etapa é importante, visto que a remoção incompleta dos compostos orgânicos pode proporcionar defeitos na estrutura do material final produzido. Por fim, durante a etapa final da sinterização, os poros que compõem as estruturas cerâmicas atingem suas formas de equilíbrio e sofrem encolhimento à medida que cruzam os limites dos grãos das partículas cerâmicas (Li, 2007). Após finalizado o processo de sinterização, incrementos na temperatura proporcionam o encolhimento dos poros, que podem ir diminuindo até desaparecerem completamente.

Para cada tipo de material, é utilizada uma rampa com taxas de aquecimento para que seja alcançada a temperatura de sinterização. Além disso, alguns materiais podem, além das etapas de aquecimento, sofrer reações de decomposição dos componentes cerâmicos, aditivos ou das impurezas presente na estrutura, resultando em composições finais diferentes das composições apresentadas antes do aquecimento. É importante ressaltar que os parâmetros otimizados para um dado material com grau de pureza e granulometria específicos, não necessariamente resultarão na mesma estrutura, ao se utilizar outro material no processo de fabricação de fibras.

2.2.2. Materiais cerâmicos utilizados na fabricação de fibras ocas

Os componentes da suspensão cerâmica (tais como solventes, aglutinantes e aditivos) são fundamentais na etapa de inversão de fases para definir a morfologia verificada nas estruturas das membranas. Porém, durante a etapa de sinterização, estes materiais são queimados e a membrana resultante da sinterização é formada apenas pelo material cerâmico (Li, 2007). À medida que ocorre a etapa de sinterização, o grau de compactação da estrutura da membrana está diretamente relacionado com a distribuição granulométrica e com o grau

de pureza das partículas cerâmicas. Porém, materiais cerâmicos com baixas faixas granulometrias de partículas ($\pm 1 \mu\text{m}$) e elevado grau de pureza, geralmente, apresentam alto custo, o que inviabiliza a produção de membranas cerâmicas para uso generalizado.

A alumina (Al_2O_3) têm sido utilizada na fabricação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca em diversos estudos (Bindes et al., 2020; Terra et al., 2016; Terra et al., 2018; Lee and Li 2017; Lee et al., 2016). A alumina é um composto químico constituído de alumínio e oxigênio, em que suas principais propriedades são: alta estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química. Entretanto, uma das dificuldades enfrentadas no uso da alumina está no seu alto custo. A fabricação de fibras ocas de alumina requer necessariamente baixas granulometrias, caso contrário, a resistência mecânica das fibras é comprometida. Nesse sentido, estudos direcionados na busca por materiais cerâmicos alternativos que apresentem um menor valor agregado para a fabricação de membranas do tipo fibra oca, têm se destacado como attapulгите (Li et al., 2015), resíduo de escória de alumínio (Aziz et al., 2018), caolim (Magalhães et al., 2020), dolomita (Bessa et al., 2017), entre outros.

Imagens de algumas fibras ocas obtidas na literatura são visualizadas na Figura 10. Percebe-se que essas fibras foram produzidas com variados materiais cerâmicos. Aziz et al. (2018) produziram fibras ocas a partir de resíduos de escória de alumínio – Figura 10 (a) –, material que, quando submetido a um pré-tratamento de lixiviação com água seguido de calcinação, resultou em um material constituído predominantemente por alumina e espinélio (MgAl_2O_4). As membranas produzidas por este grupo apresentaram bom desempenho (taxa de rejeição de 92,4%) no pré-tratamento de água produzida (apresenta contaminantes oleosos oriundos da indústria de petróleo) com soro fisiológico.

Hubadillah et al. (2017a) realizaram um tratamento térmico em cinzas de casca de arroz para fabricação de fibras ocas – Figura 10 (b). As cinzas de casca de arroz, quando tratadas, apresentam uma quantidade substancial de sílica, carbono e outros minerais, que permitem a aplicação como adsorventes. As fibras ocas de cerâmica verde obtidas neste estudo apresentaram alta eficiência de separação (99%) de metais pesados presentes em solução aquosa.

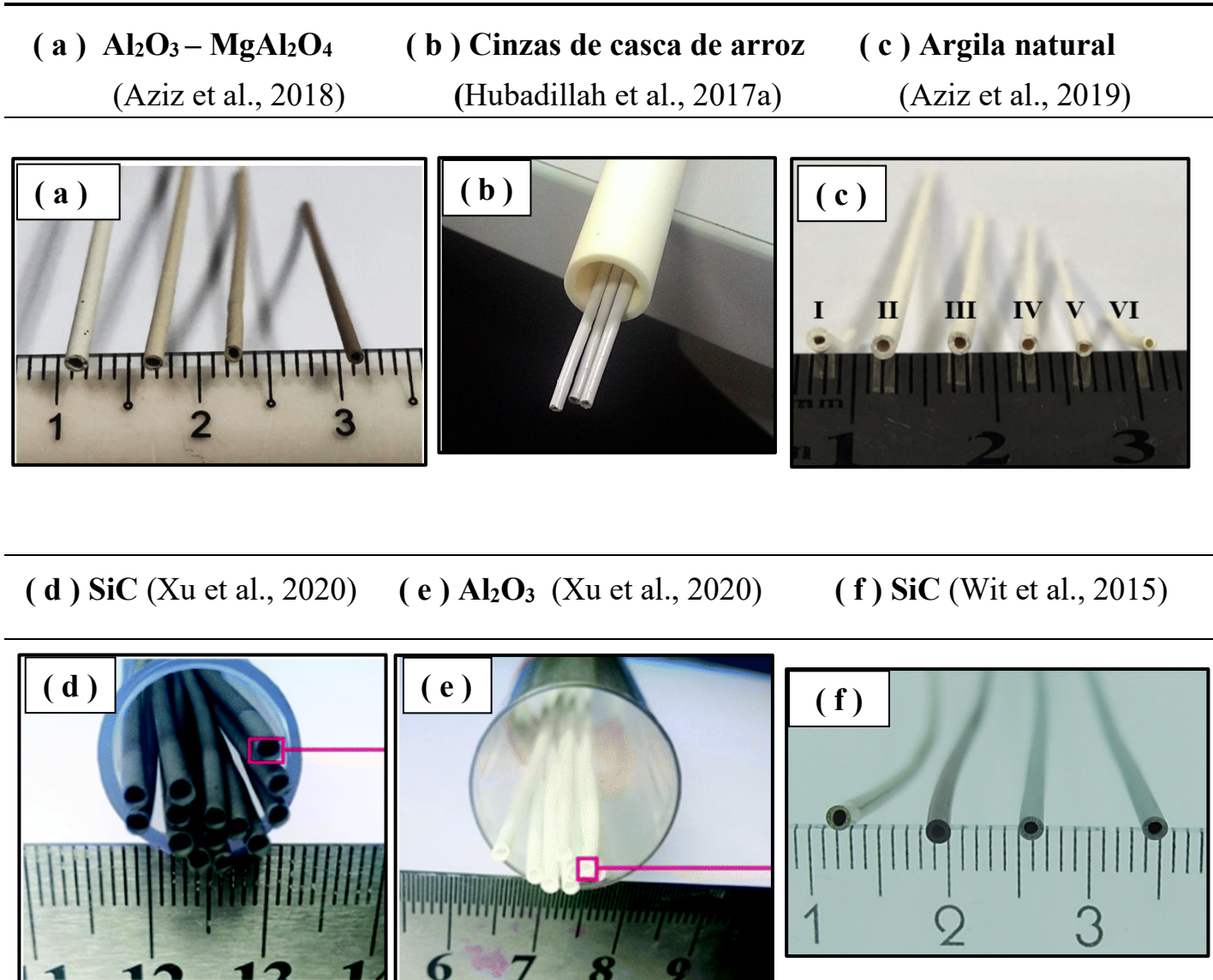
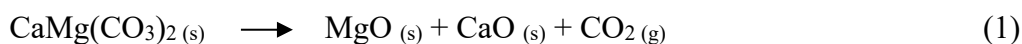


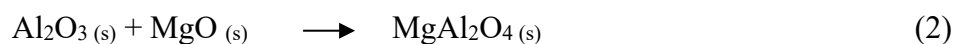
Figura 10 - Imagens de fibras produzidas a partir dos variados materiais cerâmicos.

Aziz et al. (2019) produziram fibras ocas a partir de argila plástica natural – Figura 10 (c) – composta principalmente por SiO_2 e Al_2O_3 , com baixo teor de impurezas de óxidos metálicos (por exemplo, Fe_2O_3 e TiO_2). As fibras produzidas por este grupo, quando sinterizadas a temperaturas de $1250\text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram características (resistência mecânica e permeabilidade a água) comparáveis as fibras relatadas na literatura.

A dolomita é um mineral composto de carbonato de cálcio e de magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) com quantidades variadas de impurezas incluindo SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Este mineral é usado como tijolo refratário para a produção de magnésia, como ingrediente na produção de vidro, tijolos, cerâmica, além de várias outras aplicações. Ademais, a dolomita apresenta custo inferior quando comparada à alumina. A decomposição de dolomita ocorre a partir de $900\text{ }^\circ\text{C}$, em que uma mistura de CaO e MgO (doloma) é produzida com liberação de CO_2 , de acordo com a Equação 1. Devido a esta liberação de CO_2 , Liu et al. (2016) e Zhou et al. (2008) propuseram a incorporação de dolomita em cinzas de carvão e caulim, respectivamente, para melhorar a porosidade de membranas cerâmicas. Bessa et al. (2017) avaliaram o uso de dolomita pura como material cerâmico na fabricação de fibras ocas, porém as membranas obtidas apresentaram baixa resistência mecânica (5,5 MPa), o que limita sua aplicação.



O aluminato de magnésio (MgAl_2O_4), também conhecido como espinélio, é um material cerâmico com alto ponto de fusão, altas resistências química e mecânica, e baixo coeficiente de expansão térmica (Nuernberg et al., 2012). Devido às características interessantes, o espinélio é aplicado em diversas áreas, como na indústria metalúrgica e elétrica. O espinélio pode ser obtido como produto da reação entre óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio (Al_2O_3) conforme apresentado na Equação 2, quando submetido a altas temperaturas.



Conforme verificado na Equação 1, a decomposição da dolomita, quando submetida a altas temperaturas, produz MgO , que se trata do reagente utilizado juntamente com a alumina para a síntese de espinélio. Logo, materiais cerâmicos formados por alumina e

dolomita, quando submetidos a altas temperaturas, podem ser sugeridos para síntese de espinélio em estruturas cerâmicas.

O carbetto de silício (SiC) é outro material cerâmico bem reportado na literatura para fabricação de membranas cerâmicas, principalmente em aplicações que envolvam filtrações de gás a quente (Wei et al., 2017) e separação de águas oleosas (Xu et al., 2020). Xu et al. (2020) fabricou, caracterizou e aplicou fibras ocas de SiC e Al_2O_3 (Fig. 10 (d) e (2)) na separação de emulsões de óleo e água, e verificou que fibras de SiC apresentam maior potencial para separar devido ao maior caráter hidrofílico das membranas, comparadas as fibras de Al_2O_3 . Porém, devido à forte ligação covalente, membranas cerâmicas produzidas a partir de SiC exigem temperaturas acima de 2000°C para obtenção de valores de resistência mecânica suficiente a sua potencial aplicação (Eray et al., 2020). Além disso, o tratamento térmico deve ser realizado em atmosfera inerte, devido a oxidação do SiC em atmosfera com ar (Wei et al., 2017; Ebrahimpour et al., 2014).

Tratamento térmico do SiC, a temperaturas acima de 2000°C , agrega alto custo ao processo. Devido a esta limitação, vários estudos têm se direcionado na busca por aditivos de sinterização para formação de conexões entre as partículas de SiC, com o intuito da sinterização em temperaturas menores. Como exemplos de aditivos reportados pela literatura, citam-se a alumina (Eom et al., 2012; Zhou et al., 2011), o óxido de ítrio (Chae et al., 2009), a zircônia (Han et al., 2018b), a zeólita (Jiang et al., 2020) e outros (Sheng et al., 2019). Sheng et al. (2019) avaliaram o uso de silício (Si) no controle da oxidação de partículas de SiC em suportes porosos cerâmicos. Sheng et al. (2019) explicam que, durante a oxidação de SiC, ocorre formação de sílica (SiO_2) que pode atuar como uma fase de ligação entre as partículas de SiC.

Jiang et al. (2020) produziram membranas cerâmicas planas de SiC utilizando zeólitas NaA e carvão ativado como aditivos de sinterização a fim de que as partículas de SiC fossem conectadas devido à formação de novas fases, conforme visualizado na Figura 11. O uso da zeólita como aditivo neste estudo permitiu a sinterização das membranas em temperaturas mais baixas (aproximadamente 1000°C) e na ausência de proteção com gás inerte.

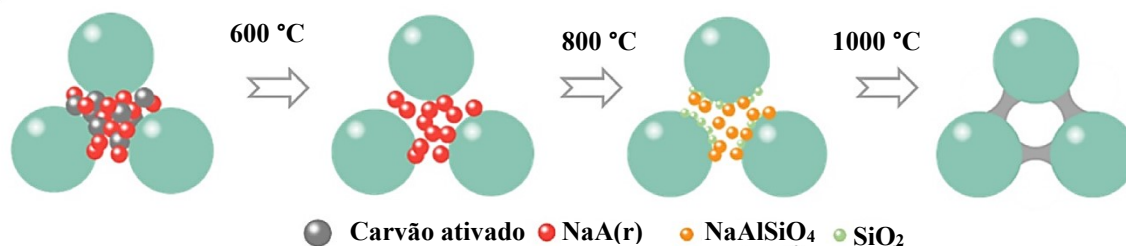


Figura 11 - Estrutura de SiC sinterizada utilizando carvão ativado e zeólita como aditivo de sinterização. (Adaptada de Jiang et al., 2020)

Os relatos apresentados na literatura que envolvem aditivos e temperaturas de sinterização em atmosfera com ar, geralmente envolvem suportes cerâmicos porosos. A fabricação de membranas cerâmicas na geometria do tipo fibra oca de SiC que envolvam baixas temperaturas de sinterização, foi pouco explorado até o momento.

2.3. Tratamento de águas residuais oleosas

Águas residuais oleosas são produzidas por diversos tipos de indústrias (indústrias de petróleo, metalúrgicas, têxteis, couro, farmacêuticas, indústrias de alimentos e bebidas), e por atividades residenciais. Assim, é de grande interesse o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento destas águas residuais oleosas, já que podem prejudicar o meio ambiente (Adham et al., 2018). Além disso, devido a situação atual no Brasil, em que 16% da população (quase 35 milhões de pessoas) não tem acesso a água tratada, foi determinado em 2020 o Novo Marco Legal do Saneamento (Lei nº 14.026/2020), visando a universalização de acesso as redes de água tratada até o prazo máximo de 2033. Desta forma, preocupações envolvendo a real situação da população, tem despertado o interesse em estudos direcionados a linhas de pesquisa que envolvam tratamento de água.

Algumas técnicas têm sido utilizadas em muitas indústrias para o tratamento de águas residuais oleosas, entre as quais citam-se: decantação, força centrífuga, ciclones, precipitação

eletrostática, adsorção, entre outras. Porém, algumas técnicas apresentam alto custo operacional ou eficiência de separação relativamente baixa, principalmente nos casos de emulsões que apresentam pequenos tamanhos de gotas (Zoubeik et al., 2018; Halim et al., 2021). Nesse sentido, processos de separação utilizando membranas podem atuar como uma etapa complementar às técnicas já aplicadas, garantindo maior eficiência no processo de separação e envolvendo baixo custo operacional.

A tecnologia de separação por membranas tem sido considerada em vários estudos para separação do óleo de água, principalmente nos casos em existem emulsões com gotículas pequenas de óleo em águas residuais, devido ao baixo custo operacional e as altas eficiências de separação obtidas. Normalmente as misturas óleo-água são divididas em dois tipos principais: misturas óleo-água imiscíveis e misturas óleo-água emulsionadas. As misturas emulsionadas são mais difíceis de separar, e geralmente se utilizam membranas micrométricas devido aos tamanhos das gotículas de emulsão na faixa de 20 μm . Com relação às misturas imiscíveis, a separação geralmente é feita com tamanhos de poros na faixa de dezenas a centenas de micrômetros (Yue et al., 2019).

O número de publicações de periódicos relacionados ao uso de membranas em processos de separação de águas residuais oleosas é visualizado na Figura 12. Estes dados foram levantados por Sutrisna et al. (2022) por meio do banco de dados Scopus.

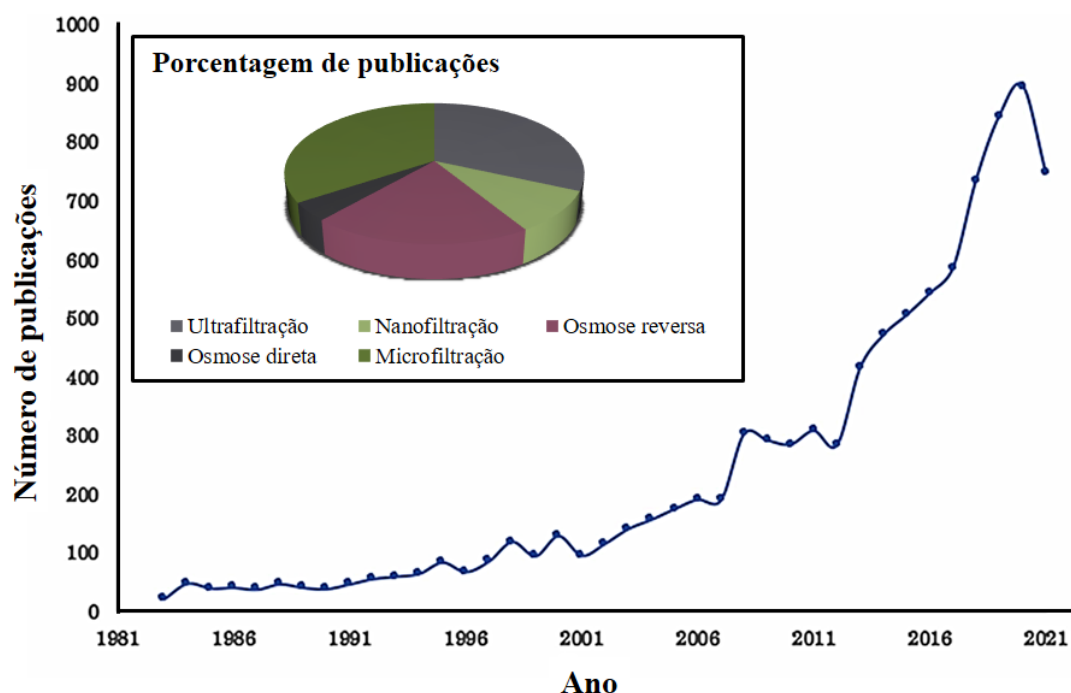


Figura 12 - Número de publicações de periódicos sobre o uso de membranas em processos de separação de águas residuais oleosas (Adaptado de Sutrisna et al., 2022).

Com relação aos processos que envolvam membranas na separação e águas oleosas, a ultrafiltração e a microfiltração são os que mais têm sido ativamente investigados (Figura 12). Nos processos baseados em microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), as gotículas de óleo emulsificadas são removidas por mecanismos de exclusão de tamanho. Em membranas de microfiltração (MF), é possível promover a retenção de partículas na faixa de tamanho de 0,1-10 μm (Figura 5). A MF pode produzir altos fluxos de permeado, no entanto, devido ao maior tamanho do poro, podem ocorrer deformações nas gotas de óleo (Cumming et al., 2000). Quando uma MF é realizada em *cross-flow*, o permeado passa pela membrana, enquanto as gotas de óleo vão se acumulando na superfície de filtração da membrana, formando a torta, até que a condição de estado estacionário seja alcançada. No entanto, devido ao modo de operação ocorrer em *cross-flow*, o fluxo tangencial na superfície da membrana diminui a

quantidade de torta depositada em sua superfície, diminuindo assim a incrustação (Sustrina et al., 2022).

Na ultrafiltração (UF), frequentemente ocorre o decaimento do fluxo devido ao entupimento dos poros por gotículas de óleo. Membranas de UF geralmente são selecionadas para garantir a qualidade estável do permeado (Saleh et al., 2016). O desempenho de separação na UF é bem-sucedido quando as partículas na emulsão são estáveis e maiores que o tamanho dos poros da membrana, porém, em processos de separação que envolvam emulsões de óleo e água, pode haver diferentes tamanhos de gotículas formadas entre as várias moléculas de soluto e solvente. Além disso, durante a filtração podem ocorrer a adsorção a depender da carga superficial das membranas e das soluções (Nagasawa et al., 2020).

As membranas podem apresentar diferenças com relação a molhabilidade de sua superfície, sendo classificadas em membranas hidrofóbicas ou hidrofílicas. As hidrofóbicas formam um ângulo de contato (θ) entre sua superfície e uma gota de água com valores na faixa de $90^\circ < \theta < 180^\circ$, ou seja, apresentam pouca afinidade com a água. Já as hidrofílicas, formam um ângulo de contato com uma gota de água inferior a 90° , ou seja, apresentam afinidade com a água. As membranas hidrofóbicas tendem a favorecer a passagem de óleo por sua estrutura, retraindo a água, já que a água apresenta mais dificuldade em penetrar no interior da membrana, já as membranas hidrofílicas, favorecem a passagem de água pelas membranas e a retenção de óleo nas misturas. Processos que envolvem membranas hidrofóbicas para separar emulsões oleosas são mais complicados, pois a passagem de óleo pela membrana facilita o bloqueio dos poros, comprometendo a taxa de fluxo e dificultando o reuso das membranas. Além disso, devido a água apresentar maior densidade que o óleo, pode ser formado na superfície destas membranas uma barreira de água, dificultando a penetração do óleo na estrutura da membrana. Já membranas hidrofílicas, são permeáveis a fase aquosa, impedindo que a fase oleosa se espalhe e permeie. Neste caso o fluxo geralmente é maior que em membranas hidrofóbicas e o potencial à incrustação é menor (Yue et al., 2019; Nagasawa et al., 2020).

Membranas cerâmicas apresentam tamanhos de poros controlados e geralmente têm natureza hidrofílica, por isso têm sido extensivamente avaliadas para tratar efluentes oleosos devido a sua excelente capacidade de rejeição, diminuindo a concentração de óleo no permeado para atender a qualidade da água necessária, seja para o reuso, seja para o descarte

no meio ambiente (Nagasawa et al., 2020). A natureza hidrofílica auxilia o impedimento da fixação de gotas de óleo na superfície da membrana, de forma a evitar o rápido decaimento do fluxo durante o processo de filtração (Sutrisna et al., 2022). Além disso, como as membranas cerâmicas geralmente apresentam resistência química e suportam altas pressões, estas características fazem com que elas sejam consideradas opções interessantes para reuso, em que são realizadas a limpeza e a retirada de óleo das fibras, seja por meio do uso de compostos químicos corrosivos, seja por processos de retrolavagem sob maiores pressões (Nagasawa et al., 2020).

CAPÍTULO 3

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreverá os materiais e equipamentos utilizados no decorrer dos experimentos; as caracterizações realizadas com os materiais e as fibras ocas produzidas; e as metodologias utilizadas na aplicação das fibras para separação das emulsões de óleo e água.

3.1. Material

Os materiais cerâmicos utilizados no decorrer deste estudo foram: óxidos de alumínio – Al_2O_3 , fase alfa, 99,9% (base metálica), área superficial de 6-8 m^2/g – com tamanhos de partículas inferior a 1 μm , adquirida da Alfa Aesar; dolomita – composta principalmente por cálcio (34,73% em massa), magnésio (22,45% em massa) e sílica (16,6% em massa) (Bessa et al. 2017) – fornecida pela HMX Chemical Specialties (Brasil); carbeto de silício (SiC) e silício (Si) fornecidos pela RIMA Industrial S/A (Brasil). A poliétersulfona (PES, Veradel 3600P, Solvay), o Dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec, Brasil) e o Arlacel (Croda, Brasil) foram o materiais utilizados como aglutinante, solventes e aditivo, respectivamente, para a produção da suspensão cerâmica. Etanol (Sigma-Aldrich, 99,8%) foi utilizado como coagulante interno na fabricação de fibras. Polisorbato 80 (Tween 80, Vetec, Brasil) e Dodecil sulfato de sódio (SDS, Sigma-Aldrich) foram usados como surfactantes para produzir as emulsões formadas por óleo de soja e óleo diesel, respectivamente, em água. O óleo de soja e óleo diesel utilizados foram obtidos comercialmente (Brasil).

3.2. Preparação das membranas do tipo fibra oca

A fabricação das membranas ocorreu de acordo com o método de inversão de fases seguido de sinterização conforme descrito por (Kingsbury and Li, 2009). A suspensão cerâmica foi preparada, conforme visualizado na Figura 13. O aditivo (Arlacel) foi dissolvido no solvente (DMSO), sob agitação magnética, seguida de adição do material cerâmico. Na sequência, a suspensão cerâmica foi misturada por meio de um moinho de bolas durante 48 horas. Por fim, o polímero (PES) foi adicionado à suspensão cerâmica, que foi novamente mantida sob agitação durante mais 48 horas.

No caso das fibras de espinélio, produzidas a partir de alumina e dolomita, a composição final da suspensão cerâmica foi de: 60% em peso de material cerâmico; 33,6% em peso de solvente (DMSO); 0,4% em peso de Arlacel e 6% em peso de PESf. Esta composição foi baseada nos estudos de Lee et al. (2016). No caso das fibras produzidas a partir de carbetto de silício e silício, testes preliminares foram realizados para o ajuste da composição da suspensão cerâmica, definido em: 30% em peso de material cerâmico, 60% em peso de solvente, 0,65% em peso de aditivo (Arlacel) e 9,35% em peso de polímero (PES). Além disso, na fibra produzida utilizando apenas silício, como material cerâmico, também foi avaliada a seguinte composição para suspensão cerâmica: 45,5% em peso de material cerâmico, 45,5% em peso de solvente, 0,56% em peso de aditivo (Arlacel) e 8,43% em peso de polímero (PES).

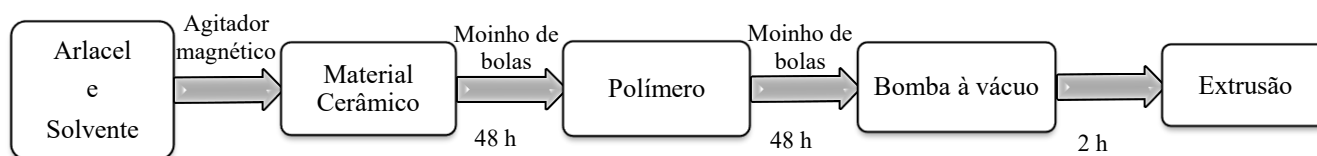


Figura 13 - Etapas realizadas durante o procedimento de fabricação da suspensão cerâmica.

A suspensão cerâmica, antes do processo de extrusão, foi desgaseificada por meio de uma bomba de vácuo a 850 mmHg por aproximadamente 2 horas, a fim de garantir a remoção completa de bolhas de ar presentes na suspensão. Em seguida, a suspensão foi submetida a uma extrusora com fieira de tubo em orifício (DO 3 mm; DI 1,2 mm), e imergida em um banho coagulante externo, conforme apresentado na Figura 14.

PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS FIBRAS OCAS

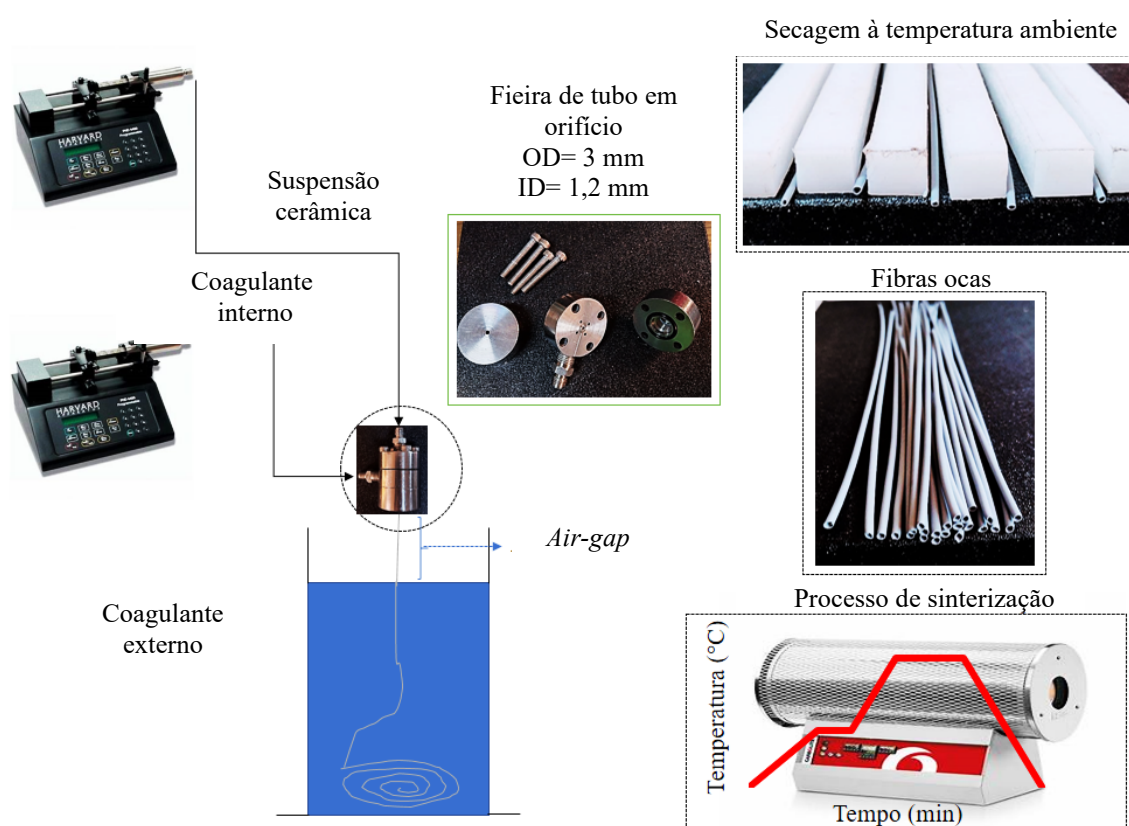


Figura 14 - Esquema da unidade experimental utilizada na fabricação das fibras ocas.

Na etapa de extrusão das fibras, as vazões da suspensão cerâmica e coagulante interno foram controladas utilizando bombas seringas individuais (Harvard Apparatus, modelo XHF), conectadas a controladores de vazão. Após a extrusão, as fibras ocas foram deixadas no banho coagulante externo durante 48 horas para garantir a completa inversão de fases. Em seguida, as

fibras foram cortadas manualmente até o comprimento requerido, lavadas para a retirada de todo solvente e colocadas em um suporte para a secagem à temperatura ambiente (28 ± 3 °C), conforme visualizado na Figura 11, durante aproximadamente 48 horas.

Para a etapa de sinterização das fibras, foi utilizado um forno tubular (Carbolite, modelo TZF 15) e, para todos os testes, a atmosfera de sinterização não foi controlada, tendo sido realizada em ar atmosférico. As fibras de espinélio produzidas a partir de dolomita e alumina estão apresentadas no fluxograma exposto na Figura 15. Nas fibras de espinélio, foi avaliada a influência de diferentes composições de dolomita e alumina no material precursor das fibras. As composições avaliadas foram: 25% de Al_2O_3 e 75% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Fibra D-75); 50% de Al_2O_3 e 50% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Fibra D-50); e 75% de Al_2O_3 e 25% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Fibra D-25). Todas estas fibras foram produzidas com um *air-gap* de 5 cm, com vazões de coagulante interno e suspensão cerâmica de 25 e 15 mL/min, respectivamente.

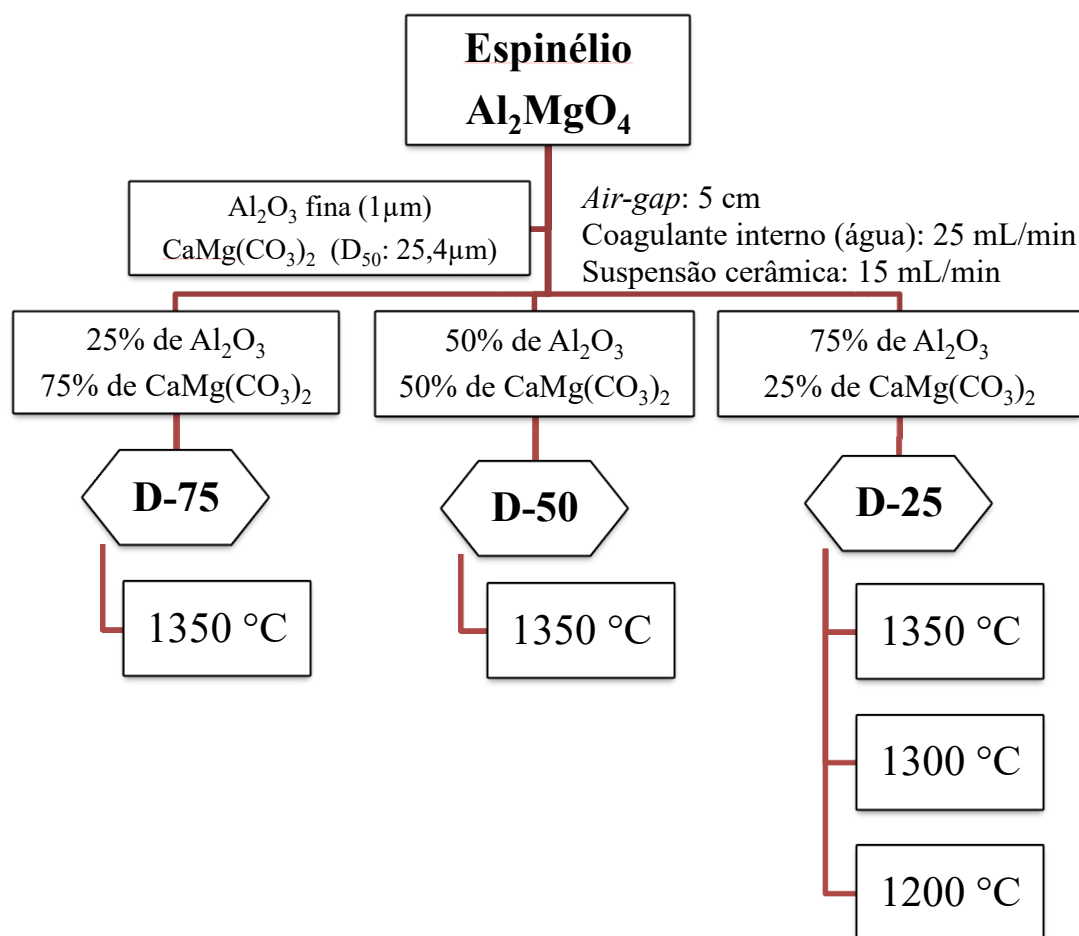


Figura 15 - Fluxograma com as fibras ocas de espinélio produzidas a partir de alumina e dolomita.

As fibras produzidas a partir de SiC e de Si estão especificadas no fluxograma visualizado na Figura 16. Foram produzidas fibras utilizando apenas Si e SiC na composição do material cerâmico, e foram nomeadas HF-Si e HF-SiC, respectivamente. Foi avaliada a presença de Si na composição do material cerâmico formado por SiC, nas seguintes composições: 10% de Si e 90% de SiC (HF-SiC90Si10); 20% de Si e 80% de SiC (HF-SiC80Si20); 30% de Si e 70% de SiC (HF-SiC70Si30); e 50% de Si e 50% de SiC (HF-SiC50Si50). Todas estas fibras foram produzidas com um *air-gap* de 5 cm, e vazões de coagulante interno e suspensão cerâmica de 25 e 15 mL/min, respectivamente. Além disso, todas as fibras foram avaliadas em temperaturas de sinterização partindo de 1100 até 1350 °C.

Na etapa de sinterização das fibras, foi utilizada a seguinte rampa para sinterização: entre a temperatura ambiente e 300°C, a taxa de 2°C/min; entre 300 e 600°C, a taxa de 1°C/min com manutenção de 60 minutos (para garantir a remoção do polímero); e de 600°C para a temperatura desejada com uma taxa de 10°C/min, na qual as fibras se mantiveram por 5 horas; e, por fim, as fibras diminuíram sua temperatura até a temperatura ambiente à taxa de 2 °C/min. Esta rampa de temperatura foi baseado nos estudos de (Kingsbury and Li, 2009).

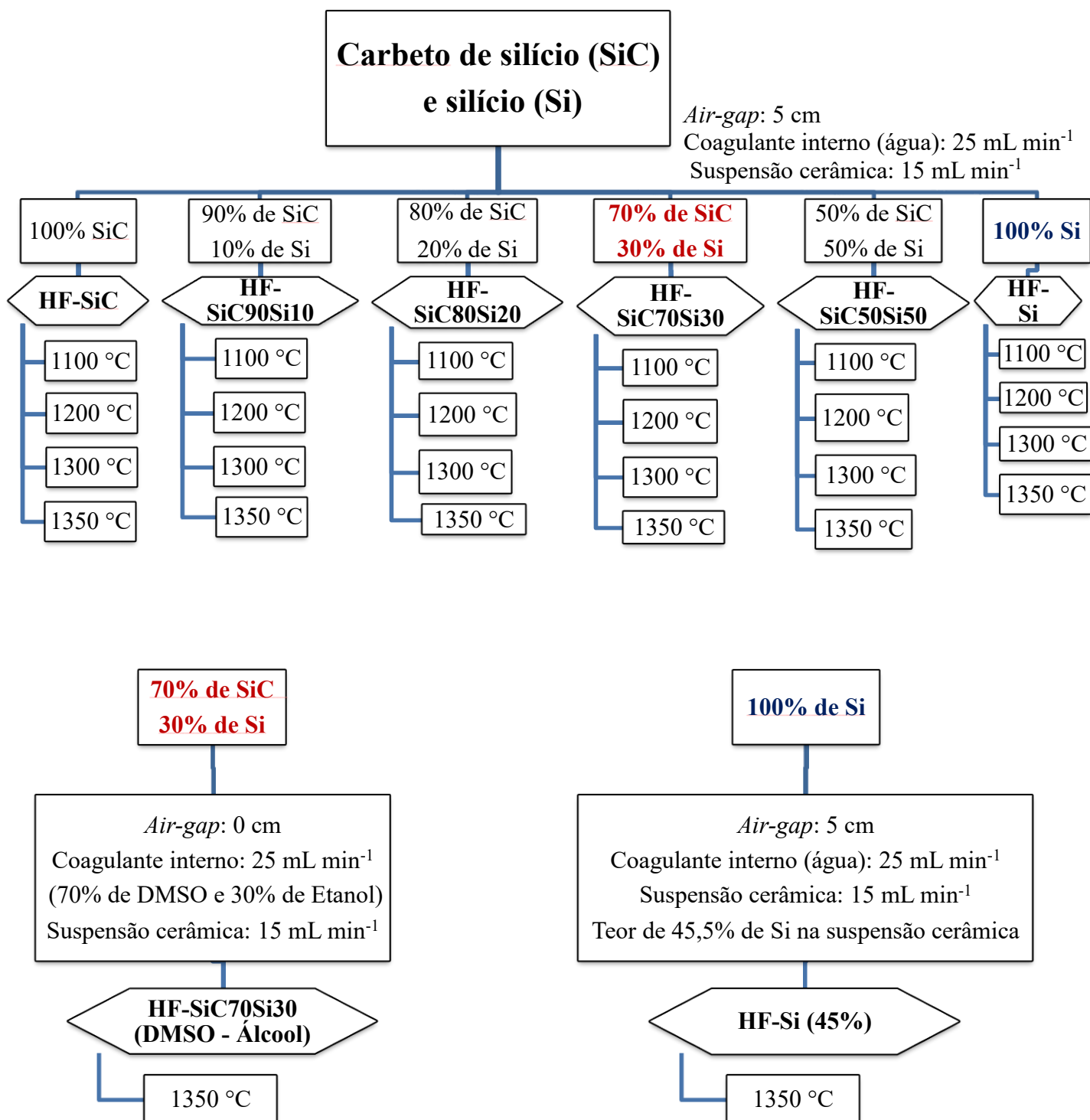


Figura 16 - Fluxograma com as fibras ocas produzidas a partir de carbeto de silício (SiC) e silício (Si).

3.3. Caracterizações dos materiais

A princípio, o material precursor de cada fibra foi caracterizado com as análises de Difração de Raio X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Essas análises foram desenvolvidas com a finalidade de estudar as mudanças relacionadas com a composição química, a decomposição e as mudanças de fases do material utilizado nas fibras. Na sequência, as membranas foram produzidas e caracterizadas quanto à estrutura, resistência mecânica, permeabilidade à água, distribuição de tamanho de poros, hidrofiliicidade, rugosidade; e por fim, a aplicação das membranas foi avaliada na separação de emulsões formadas por óleo e água.

3.3.1. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fibras foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss, modelo EVO MA 10. E a espectroscopia de dispersão de energia (EDS) Oxford, modelo 51- ADD0048, foi feita com a finalidade de determinar a microanálise das fibras ocas antes e após o processo de filtração. As amostras foram metalizadas em um metalizador LEICA EM SCD050, com uma corrente de 50 mA por um tempo de 120 segundos. Por meio das imagens obtidas com o MEV, juntamente com o auxílio do software ImageJ, foi possível avaliar as dimensões das fibras e das partículas dos materiais.

3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram usadas para avaliar a decomposição do material cerâmico nas diferentes composições avaliadas, utilizando uma termobalança (TA Instruments, Discovery TGA 5) em atmosfera com ar e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 30 a 950°C.

3.3.3. Espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX)

A composição química do material dolomita foi examinada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) Oxford, modelo 51-ADD0048, por (Bessa et al. 2017). A partir da composição verificada por Bessa et al. (2017), foi possível calcular as diferentes composições do material cerâmico de partida, utilizado na fabricação das fibra de espinélio, formado por dolomita e alumina. A composição calculada é visualizada na Tabela 1. As fases do material precursor das fibras produzidas foram sinterizadas e caracterizadas por difração de raio X (DRX) em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com um tubo de raios-X contendo ânodo de cobre, comprimento de onda Cu-K α , a uma taxa de varredura de 2°/min, 2 Θ variando de 10° a 80° com passo de 0,02°, tensão a 40 kV e corrente a 30 mA.

Tabela 1 - Composição em porcentagem mássica dos componentes presentes no material precursor das fibras D-75, D-50 e D-25.

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

3.3.4. Análise granulométrica

A distribuição de tamanho médio das partículas foi avaliada por meio do analisador de tamanho de partícula a laser Malvern Mastersizer 2000. Além disso, imagens das partículas dos materiais cerâmicos foram feitas por meio do MEV.

3.4. Caracterização das fibras

Os valores de resistência mecânica das fibras foram mensurados pelo teste de flexão de três pontos utilizando o equipamento Instron Model 9600 acoplado com uma célula de 5kN e usando fibras ocas com comprimento de 30 mm. A resistência mecânica (σ_F) de cada fibra oca foi calculada utilizando a Equação 3 (Li, 2007):

$$\sigma_F = \frac{8FLD}{\pi(D^4 - d^4)} \quad (3)$$

Em que o parâmetro F é a força medida na qual ocorre a fratura; o parâmetro L é o comprimento da fibra; D e d são os diâmetros externo e interno da fibra oca, respectivamente.

Um instrumento de medição de ângulo de contato óptico baseado em vídeo (Dataphysics, modelo SCA20) foi usado para avaliar o ângulo de contato das gotas de água na superfície da membrana. O porosímetro de intrusão de mercúrio (Quantachrome poremaster) foi usado para verificar a estrutura dos poros das fibras ocas preparadas em uma faixa de pressão entre 1,4 e 226,452 kPa. A rugosidade da superfície das fibras foi analisada por microscopia de força atômica (AFM, Shimatzu SPM 9600).

A resistência à corrosão química das membranas foi determinada pela perda da resistência mecânica após imersão em solução formada por 20% de H_2SO_4 (corrosão ácida) ou 1% de NaOH (corrosão básica) em água, em base volumétrica, à temperatura ambiente. Os valores da resistência mecânica foram mensurados após 24, 48, 72, 96 e 120 horas de contato com as soluções, e plotados graficamente conforme visualizado na Figura 53.

3.4.1. Permeabilidade à água e filtrações das emulsões de óleo em água

A permeabilidade à água das fibras produzidas e as filtrações realizadas neste estudo foram medidas à temperatura ambiente (28 ± 3 °C) e em modo de operação *cross-flow* por meio do filtro visualizado na Figura 17.

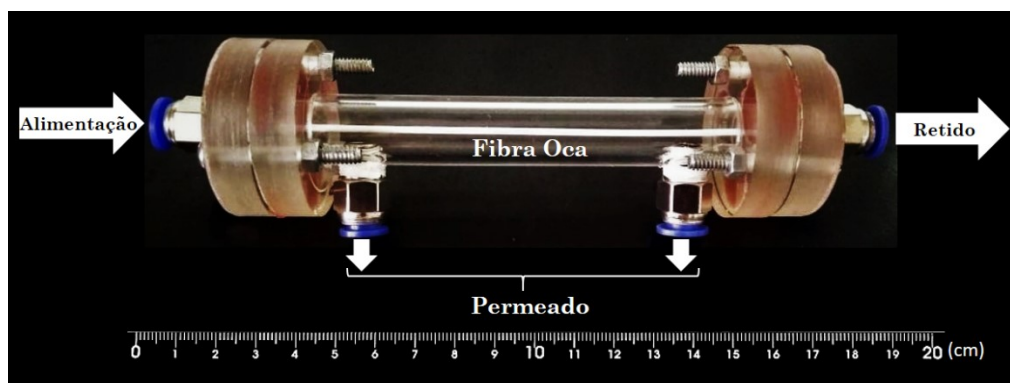


Figura 17 - Módulo de membrana para aplicação em processos de filtração.

As emulsões de óleo de soja e água foram preparadas pela dissolução do surfactante (Tween 80) em água deionizada a uma concentração de 0,5% em massa, seguido de agitação magnética durante 5 horas. Na sequência, foi adicionado o óleo de soja na concentração de 0,5% em massa, seguido de agitação magnética por 5 horas, conforme sugerido por Li et al. (2019). Já as emulsões de óleo diesel e água, foram produzidas com uma razão de volume de óleo/água de 1:100. Agitou-se durante 15 minutos, e, na sequência, o SDS foi adicionado ($0,2 \text{ mg mL}^{-1}$). A emulsão foi obtida após agitação de 1 hora, seguida da remoção do óleo flutuante, conforme sugerido por Liu et al. (2020).

As fibras ocas com área de filtração de $8,92 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ foram conectadas no módulo de filtração. As membranas foram primeiramente compactadas com fluxo de água durante 1 hora. As emulsões de óleo em água foram alimentadas à membrana a partir do interior da membrana (superfície interna) e o permeado foi coletado do lado externo das fibras, conforme esquematizado no filtro visualizado na Figura 17. As filtrações foram realizadas com a

alimentação à velocidade de $3,0 \cdot 10^{-2}$ m/s. Os dados de fluxo experimental foram registrados de acordo com o tempo de filtração e os modelos foram ajustados aos dados experimentais. O modelo de filtração proposto por Field et al. (1995), apresentado na Equação 4, foi ajustado aos dados de decaimento do fluxo experimental de acordo com o tempo. As equações diferenciais (Equação 4) foram resolvidas computacionalmente pelo método Runge-Kutta de quarta ordem. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) foram considerados para analisar os dados experimentais ajustados às equações propostas para cada mecanismo de incrustação.

$$\frac{dJ}{dt} = -k(J - J_{ss})J^{2-n} \quad (4)$$

Em que o parâmetro t é o tempo de filtração; k é uma constante empírica; J é o fluxo de permeado; J_{ss} é o fluxo no estado estacionário; e n representa o índice de ocorrência de incrustação ($n = 0$ para formação de torta; $n = 2$ para bloqueio completo dos poros; $n = 1$ para bloqueio parcial dos poros; e $n = 1,5$ para bloqueio interno dos poros).

As concentrações de óleo na alimentação e no permeado foram determinadas de acordo com o método espectrométrico apresentado por Li et al. (2019). As medidas de absorvância foram mensuradas em um comprimento de onda de 261 nm por meio de um espectrofotômetro de absorção de UV-Vis (Shimadzu UV-1228). A taxa de rejeição de óleo pela membrana foi calculada de acordo com a Equação 5.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) 100 \quad (5)$$

Em que R é a taxa de rejeição de óleo (%), e C_p e C_f as concentrações (mg/mL) no permeado e alimentado, respectivamente.

As coordenadas de cor nas amostras da alimentação e do permeado foram verificadas mensurando a luminosidade (L^*) e os parâmetros de cromaticidade (a^* e b^*) em um colorímetro (Konica Minolta Chroma Meter CR-5) no modo de transmitância. O aspecto visual da alimentação e do permeado das amostras foram verificados por fotografias microscópicas usando um microscópio biológico binóculo Nikon Eclipse E100 com óptica infinita CFi focal,

iluminação LED e lente acromática plana objetiva 100x (NA 1,25/ WD 0,14 mm) imersão e óleo retrátil. As análises foram realizadas em triplicada e os resultados foram expressos com média $\pm$ desvio padrão. As análises de turbidez foram feitas em um turbidímetro de bancada digital TB-2000.

3.5. Análises estatísticas

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

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Produção e caracterização de fibras ocas de espinélio (Al_2MgO_4)

Neste tópico, serão apresentadas as fibras de espinélio (Al_2MgO_4) produzidas a partir de diferentes composições dos materiais cerâmicos alumina (Al_2O_3) e dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, conforme citadas na Figura 15.

4.1.1. Morfologia das fibras ocas de espinélio e estrutura química

São visualizadas, na Figura 18, as imagens do MEV da seção transversal e superfície externa das fibras D-75, D-50 e D-25 produzidas a partir de dolomita e alumina, nas composições apresentadas na Figura 15 e sinterizadas a 1350 °C. É possível verificar, por meio da análise da Figura 18, que as fibras apresentaram morfologias diferentes. Isso ocorre devido à diferença de composição nos materiais precursores das fibras. Portanto, uma análise detalhada da composição química de cada material precursor destas fibras foi realizada por meio do DRX, em diferentes faixas de temperatura. Essa análise pode ser visualizada na Figura 19.

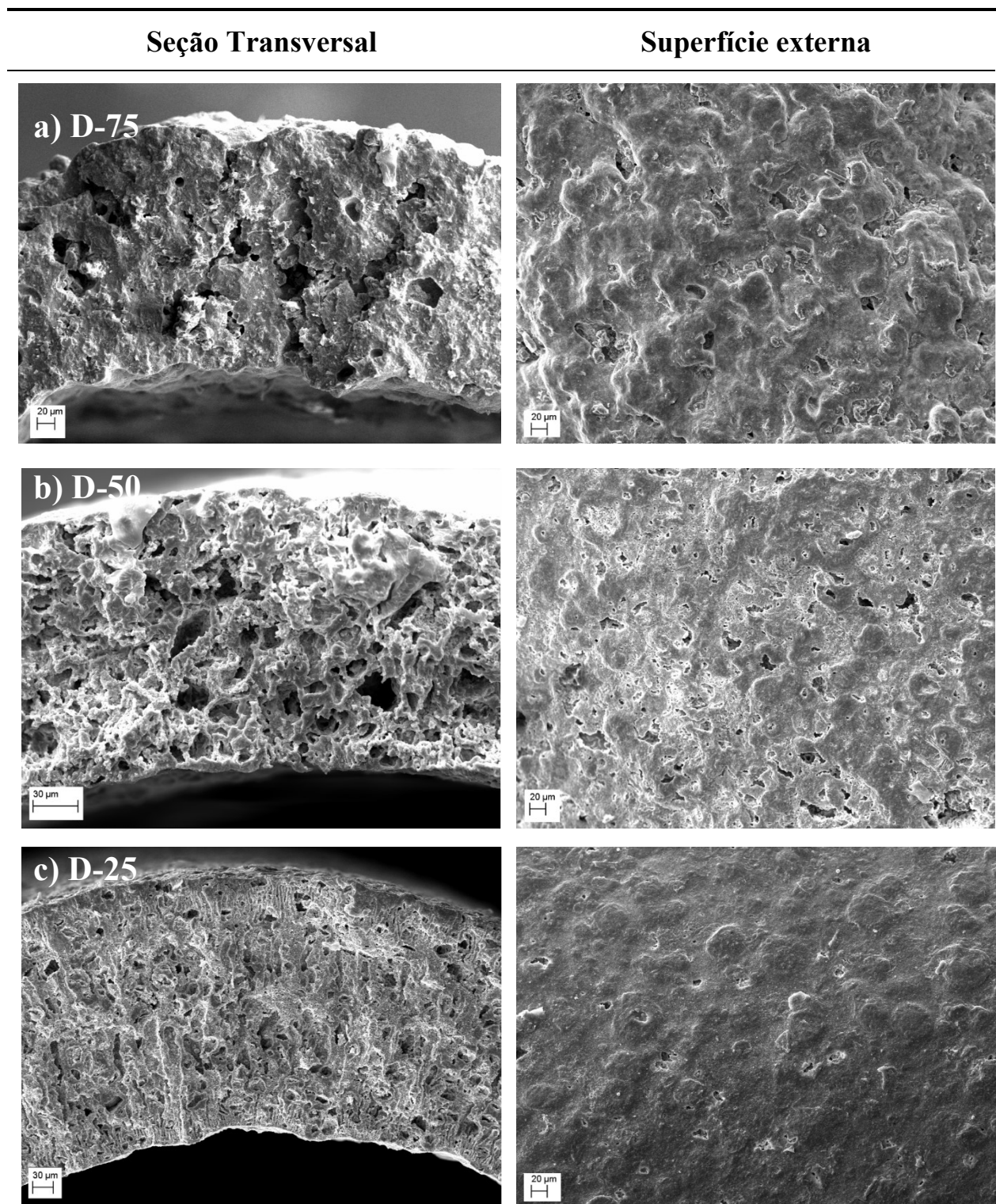
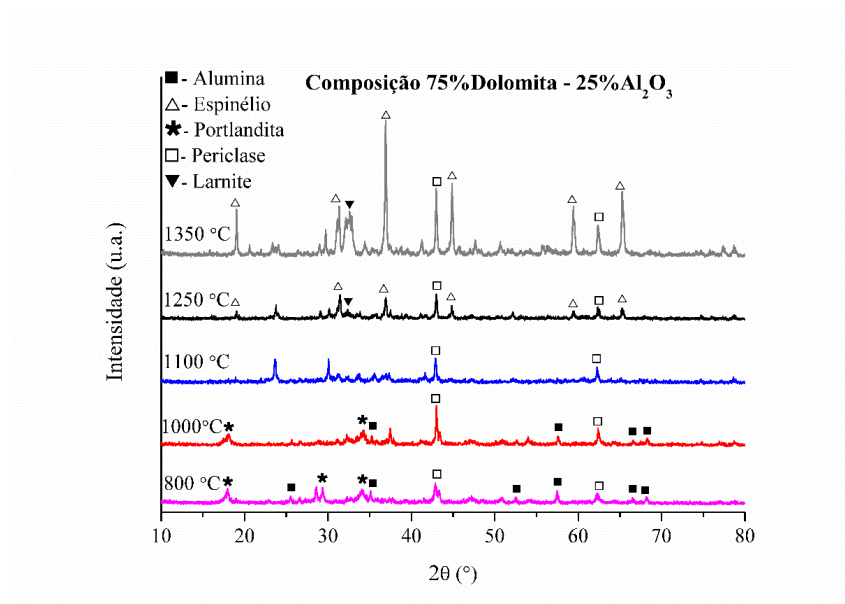


Figura 18 - Imagens do MEV da seção transversal e da superfície externa das fibras (a) D-75, (b) D-50 e (c) D-25, sinterizadas a 1350 °C.

(a) 75% Dolomita – 25% Al_2O_3



(b) 50% Dolomita – 50% Al_2O_3

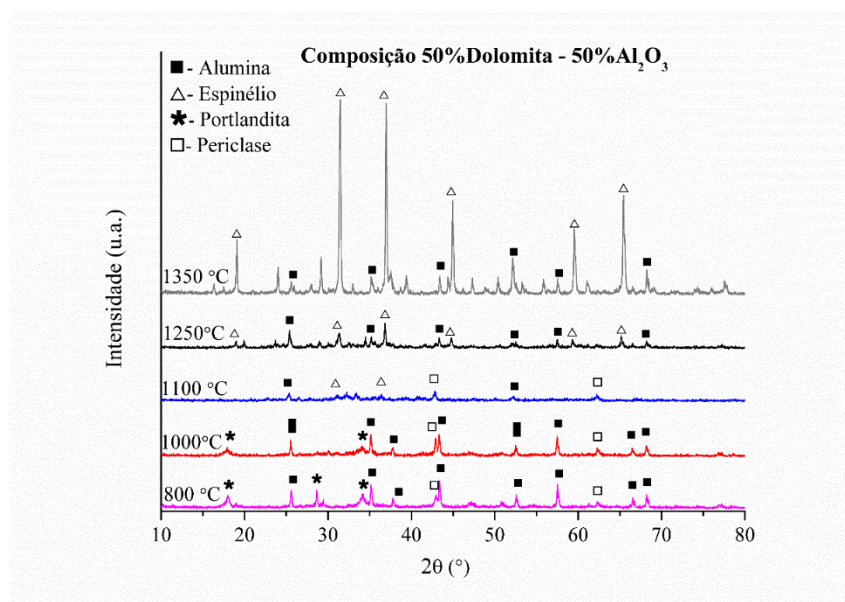


Figura 19 - Efeito da temperatura de sinterização no DRX dos materiais cerâmicos precursores a diferentes proporções mássicas de dolomita e alumina: (a) 75% de dolomita e 25% de alumina, (b) 50% de dolomita e 50% de alumina e (c) 25% de dolomita e 75%.

(c) 25% Dolomita – 75% Al_2O_3

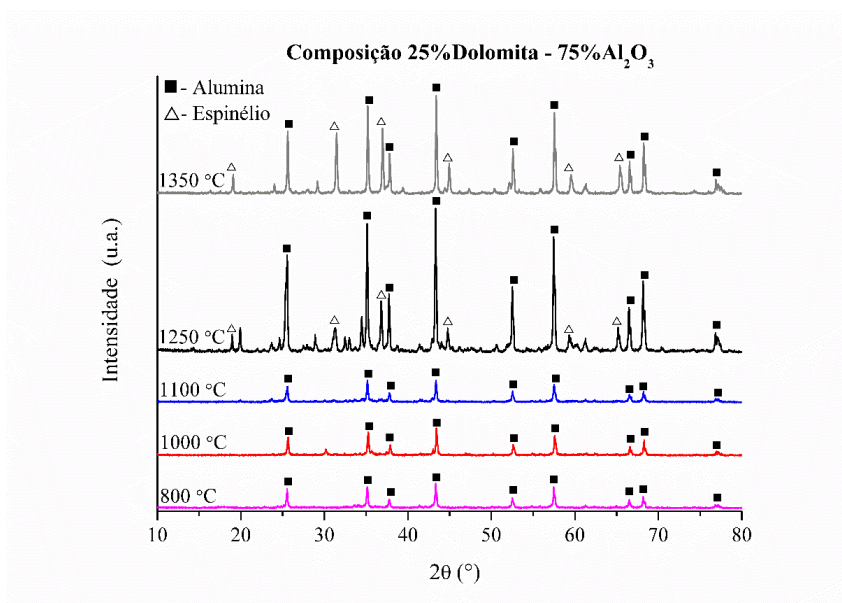


Figura 19 - Efeito da temperatura de sinterização no DRX dos materiais cerâmicos precursores a diferentes proporções mássicas de dolomita e alumina: (a) 75% de dolomita e 25% de alumina, (b) 50% de dolomita e 50% de alumina e (c) 25% de dolomita e 75% de alumina. (Continuação)

Ao analisar a Figura 19, foi possível observar que houve formação de espinélio após sinterização do material cerâmico em diferentes composições a 1350 °C. A formação de espinélio ocorre devido à Equação 2, quando dolomita e alumina são submetidas a altas temperaturas. Em geral, conforme visualizado na Figura 19, o espinélio foi formado quando as amostras foram submetidas a temperaturas de sinterização acima de 1100 °C. Sarkar and Sahoo (2014) avaliaram a síntese de espinélio por meio da reação entre dolomita e alumina em estado sólido, quando submetidas a altas temperaturas, e observaram que o espinélio foi formado em temperaturas próximas a 1200 °C, o que está de acordo com observado na Figura 19.

O DRX do precursor utilizado na fabricação da Fibra D-75 é visualizado na Figura 19 (a). Este precursor, formado por 75% de dolomita e 25% de alumina, quando sinterizado a

1350°C, apresentou, além dos picos referentes ao espinélio (MgAl_2O_4 , cúbico, PDF# 75-1797), picos também de periclase (MgO , cúbico, PDF# 43-1022) e larnite (Ca_2SiO_4 , monoclinico, PDF# 83-461). Conforme já mencionado, o espinélio é formado pela Equação 2, na qual ocorre reação entre a alumina e a periclase. Neste caso, a periclase é oriunda da decomposição da dolomita a altas temperaturas, que ocorre de acordo com Equação 1. A presença de periclase e ausência de alumina no espectro apresentado na Figura 19 (a) sinterizado a 1350 °C juntamente com a razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ de 0,59 (calculada a partir da Tabela 1) sugerem que, para esta composição, houve excesso de periclase e, por conseguinte, toda a alumina reagiu formando espinélio. A larnite, presente nesta composição, é um subproduto da decomposição da dolomita (Bessa et al., 2017; Trindade et al., 2009). Logo, foram detectadas as presenças de espinélio, de periclase e de larnite na composição da Fibra D-75, conforme visualizado na Figura 19 (a).

Os difratogramas visualizados nas Figuras 19 (b) e 19 (c) são referentes ao material precursor das Fibras D-50 e D-25, respectivamente. Nestes dois difratogramas, quando o material foi submetido a sinterização em 1350 °C, foram detectados apenas picos referentes à alumina e ao espinélio. No caso do difratograma com a composição de 50% de dolomita e 50% de alumina – Figura 19 (b) –, os picos referentes ao espinélio apresentaram maior intensidade do que os picos de alumina, quando comparados no difratograma com a composição de 25% de dolomita e 75% de alumina – Figura 19 (c). A razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ na composição 50% de dolomita e 50% de alumina foi de 1,76; já para a composição de 25% de dolomita e 75% de alumina, a razão foi de 5,28 (Calculadas a partir da Tabela 1). Dessa forma, ambas as razões molares indicam o excesso de Al_2O_3 , ou seja, ausência de periclase suficiente para reagir com toda Al_2O_3 e formar espinélio (Equação 2). Assim, percebe-se que, para a composição referente à 25% de dolomita e 75% de alumina, os picos mais intensificados de Al_2O_3 e menos intensos de espinélio ocorrem em decorrência da maior razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (5,28).

A composição formada por 50% de dolomita e 50% de alumina – Figura 19 (c) – apresentou razão molar mais próxima da razão molar estequiométrica necessária a formação de espinélio, uma vez que os picos de espinélio presentes nesta composição foram mais intensificados, na temperatura de 1350°C, quando comparadas as outras composições (Figura

19). Nesse sentido, é possível verificar que, a Fibra D-50 – Figura 18 (b) – sinterizada a 1350 °C e produzida a partir do material precursor formado por 50% de dolomita e 50% de Al_2O_3 , apresenta em sua composição Al_2O_3 e espinélio com picos de espinélio em maior intensidade. Em contrapartida, a Fibra D-25 – Fig. 18 (c) –, sinterizada a 1350 °C e produzida a partir do material precursor formado por 25% de dolomita e 75% de Al_2O_3 , apresenta em sua composição alumina e espinélio, e os picos referentes a Al_2O_3 apresentaram maior intensidade.

Ao analisar os difratogramas, por meio da visualização da Figura 19, verifica-se a presença de larnite (Ca_2SiO_4) apenas na composição formada por 75% de dolomita e 25% de alumina – Figura 19 (a) –, ou seja, a composição que apresenta maior teor de dolomita. Conforme mencionado, a larnite é um subproduto da decomposição da dolomita, e sua formação ocorre devido à reação entre CaO e SiO_2 (Bessa et al., 2017). Ao examinar a Tabela 1, verifica-se que a porcentagem de SiO_2 presente no material precursor da Fibra D-50 (50% de dolomite e 50% de alumina) e D-25 (25% de dolomite e 75% de alumina) é consideravelmente baixa, o que deve justificar a ausência da formação de larnite nestas composições.

Ao analisar o MEV da Fibra D-75 – Figura 18 (a) –, verifica-se uma estrutura mais densificada, quando comparada as estruturas visualizadas nas Fibras D-50 – Figura 18 (b) – e D-25 – Figura 18 (c). Han et al. (2018a); Kim et al. (2014) e Ganesh et al. (2005) relatam a densificação de estruturas formadas por espinélio quando, a estas, são utilizados aditivos compostos por óxido de cálcio (CaO). Estes compostos, formados por CaO , são relatados como aditivos que atuam limitando o crescimento dos grãos de espinélio durante a sua formação, promovendo, assim, o aumento da densidade de empacotamento dos grãos sinterizados. Diante do fato de que a larnite é formada a partir de CaO , e como sua presença foi verificada apenas no material precursor da Fibra D-75 sinterizada a 1350 °C, e, como também, Bessa et al. (2017) produziram fibras utilizando apenas dolomita em sua composição e não foi observada a presença de uma estrutura densificada quando estas fibras foram sinterizadas a altas temperaturas; pode-se concluir que a estrutura densificada verificada na Fibra D-75 é justificada pela densificação dos grãos de espinélio formados devido à presença de larnite na composição desta fibra sinterizada a 1350 °C.

No caso da Fibra D-50 – Figura 18 (b) – foi verificada uma estrutura altamente microporosa na seção transversal da fibra, enquanto na Fibra D-25 – Figura 18 (c) –, foi observada uma estrutura microporosa e filamentosa. Bessa et al. (2017) e Xie et al. (2016) explicam que estruturas porosas são verificadas quando ocorre a decomposição da dolomita por meio do aumento da temperatura devido à liberação do gás CO_2 (Equação 1). Liu et al. (2016), por exemplo, utilizaram dolomita como agente aditivo formador de poros na fabricação de membranas cerâmicas a base dos minerais anortita e cordierita (oriundos de cinzas voláteis de carvão obtidas de resíduos industriais). Além da decomposição da dolomita, Sarkar and Sahoo (2014) explicam que, durante a formação de espinélio (Equação 2), ocorre uma expansão volumétrica do material, o que também contribui para a formação de poros nas estruturas das fibras D-25 e D-50. Na Fibra D-50 – Figura 18 (b) – foi verificada uma estrutura com poros maiores, comparado com os poros formados na Fibra D-25 – Figura 18 (c). Esta diferença pode ser justificada devido a maior intensidade de picos referente ao espinélio, o que promove uma maior expansão volumétrica e, consequentemente, formação de poros maiores na Fibra D-50.

Na Fibra D-25 – Figura 18 (c) –, além dos microporos formados devido à decomposição da dolomita e à formação do espinélio, também foi verificada a formação de filamentos formados a partir das superfícies interna e externa da fibra. Estes filamentos podem ser observados com maior nitidez nas imagens do MEV da seção transversal da Fibra D-25 sinterizada a 1250 °C e 1300 °C, conforme visualizado na Figura 20.

A formação de filamentos em membranas cerâmicas produzidas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização ocorre durante a etapa de inversão de fases. Nesta etapa, as instabilidades interfaciais são reportadas como o principal fator responsável pela formação dos filamentos (Lee et al., 2016). De acordo com a hipótese de Rayleigh-Taylor, as instabilidades interfaciais ocorrem devido a diferentes densidades, viscosidades e composições nas interfaces entre a suspensão cerâmica e os fluidos coagulantes interno e externo. Estas instabilidades resultam na transferência de massa do solvente a partir da suspensão cerâmica para fluido coagulante (água), que resulta na precipitação do polímero (Lee et al., 2016). Na fibra D-25 (Figura 20), os filamentos foram formados tanto a partir da superfície interna, quanto a partir da superfície externa da fibra.

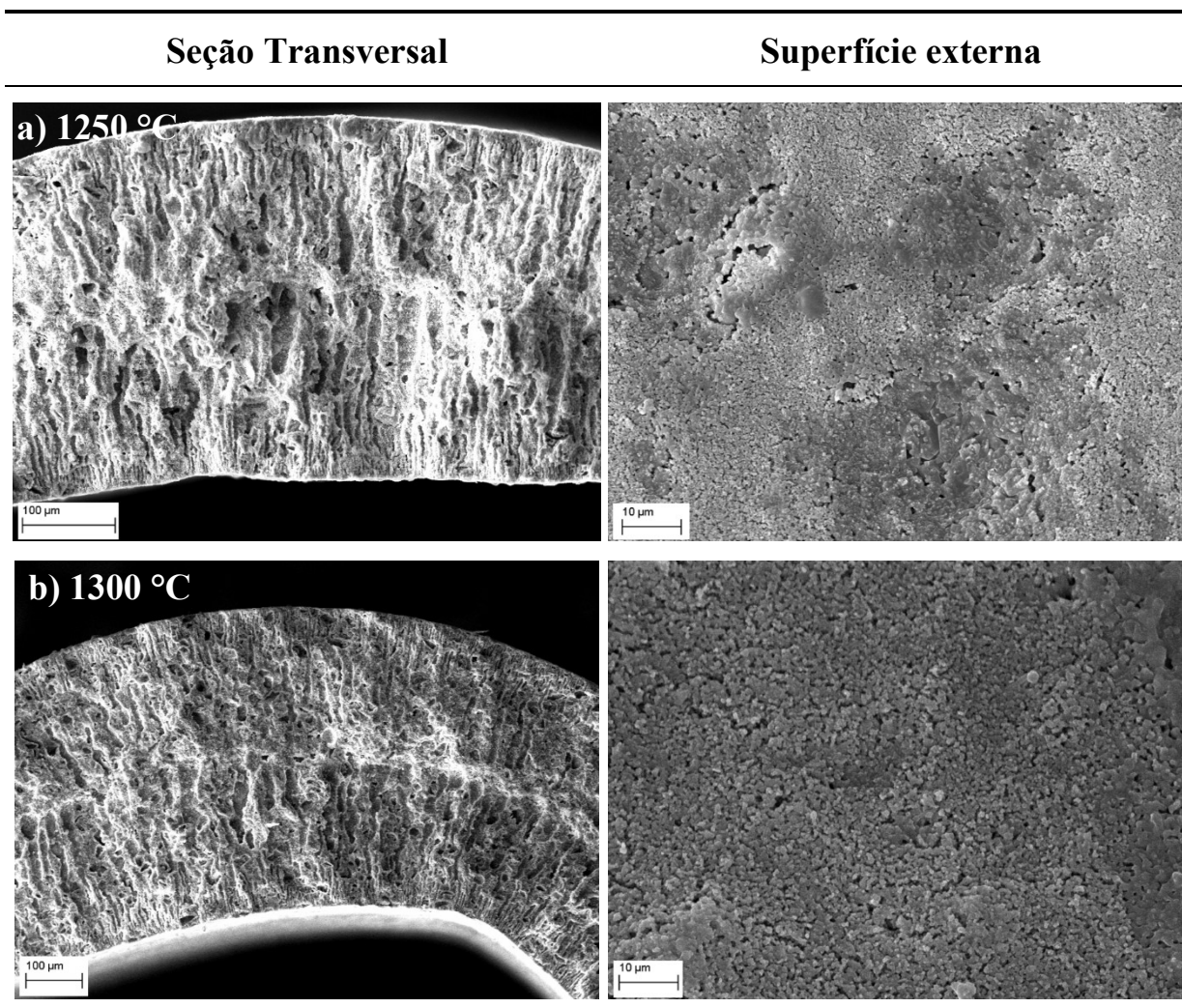


Figura 20 - Imagens do MEV da seção transversal e da superfície externa da Fibra D-25 sinterizada a (a) 1250 °C e (b) 1300 °C.

Neste caso, os altos valores de vazões utilizadas durante o processo de extrusão (15 e 25 mL min⁻¹, para suspensão e coagulante interno, respectivamente) e a baixa distância do *air-gap* (5 cm) não promoveram a formação de uma estrutura esponjosa na região da superfície externa da fibra. Wu et al. (2013) produziram membranas cerâmicas do tipo fibra oca com alumina e observaram uma camada densa esponjosa formada na superfície externa das membranas ocupando aproximadamente 30% da extensão da seção transversal das fibras quando a vazão de suspensão cerâmica e coagulante interno utilizadas foram 7 e 12 mL min⁻¹, respectivamente, e uma distância de *air-gap* no valor de 15 cm. Lee et al. (2015) explicam que a energia responsável pela vazão do coagulante externo (água) para a suspensão

cerâmica é dissipada durante a formação dos filamentos devido à gradientes de viscosidade entre a suspensão cerâmica e o coagulante externo, enquanto ocorre a inversão de fases. Dessa forma, a densidade de filamentos diminui na região central, comparada a regiões nas superfícies interna e externa da fibra, levando a formação de uma camada esponjosa na região mais interna da espessura da fibra. Durante o processo de inversão de fases, a viscosidade da suspensão cerâmica aumenta ainda mais à medida que ocorre a troca solvente/não-solvente e a formação dos filamentos na estrutura da membrana é limitada.

Na Fibra D-25, sinterizada a 1350 °C – Figura 18 (c) –, os filamentos formados durante o processo de inversão de fases se misturam aos poros formados devido a decomposição da dolomita e formação de espinélio. Esta observação pode ser feita comparando a estrutura na seção transversal da Fibra D-25 sinterizada a 1250 °C, visualizada na Figura 20 (a), com a estrutura sinterizada a 1350 °C, visualizada na Figura 18 (c). Tal observação pode ser comprovada por meio do difratograma visualizado na Figura 19 (c), em que os picos referentes ao espinélio no material precursor da Fibra D-25 são menos intensos a 1250°C quando comparados a sinterização em 1350 °C.

Na Figura 2, são visualizadas as imagens do MEV das fibras D-25, D-50 e D75 antes do processo de sinterização. Conforme mencionado, ocorre a presença de filamentos na Fibra D-25, porém, quando é aumentada a quantidade de dolomita no material precursor cerâmico, como são os casos das Fibra D-50 (50% de dolomita) e D-75 (75% de dolomita), houve inibição na formação de filamentos. Nas Fibras D-50 e D-75 – visualizadas nas Figuras 21 (c) e (d), respectivamente –, as partículas de dolomita foram cercadas pelo polímero coagulante, e, no processo de inversão de fases, as instabilidades interfaciais não resultaram na formação de filamentos devido a maior quantidade de partículas com maiores dimensões. Assim, embora a adição de dolomita na composição do material cerâmico precursor das fibras diminua o custo das fibras, a formação de uma distribuição de poros assimétrica produzida pela formação de filamentos é comprometida.

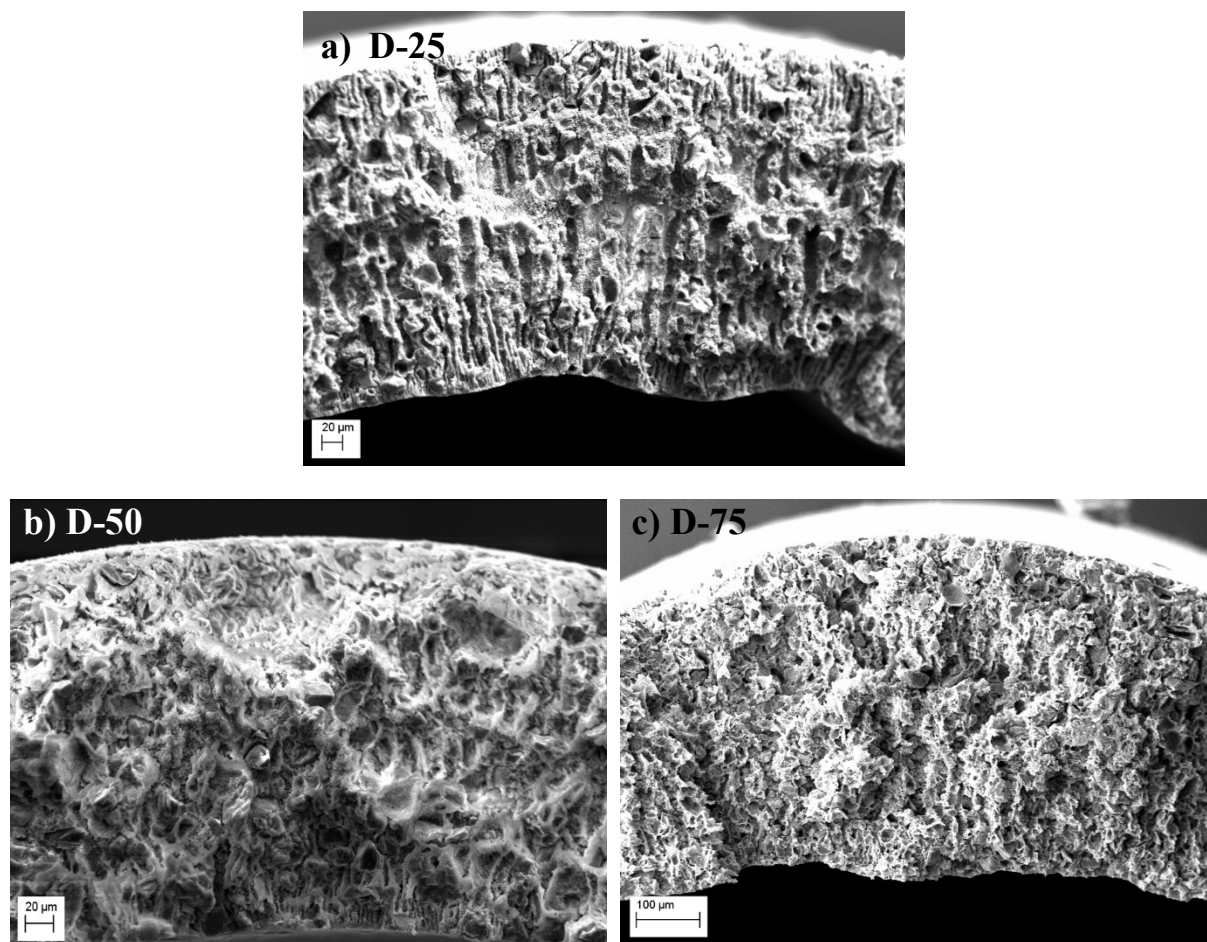


Figura 21 - Imagens do MEV da seção transversal das fibras (a) D-25, (b) D-50 e (c) D-75 antes do processo de sinterização.

4.1.2. Caracterizações adicionais das membranas do tipo fibra oca de espínlio

O fenômeno de expansão e contração volumétrica das fibras D-25, D-50 e D-75, resultante do processo de sinterização, foi evidenciado devido às variações que ocorrem no diâmetro externo das fibras. O diâmetro das fibras a cada temperatura de sinterização é visualizado na Figura 22. Ao analisar as diferentes fibras, foi possível verificar que a adição de dolomita causa decréscimo no diâmetro das fibras. A dolomita utilizada apresenta maior diâmetro de partícula que a alumina e, nesse caso, o aumento na quantidade de dolomita possivelmente resultaria no decréscimo da viscosidade da suspensão cerâmica. A suspensão

cerâmica com menor viscosidade geralmente resulta em fibras com menor diâmetro devido ao alongamento destas fibras durante o processo de extrusão. Bessa et al. (2017) reportaram previamente que uma das dificuldades no uso de dolomita com maior distribuição granulométrica de partículas está na obtenção de uma suspensão cerâmica com menor viscosidade.

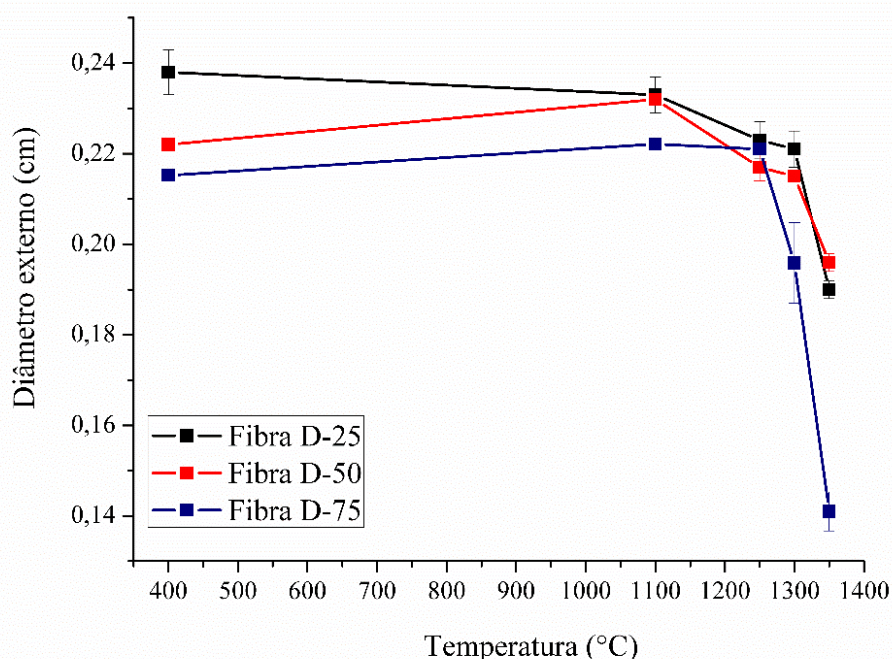


Figura 22 - Valores do diâmetro externo para as Fibras D-25, D-50 e D-75, quando submetidas as temperaturas: 400 °C, 1100 °C, 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C.

Ao visualizar a Figura 22, nota-se que é possível verificar efeitos tanto positivos, como negativos, relacionados com o diâmetro externo das fibras D-25, D-50 e D-75, para diferentes temperaturas de sinterização. O fenômeno de expansão pode estar associado tanto à decomposição de dolomita em calcita (CaCO_3), periclase (MgO) e dióxido de carbono (CO_2), conforme apresentado na Equação 1, a temperaturas em torno de 800 °C; como também à formação de espinélio a partir de 1100 °C (Xie et al., 2016; Sarkar and Sahoo, 2014). As

Fibras D-75 e D-50, com maior quantidade de dolomita em sua composição, apresentam um aumento no diâmetro quando sinterizadas acima de 1000 °C. O aumento mais pronunciado no diâmetro externo da Fibra D-50, comparado a fibra D-75, está provavelmente relacionado ao fato de que apenas a amostra com 50% de dolomita apresentou picos referentes ao espinélio, no diagrama do DRX, quando foi sinterizada a 1100 °C – Figura 19 (b). A Fibra D-25 não apresentou o fenômeno de expansão durante o processo de sinterização. Neste caso, a baixa proporção de dolomita na amostra não foi suficiente para que a expansão devido a liberação de gás (CO₂) e formação de espinélio fosse mais pronunciada do que o fenômeno de contração (coalescência das partículas) que ocorre durante o processo de sinterização.

O decréscimo no diâmetro externo, também observado ao analisar a Figura 22, ocorre provavelmente devido à densificação do material, e ao empacotamento dos grãos de espinélio em razão da formação de CaO (Ganesh et al., 2005). A Fibra D-75 apresentou uma contração mais pronunciada do que as Fibras D-50 e D25 quando sinterizadas a temperaturas superiores a 1250 °C, uma vez que a larnite, formada a partir de CaO, promoveu a densificação da estrutura, conforme previamente explicado – Figura 18 (a) e Figura 19 (a).

A estrutura de poros da fibra D-25 sinterizada a 1350°C foi investigada por porosimetria de intrusão de mercúrio, conforme apresentado na Figura 23. Observa-se que a distribuição do tamanho de poros na Fibra D-25 apresentou 4 picos principais. Os picos entre 0,16 e 1,06 µm correspondem ao tamanho dos poros da região com uma rede de poros mais empacotados na fibra (região esponjosa). O último pico, com tamanho de poro em torno de 5,29 µm, relaciona-se aos filamentos abertos. Estas estruturas (região esponjosa e filamentosa) foram visualizadas na imagem do MEV da fibra D-25 sinterizada a 1350 °C – Figura 18 (c). A faixa de tamanho dos poros da Fibra D-25 é similar a relatada por Gouveia Gil et al. (2015) para membranas assimétricas do tipo fibra oca de alumina. A porosidade da Fibra D-25 sinterizada a 1350 °C foi avaliada em 43% usando a técnica de intrusão de mercúrio. Gouveia Gil et al. (2015) reportaram que, para fibras ocas produzidas com alumina pura, foram verificadas porosidades de 64 e 54% quando estas foram sinterizadas a 1300 e 1400 °C, respectivamente. Portanto, a adição de 25% de dolomita na suspensão cerâmica resultou em maior densificação da estrutura dos poros se comparada às fibras de alumina reportadas na literatura.

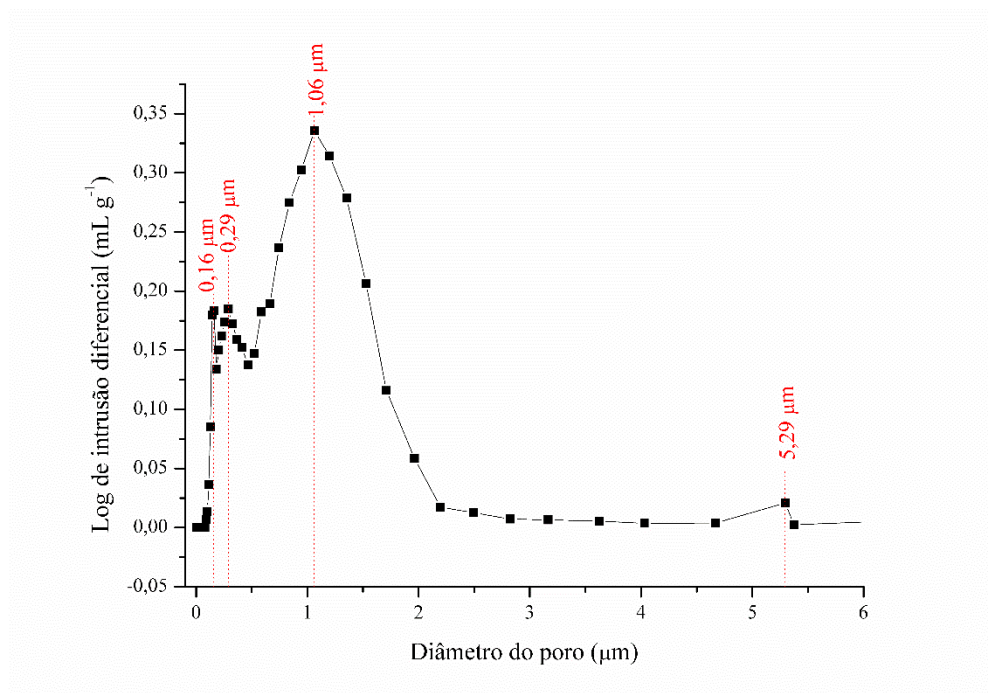


Figura 23 - Distribuição de tamanho de poros da fibra D-25 sinterizada a 1350°C.

Os valores de resistência mecânica de todas as membranas do tipo fibra oca de espinélio, produzidas e sinterizadas em diferentes temperaturas são visualizados na Figura 24. Foi verificado que a elevação da temperatura de sinterização promoveu aumento nos valores da resistência mecânica das fibras. Este comportamento é esperado durante a sinterização de materiais cerâmicos (Li, 2007). Comparando os valores de resistência mecânica das fibras D-75, D-50 e D-25, observa-se que as fibras produzidas com maior fração de dolomita apresentaram menor resistência mecânica quando foram sinterizadas em temperaturas de até 1300 °C, uma vez que as partículas de dolomita possuem um tamanho relativamente maior, o que reduz a densidade de embalagem do material. No entanto, a Fibra D-75, produzida com maior proporção de dolomita apresentou maior incremento no valor de resistência mecânica, quando sua temperatura de sinterização foi de 1300 °C para 1350 °C. Este aumento pronunciado na resistência mecânica da Fibra D-75 provavelmente ocorre devido à maior densificação desta fibra, conforme foi observado na Figura 18 (a).

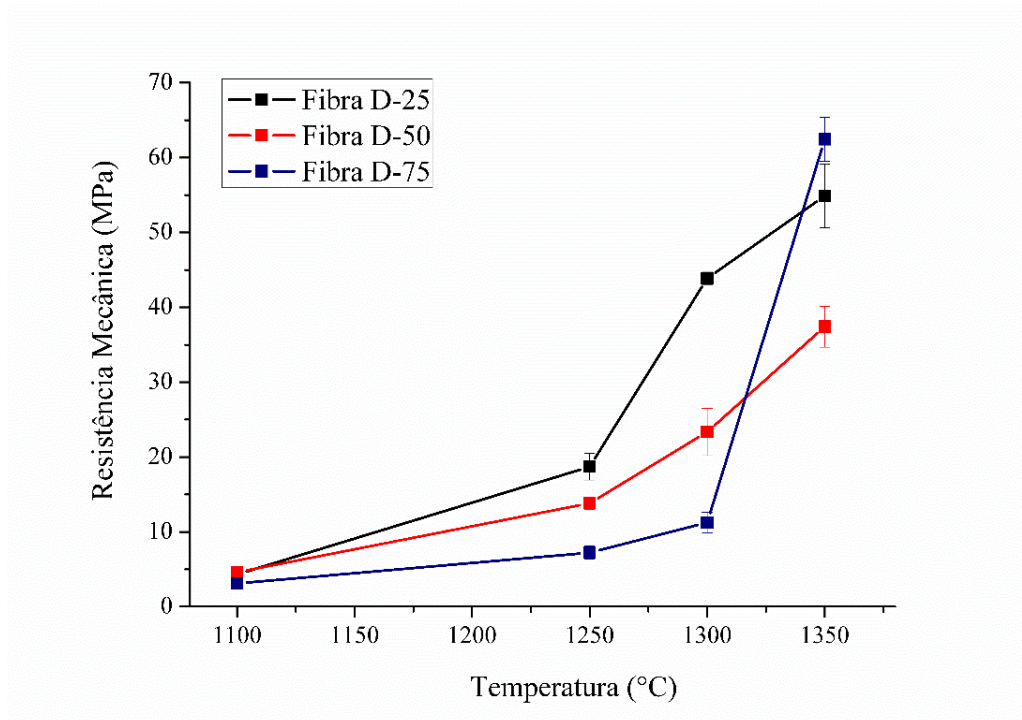


Figura 24 - Valores de resistência mecânica das fibras ocas de espinélio sinterizadas a diferentes temperaturas.

Quando a temperatura de sinterização foi aumentada para temperaturas superiores a 1300 °C, as membranas do tipo fibra oca apresentaram resistência mecânica inferior a 45 MPa, um valor comparável a membranas cerâmicas de base mineral. Aziz et al. (2018) produziram membranas cerâmicas do tipo fibra oca a partir de escória de alumínio (precursor de espinélio) com resistência mecânica de 17,6 MPa após sinterização a 1250 °C. Wang et al. (2015) produziram membranas cerâmicas planas a partir de uma mistura de bauxita e magnesita na relação estequiométrica de formação de espinélio e essas membranas apresentaram resistência mecânica de 35,6 MPa após sinterização a 1300 °C.

É apresentada, na Tabela 2, uma comparação entre os valores de resistência mecânica das fibras ocas sinterizadas a 1350 °C. Para esta comparação, a Fibra A-100 foi produzida por nossa equipe utilizando os mesmos parâmetros de fabricação das fibras de espinélio, porém, com material cerâmico formado apenas por alumina (Al_2O_3). Esta comparação é interessante, visto que as fibras de espinélio se originam de um material cerâmico formado pela presença

de dolomita em alumina. A imagem do MEV da estrutura da Fibra A-100 é visualizada na Figura 25.

Tabela 2 - Valores de resistência mecânica das fibras produzidas, sinterizadas a 1350°C.

Fibra oca	A-100	D-25	D-50	D-75
Resistência Mecânica (MPa)	36,84 ^a ± 1,36	54,88 ^b ± 4,25	37,94 ^a ± 2,73	62,45 ^c ± 2,92

a, b, c: mesma letra na mesma linha representa que as amostras são estatisticamente equivalentes de acordo com o teste de Tukey com $p \leq 0,05$.

A Fibra A-100, produzida a partir da Al_2O_3 , apresentou uma resistência mecânica de $36,84 \pm 1,36$ MPa quando sinterizada a 1350 °C. Este valor é próximo aos valores de resistência mecânica reportados por Lee et al. (2016) e Terra et al. (2016) para membranas do tipo fibra oca sinterizadas a 1350 °C. Após a sinterização das fibras de espinélio a 1350 °C, as fibras ocas D-25 e D-75 apresentaram valores de resistência mecânica superiores aos das fibras produzidas com alumina pura (A-100), enquanto as resistências das fibras A-100 e D-50 foram estatisticamente equivalentes a $p \leq 0,05$. O valor da resistência mecânica da Fibra D-75 foi consideravelmente maior (dobro) que a resistência da Fibra A-100. Além disso, a distribuição de poros na fibra D-75 não foi assimétrica, conforme verificado na fibra produzida com alumina pura. Por outro lado, a adição de 25% de dolomita no material cerâmico precursor, resultou em aumento considerável na resistência mecânica da membrana, mantendo, na fibra, a distribuição assimétrica de tamanho de poros – Figura 18 (c). A Fibra D-25 sinterizada a 1300 °C apresentou uma resistência de $43,88 \pm 0,83$ MPa e foi aumentado para $54,88 \pm 4,25$ MPa quando a temperatura de sinterização se elevou para 1350 °C. Ambas as resistências apresentaram valores superiores à resistência mecânica da Fibra A-100 sinterizada a 1350°C. Portanto, a adição de 25% de dolomita no material precursor de alumina é sugerida para reduzir os custos da membrana associados à temperatura de sinterização necessária para atingir resistência mecânica que permita sua

aplicação, além do baixo custo da dolomita pura, quando comparada a alumina utilizada neste estudo. Sugere-se, ainda, a adição de maiores quantidades de dolomita, como 75% em massa, para elevar a resistência mecânica da fibra, porém, neste caso, a formação de filamentos torna-se dificultada.

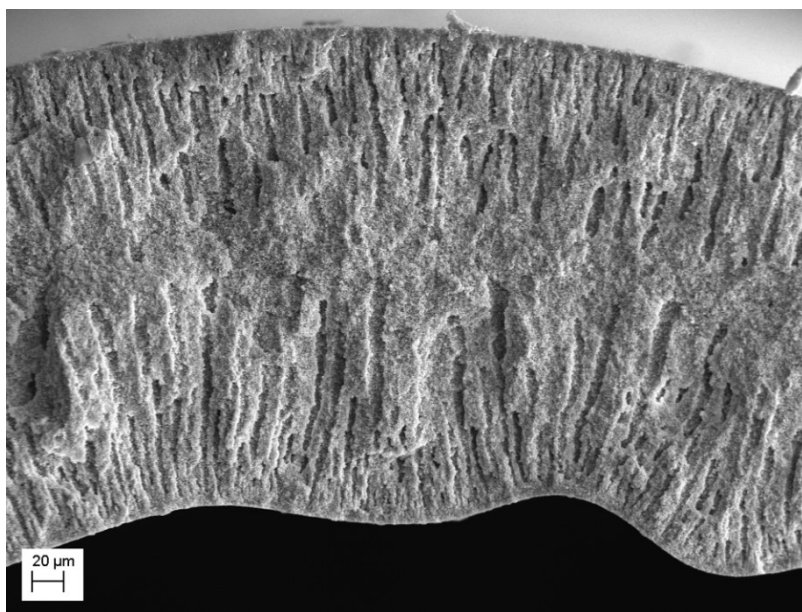
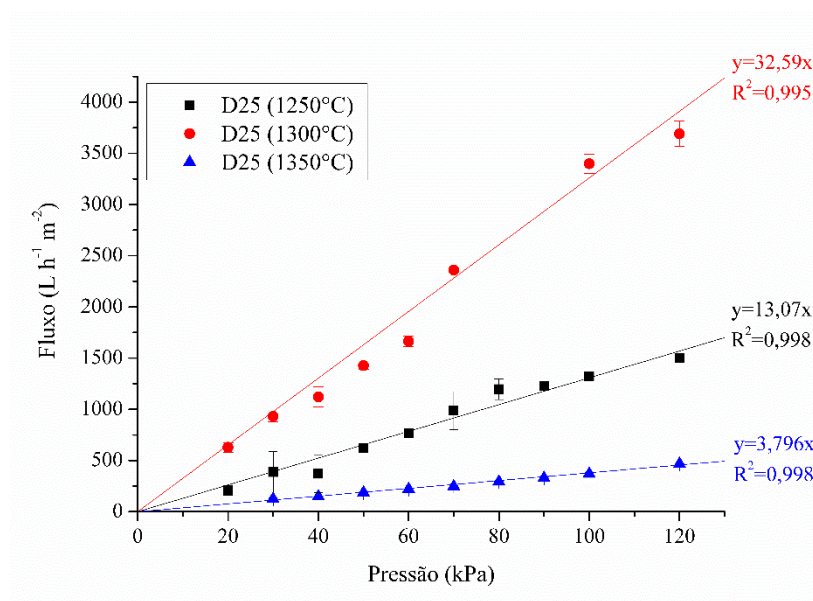


Figura 25 - Imagem do MEV da seção transversal da Fibra A-100 sem sinterização.

Os valores de permeabilidade a água da Fibra D-25 sinterizada a diferentes temperaturas são visualizados na Figura 26 (a). Além disso, a comparação entre os valores de permeabilidade a água das fibras de espinélio sinterizadas a 1300 °C está demonstrada na Figura 26 (b). O aumento da temperatura de sinterização de 1250 °C para 1300 °C – Figura 26 (a) –, promoveu um incremento de 3 vezes no valor da permeabilidade a água. Este aumento na permeabilidade está associado com o aumento da porosidade da fibra, que ocorre em decorrência da decomposição da dolomita e da formação de espinélio. No entanto, quando houve incremento na temperatura de 1300 para 1350 °C, ocorreu decréscimo de 10 vezes do valor da permeabilidade a água da fibra – Figura 26 (a). Este decréscimo na permeabilidade está correlacionado com a densificação da fibra, conforme foi apresentado na Figura 22, em que se observa o decréscimo no diâmetro externo das fibras.

(a) Permeabilidade a água para fibra D-25 a diferentes temperaturas



(b) Permeabilidade a água das fibras em diferentes composições a 1300 °C

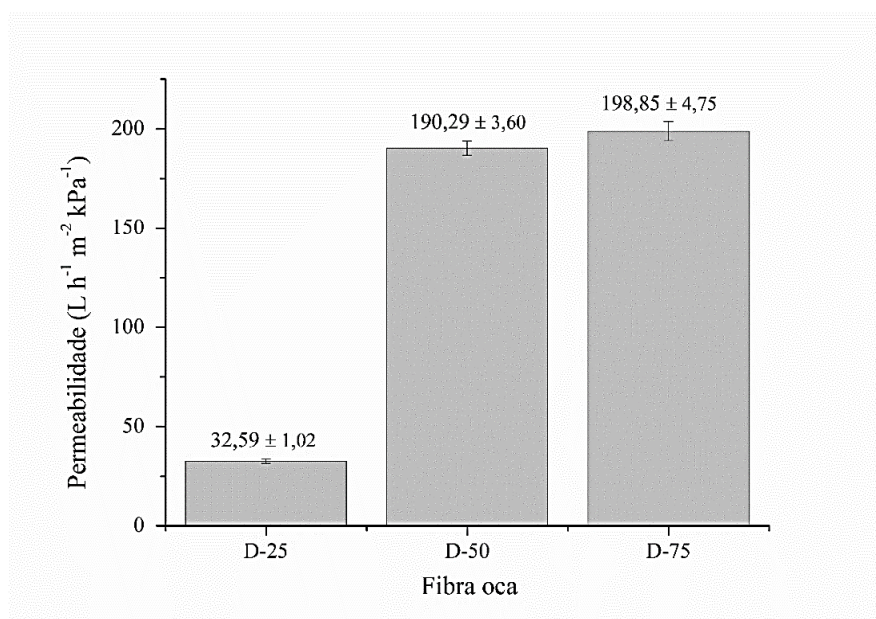


Figura 26 - (a) Dados de fluxo em função da pressão para a Fibra D-25 sinterizada a diferentes temperaturas; (b) Comparação dos valores de permeabilidade a água das fibras ocas produzidas e sinterizadas a 1300°C.

A Fibra D-25, sinterizada a 1250 °C, apresentou permeabilidade à água próxima a permeabilidade da Fibra A-100 ($15,17 \pm 0,58 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$), sinterizada a 1350 °C. Logo, o aumento de 25% de dolomita em alumina permitiu produzir uma fibra oca com permeabilidade semelhante a fibra oca de alumina pura (Fibra A-100), mas sinterizada a uma temperatura inferior. Além disso, a permeabilidade à água da Fibra D-25 é semelhante à permeabilidade da fibra produzida por Wang et al. (2019) a partir da alumina dopada com CuO. Kaur et al. (2016) reportaram valores de permeabilidade à água variando de 0,78 a 10,27 $\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para membranas de caulim preparadas com diferentes quantidades de carbonatos (agente formador de poros).

Comparando as fibras preparadas com diferentes proporções de dolomita e alumina, mas sinterizadas na mesma temperatura (1300 °C), conforme visualizado na Figura 26 (b), a fibra com maior quantidade de dolomita apresentou maior valor de permeabilidade à água. O maior tamanho das partículas do material dolomita provavelmente contribuiu para o aumento na permeabilidade à água. No entanto, as fibras ocas D-50 e D-75 tem valores de permeabilidade à água equivalentes estatisticamente a $p \leq 0,05$. Assim, o aumento na quantidade de dolomita de 50 para 75% não resultou em aumento significativo na permeabilidade da fibra uma vez que, o processo de sinterização da fibra com maior quantidade de dolomita resultou na maior densificação dos poros.

Bessa et al. (2017) relataram que os valores da permeabilidade à água das membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas com dolomita pura foi aproximadamente 10 vezes maior que os valores de permeabilidade à água das fibras ocas D-50 e D-75. Este maior valor foi atribuído a sua maior fragilidade, enquanto as fibras ocas que apresentaram espinélio em sua estrutura resultaram em valores de resistência mecânica e permeabilidade à água mais adequados.

4.1.3. Aplicação da fibra de espinélio na separação de óleo de soja em água

As membranas de espinélio produzidas neste estudo podem ser sugeridas para diferentes aplicações. Lee e Li (2017) sugeriram diferentes aplicações para membranas do tipo fibra oca assimétricas de alumina, como na microfiltração para tratamento de água, destilação por membranas, e, até mesmo, como coluna de absorção. A Tabela 3 apresenta algumas publicações recentes sobre propostas e aplicações de membranas cerâmicas do tipo fibra oca.

Tabela 3 - Aplicações de membranas cerâmicas do tipo fibra oca sugeridas pela literatura.

Referência	Descrição da membrana cerâmica	Aplicação sugerida
Abadikhah et al. (2018)	Fibra oca assimétrica de nitreto de silício	Microfiltração de água residual oleosa
Aziz et al. (2018)	Fibra oca produzidas a partir de resíduos de escória de alumínio	Pré-tratamento de água produzida com solução salina oleosa sintética
Hubadillah et al. (2017a)	Fibra oca de cerâmica verde derivada de cinzas de casca de arroz	Combinação separador-adsorvente para remoção de metais pesados
Hubadillah et al. (2017b)	Fibra oca produzida a partir de caolim	Separação de água residual oleosa
Hubadillah et al. (2018a)	Fibra oca obtida a partir de cinzas casca de arroz	Filtrações aquosas
Hubadillah et al. (2018b)	Fibra oca obtida a partir de sílica verde	Dessalinização de água do mar via destilação por membranas com contato direto
Hubadillah et al. (2019)	Fibra oca produzida com caolim	Remoção de arsênio a partir de solução aquosa via destilação por membranas com contato direto

Tabela 3 – Aplicações de membranas cerâmicas do tipo fibra oca sugeridas pela literatura. (Continuação)

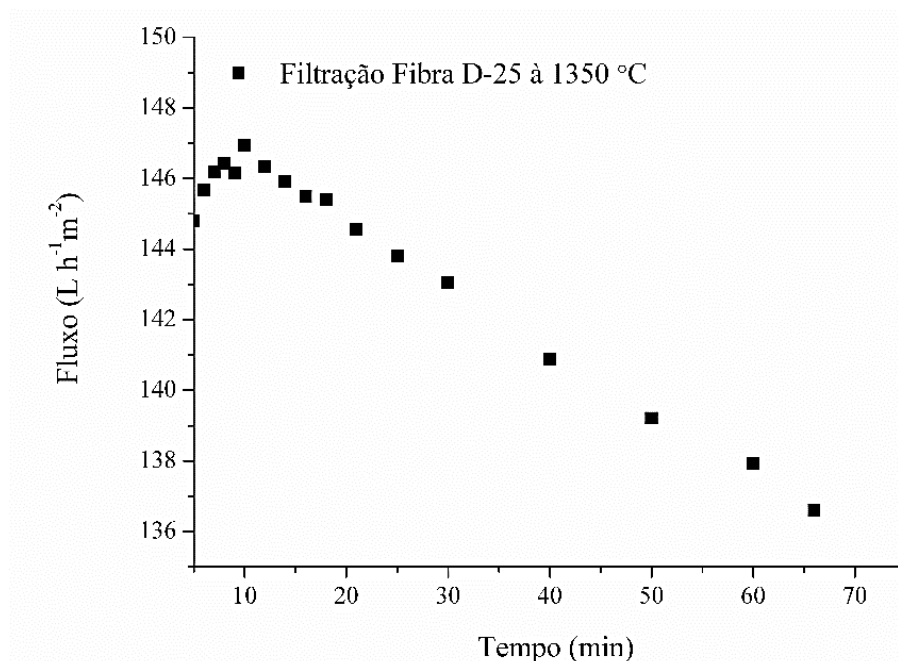
Referência	Descrição da membrana cerâmica	Aplicação sugerida
Liu et al. (2019)	Fibra oca composta formada por poliamida/cerâmica com camada intermediária de TiO_2	Desidratação de solução de isopropanol por pervaporação
Wang et al. (2019)	Fibra oca de Al_2O_3 - TiO_2 dopada com CuO	Avaliação do desempenho catalítico na degradação de rodamina B
Liu et al. (2018)	Membrana tubular de Al_2O_3 incorporada com nanopartícula hidrofílica de sílica	Separação de emulsão de ciclohexano em água
Zhu et al. (2016)	Fibra oca composta formada por mulita e titânio	Separação de emulsão de óleo de soja em água
Jamalludin et al. (2018)	Fibra oca produzida a partir do resíduo do bagaço da cana de açúcar	Separador-absorvente de misturas de óleo híbrido

Fibras ocas de alumina com características similares à Fibra A-100 foram previamente aplicadas por nosso grupo de pesquisa como substrato cerâmico para fabricação de membranas compostas e aplicação na separação de hidrogênio (Terra et al., 2018) e para purificação de extratos de frutas (Terra et al., 2016). A Fibra D-25, sinterizada a 1300 °C, pode ser sugerida para as mesmas aplicações, uma vez que apresentou características similares a Fibra A-100, sinterizada a 1350 °C. A principal vantagem de aplicar a Fibra D-25 ao invés da fibra produzida com alumina pura é a possibilidade de usar um material com menor custo, juntamente com um decréscimo na temperatura de sinterização (redução de 1350 °C para 1300 °C). A Fibra D-25, sinterizada a 1350 °C, apresenta menor permeabilidade à água e pode ser sugerida para aplicações que requerem maior seletividade. As fibras com maior quantidade de dolomita (Fibras D-50 e D-75) podem ser também sugeridas para diferentes aplicações. As fibras D-50 e D-75, sinterizadas a 1300 °C, apresentaram baixa resistência mecânica e,

consequentemente, a aplicação destas fibras pode ser comprometida em filtrações que envolvam alta pressão. Além disso, devido aos maiores valores de permeabilidade à água, as fibras ocas D-50 e D-75, sinterizadas a 1300 °C, foram sugeridas para o pré-tratamento de fluidos líquidos com alto conteúdo sólido. As fibras ocas D-50 e D-75, sinterizadas a 1350 °C, apresentaram valores de resistência mecânica adequados, porém, a obtenção da permeabilidade à água destas fibras não foi possível nesta temperatura de sinterização. No caso da Fibra D-50, o fluxo de água foi muito alto e não era alterado com o aumento da pressão, devido à fibra ser muito porosa. Por outro lado, na Fibra D-75 não foi verificado fluxo contínuo de água devido a sua estrutura densificada. Estas fibras podem ser sugeridas para serem utilizadas como substrato para deposição de camadas seletivas que permitam sua aplicação em processos de separação de gases. Contudo, a rugosidade na superfície destas fibras pode ser um problema a ser enfrentado durante a deposição de camadas metálicas e, neste caso, camadas intermediárias são recomendadas.

Neste trabalho, a Fibra D-25, sinterizada a 1350 °C, foi avaliada para a separação de emulsões de óleo de soja em água. Esta fibra foi selecionada por apresentar resistência mecânica e permeabilidade adequadas. Na verdade, a resistência mecânica da Fibra D-75 foi maior que a da Fibra D-25, mas a Fibra D-75 não permitiu fluxo de água. O fluxo obtido com a filtração realizada pela fibra D-25 é visualizado na Figura 27 (a). A filtração da emulsão de óleo em água (realizada a uma pressão transmembranar de 0,1 MPa e até a obtenção de um fator de concentração de 1,5) resultou em fluxos inicial e final de 147,3 e 136,6 L h⁻¹ m⁻², respectivamente. Estes fluxos de permeado são, no mínimo, 2,7 vezes menores que o fluxo de permeado da água pura na mesma pressão transmembranar – Figura 26 (a). A redução deste fluxo pode surgir a partir da retenção da membrana durante a filtração da emulsão. Depois de 66 minutos de filtração, a taxa de rejeição de óleo foi de 94,5%. Este resultado é similar a valores de rejeição de óleo reportados na literatura por outras membranas cerâmicas (Aziz et al., 2018; Li et al., 2019; Zhu et al., 2016).

(a) Fluxo da emulsão de óleo de soja e água na fibra D-25



(b) Aspecto visual de alimentado e permeado

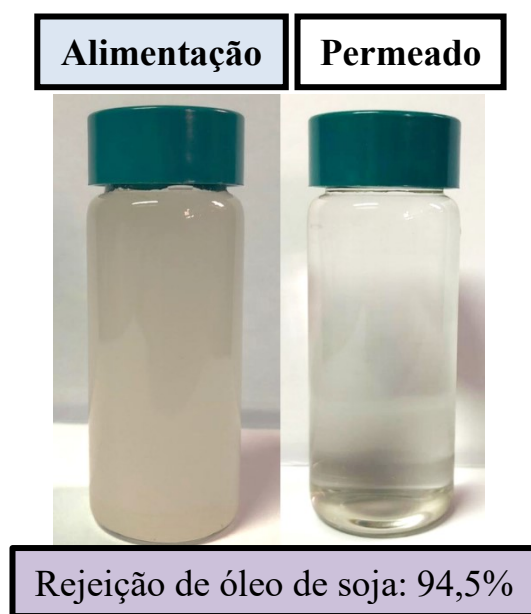


Figura 27 - Dados de (a) fluxo da emulsão de óleo de soja e água em função do tempo e (b) aspecto visual da emulsão na alimentação e no permeado para a filtração realizada com a Fibra D-25 sinterizada a 1350°C.

O aspecto visual da emulsão na alimentação e no permeado da filtração, na qual foi observada uma nítida clarificação da emulsão, é visualizado na Figura 27 (b). Na Tabela 4, são apresentados os valores de turbidez e as coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) da emulsão oleosa antes e após a filtração. Os valores de turbidez reduziram significativamente de 983 para 0,12 NTU após a filtração da emulsão oleosa.

De acordo com o padrão de escala L^* , a^* e b^* , a escala L^* varia de 0 a 100 e expressa a luminosidade da amostra, enquanto a^* e b^* indicam eixos de cor perpendiculares que variam de -60 a +60, sendo que a^* indica cores entre verde e vermelho e b^* indica as cores entre azul e amarelo (Melgosa et al., 2015). De acordo com os valores L^* apresentados na Tabela 4, o permeado é mais claro que a corrente de alimentação, que se apresentava opaca e esbranquiçada. E os valores de a^* e b^* do permeado foram mais próximos de zero que os valores da emulsão oleosa na alimentação.

Tabela 4 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) da emulsão de óleo em água antes e após a Filtração Fibra D-25.

Amostra	Turbidez	Cor		
		L^*	a^*	b^*
Alimentação	983	$71,14 \pm 0,55$	$0,57 \pm 0,00$	$3,35 \pm 0,00$
Permeado	0,12	$98,91 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,00$	$0,34 \pm 0,00$

4.2. Fabricação de fibras ocas utilizando carbeto de silício (SiC) e de silício (Si)

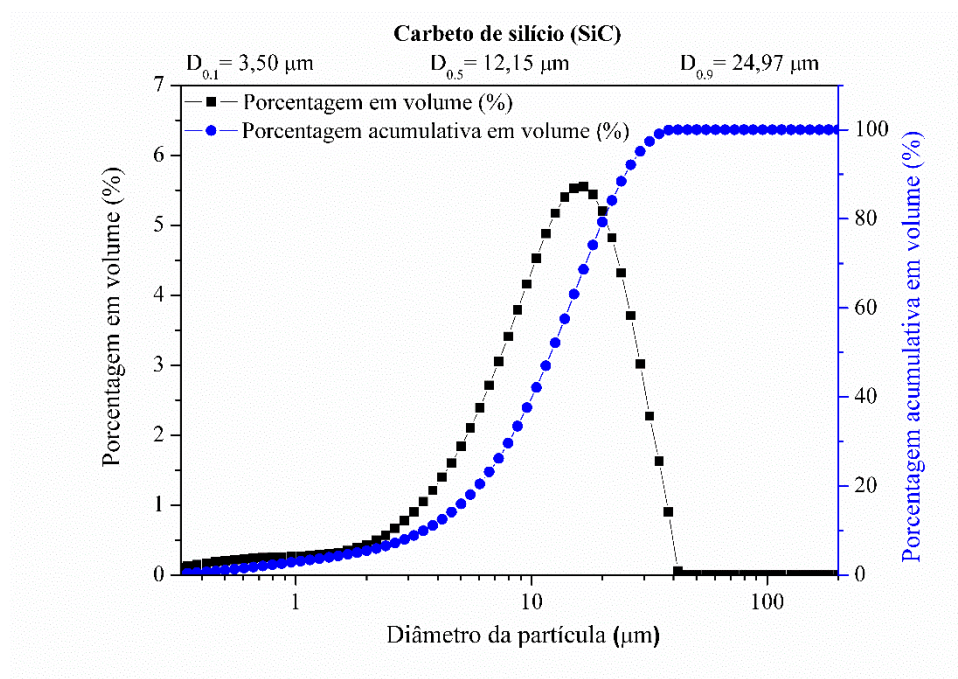
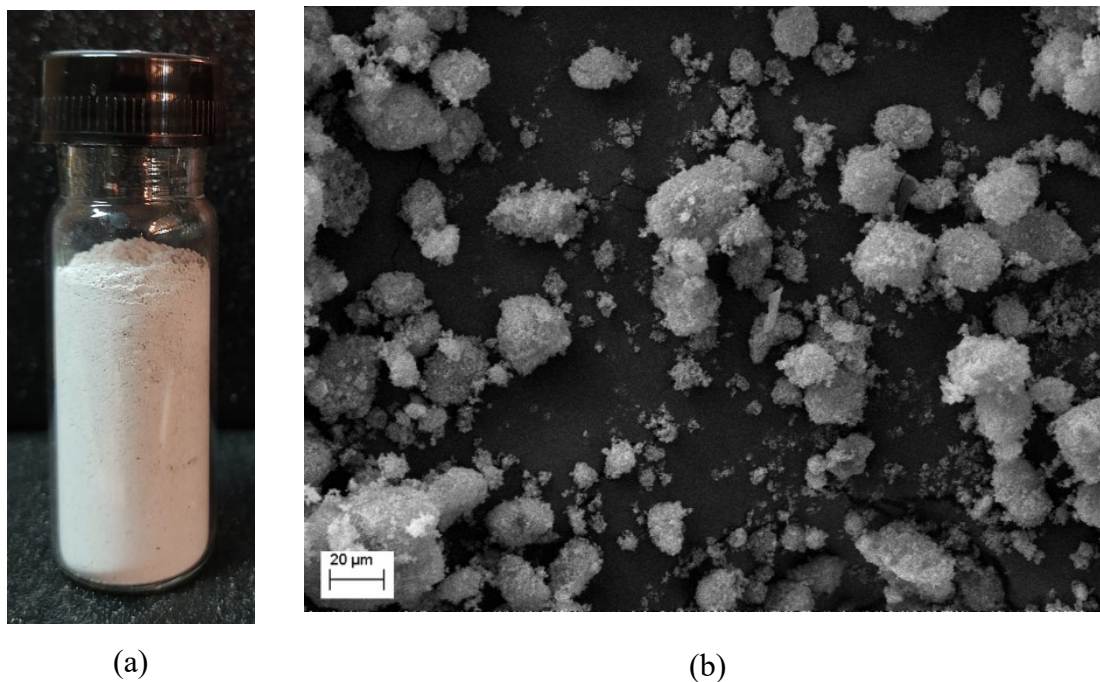
Neste tópico, serão apresentados os resultados referentes à caracterização dos materiais cerâmicos a base de carbeto de silício (SiC) e de silício (Si); à fabricação e caracterização das fibras ocas utilizando estes materiais; e à aplicação na separação de emulsões de óleo em água.

4.2.1. Caracterizações do material SiC e Si

O material cerâmico SiC e o Si foi caracterizado quanto à estrutura, à distribuição de tamanho de partícula e à análise de densidade aparente. Nas Figuras 28 e 29, estão apresentadas as fotos do aspecto visual, imagem de MEV e gráfico com distribuição granulométrica do SiC e Si, respectivamente.

O SiC apresenta aspecto acinzentado claro – Figura 28 (a) –, com formato arredondado bem definido, conforme apresentado na imagem de MEV visualizada na Figura 28 (b). De acordo com a análise de distribuição de tamanho de partículas, as partículas de SiC apresentaram D_{50} de 12,15 μm com faixa de 3,50-24,97 μm (D_{10} - D_{90}) e média ponderada de superfície ($D_{[3,2]}$) de 5,75 μm . Já o Si, com aspecto acinzentado escuro – Figura 29 (a) –, apresentou partículas mais aglomeradas, conforme apresentado na imagem do MEV visualizada na Figura 29 (b). As partículas de Si apresentaram D_{50} de 6,17 μm com uma faixa de 2,18-15,93 μm (D_{10} - D_{90}) e média ponderada de superfície ($D_{[3,2]}$) de 4,12 μm . Logo, o material SiC apresentou tamanhos de partículas maiores que o material Si, embora ambos apresentassem valores médios ponderados de superfície ($D_{[3,2]}$) praticamente similares. A densidade aparente também foi mensurada para os materiais SiC e Si. O Si apresentou densidade aparente de $0,90 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, enquanto a densidade aparente do SiC foi $0,57 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. É possível verificar que o material de Si apresentou maior densidade aparente que o SiC. Estas características do material cerâmico são fatores importantes para o entendimento da morfologia e caracterizações obtidas nas membranas cerâmicas.

Material cerâmico carбето de silício



(c)

Figura 28 - Aspecto visual (a), imagens do MEV (b) e distribuição de tamanho de partículas (c) do material carбето de silício (SiC).

Material cerâmico Silício

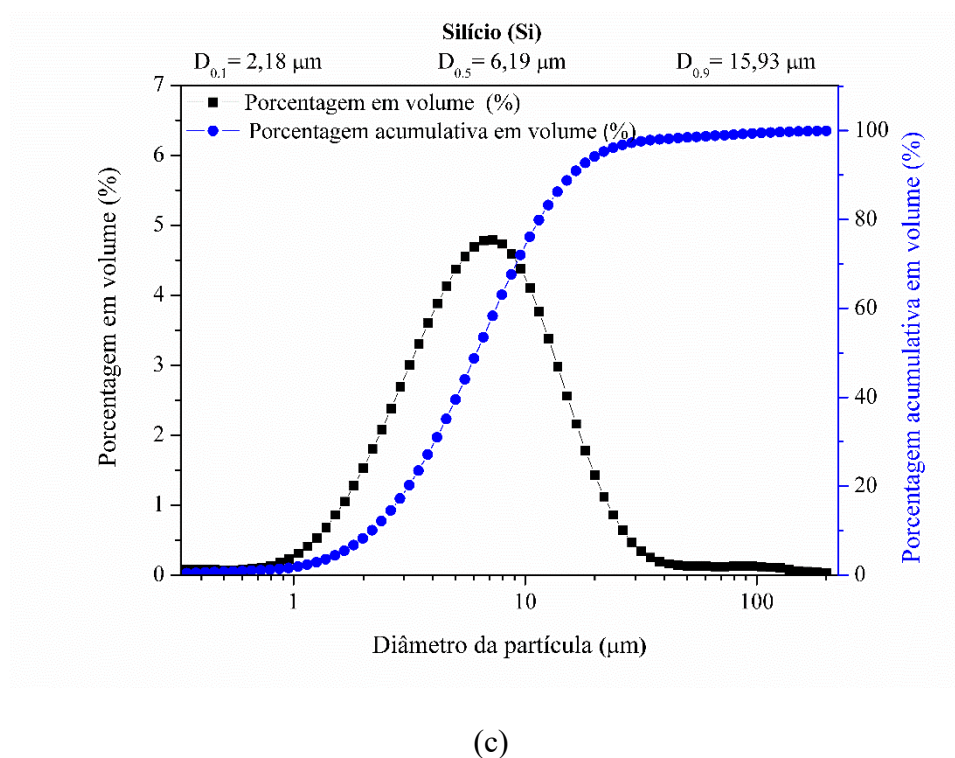
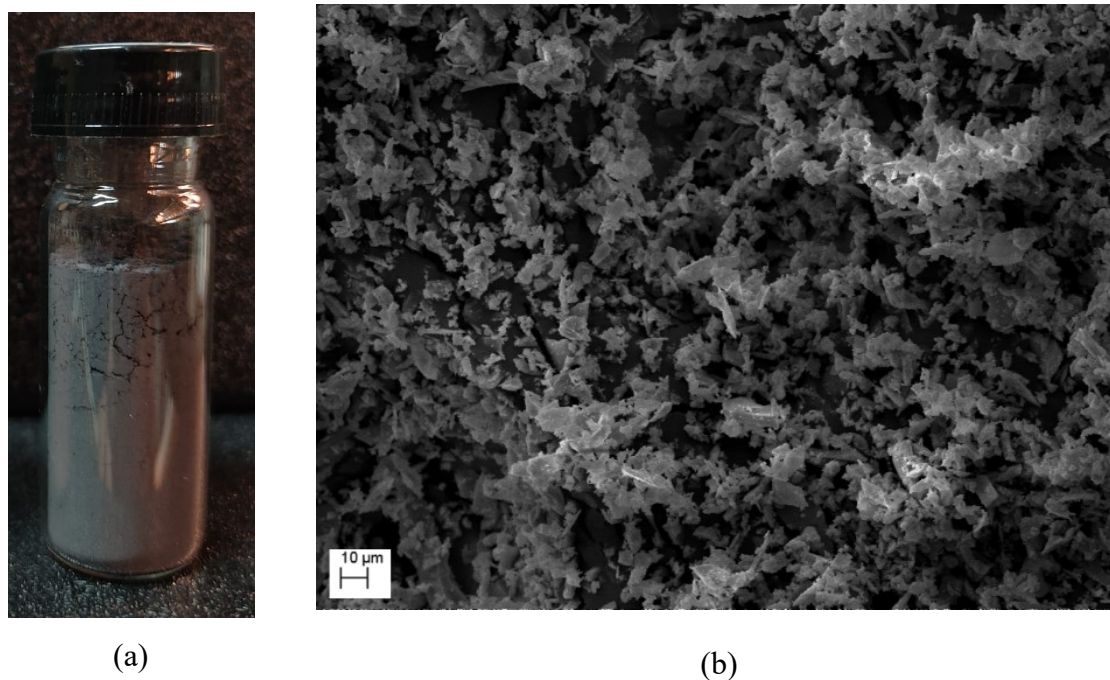
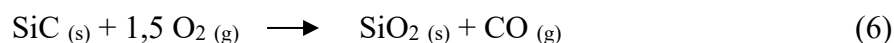


Figura 29 - Aspecto visual (a), imagens do MEV (b) e distribuição de tamanho de partículas (c) do material silício (Si).

As análises cristalográficas do material Si e SiC, sinterizados a diferentes temperaturas, foram realizadas. A oxidação de SiC em atmosfera com ar está descrita de acordo com as Equações 6 e 7 (Bukhari et al., 2018; Chen et al., 2021). A oxidação pode ser passiva ou ativa e ocorre a temperaturas superiores a 900 °C. A oxidação passiva de SiC ocorre a alta pressão parcial de oxigênio e a altas temperaturas com a formação de SiO₂ na fase sólida. Assim, durante a oxidação passiva, um filme de dióxido de silício (SiO₂) é gerado na superfície das partículas de SiC de acordo com a Equação 6. Já a oxidação ativa, ocorre a baixas pressões parciais de oxigênio formando monóxido de carbono (SiO) na fase vapor, conforme apresentado na Equação 7. Por fim, a oxidação do silício (Si) produz SiO₂ na fase sólida sem a liberação de gases, conforme apresentado na Equação 8.



A formação de diferentes fases, como resultado da sinterização de SiC a diferentes temperaturas, foi avaliada pelos difratogramas de DRX que são visualizados na Figura 30. De acordo com o ICDD *Powder Diffraction File*, o material SiC sem sinterização apresentou picos referentes ao SiC puro (cúbica, PDF# 65-360). Picos referentes ao SiO₂ (tetragonal, PDF# 77-1317) foram observados a temperaturas de sinterização maiores que 900 °C devido ao processo de oxidação passiva. A fase SiC não foi mais detectada e picos referentes ao SiO₂ foram mais destacados em temperaturas superiores a 1000 °C. Um comportamento similar foi observado por Bukhari et al. (2018) durante a oxidação de SiC.

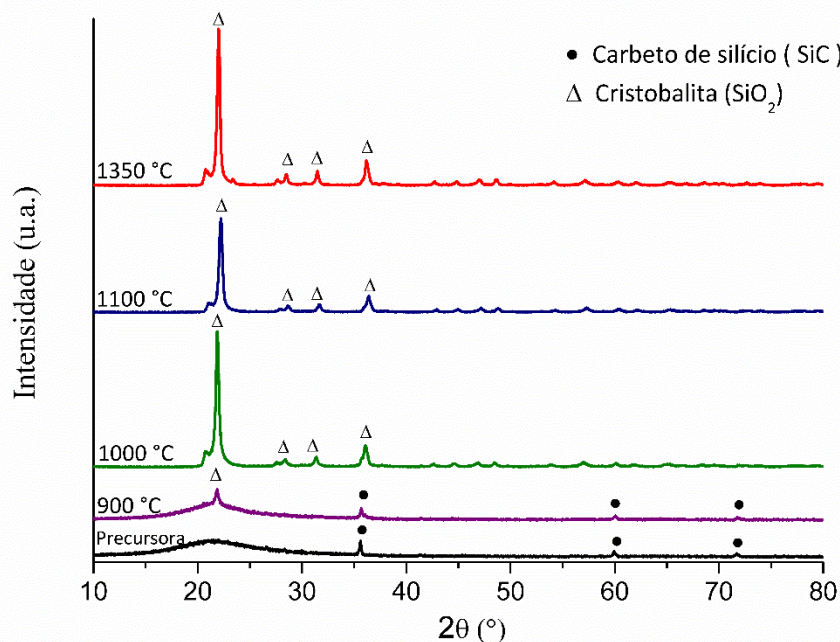
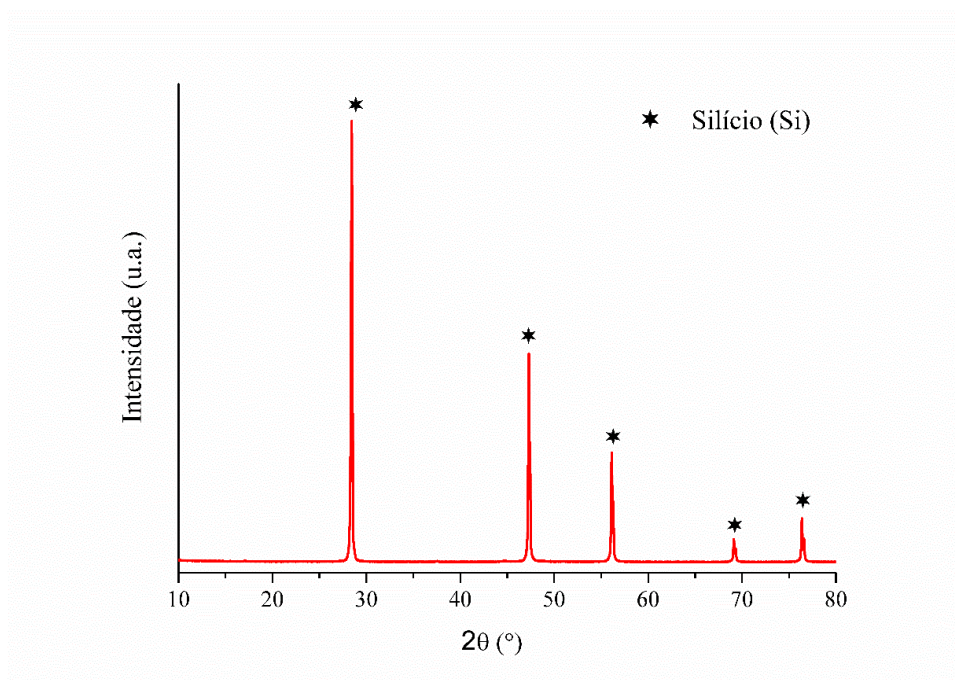
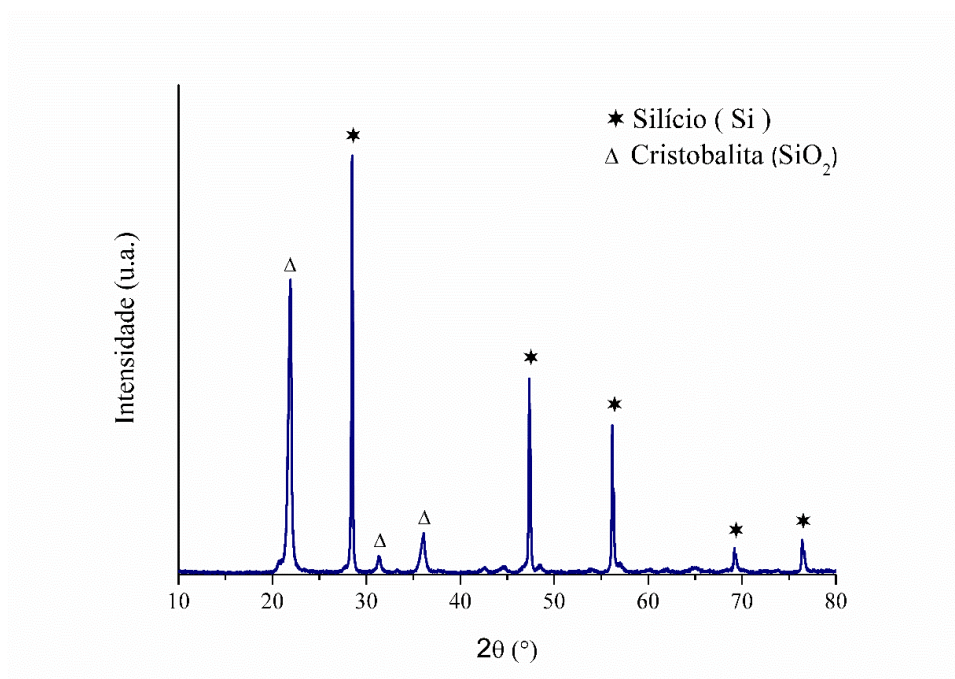


Figura 30 - Difratoograma padrão do material SiC sinterizado em diferentes temperaturas em atmosfera com ar.

Os difratograma de DRX referentes ao Si sem sinterização é visualizado na Figura 31 (a), enquanto o DRX referente ao Si após a sinterização a 1350 °C é visualizado na Figura 31 (b). Ao analisar a figura Figura 31 (a), verificam-se apenas picos referentes à fase Si (cúbico, PDF# 77-2108). Por outro lado, ao se analisar a Figura 31 (b), observam-se picos referentes tanto à fase Si, quanto à fase SiO₂. Analisando simultaneamente a Figura 31 e a Equação 8 foi possível verificar que certa quantidade de Si foi oxidada quando este foi sinterizado a 1350 °C sob atmosfera com ar devido a formação de picos referentes ao SiO₂, porém, ainda foram observados picos referente a fase Si nesta temperatura.



(a)



(b)

Figura 31 - Difratoograma do material Si (a) Sem sinterização e (b) Após sinterização a 1350 °C em atmosfera com ar.

A Figura 32 apresenta a análise térmica do SiC e Si realizada em atmosfera com ar. A curva de TGA do material Si puro permaneceu constante até aproximadamente 700 °C e a partir de 700 até 1000 °C foi observado um ganho de massa em torno de 3%. Este aumento de massa está associado ao processo de oxidação, que leva à formação de SiO_2 na fase sólida conforme Equação 8. A curva de TGA do material SiC mostra uma perda de massa quando a temperatura aumentou até 1000 °C, com decréscimo mais pronunciado na curva de TGA para temperaturas superiores a aproximadamente 500 °C (Figura 32). Portanto, a oxidação ativa (Equação 7), com consequente liberação de gás SiO e perda de massa, foi provavelmente a oxidação predominante durante o processo de sinterização de SiC.

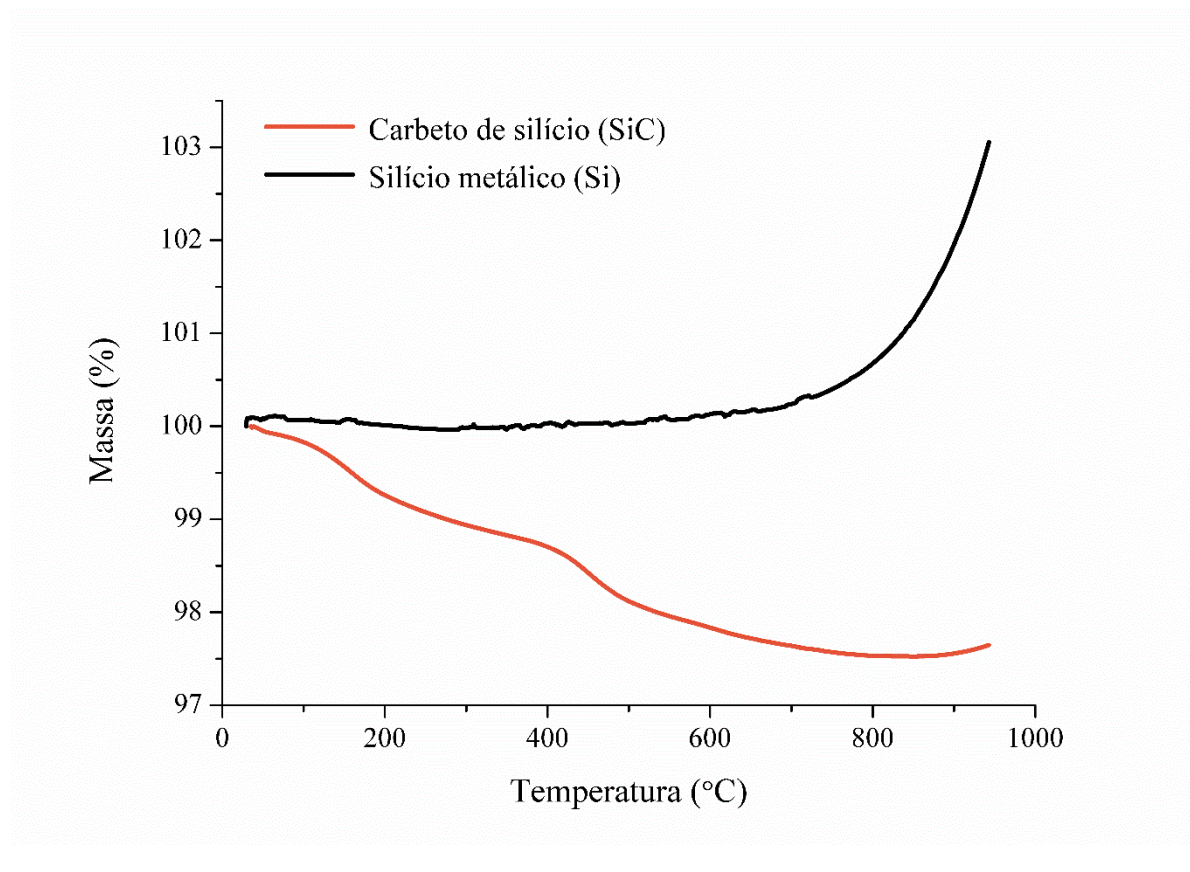
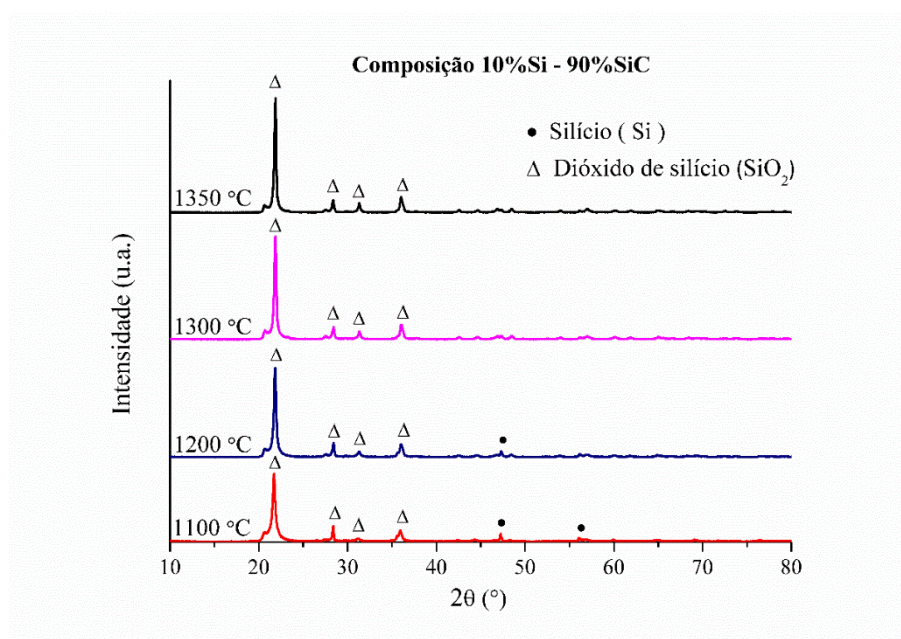


Figura 32 - Análise termogravimétrica do carbeto de silício (SiC) e silício (Si).

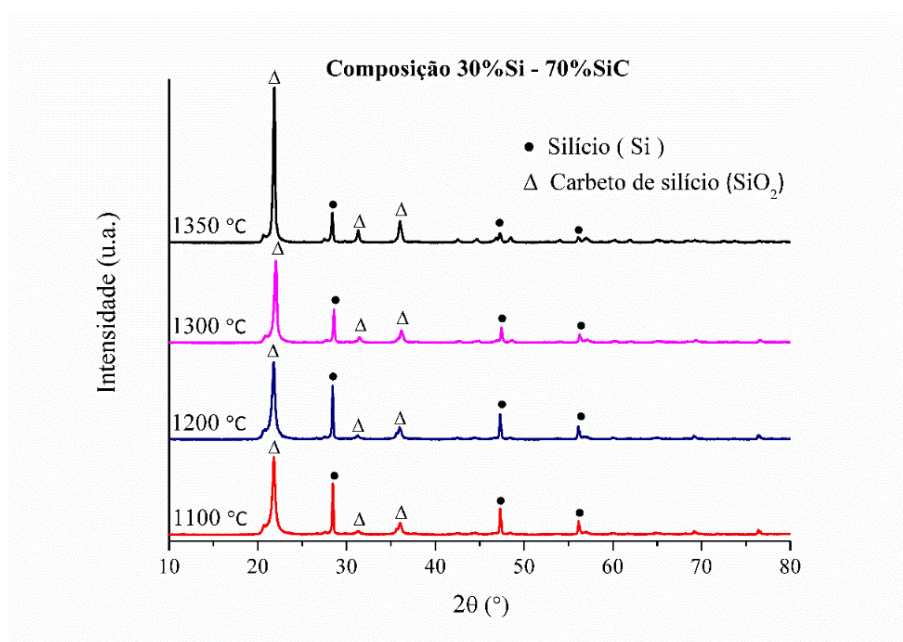
4.2.2. Avaliação da adição de Si na composição de SiC

A adição de Si em SiC no material cerâmico foi avaliada por meio dos difratogramas apresentados nas Figura 33 e 34, e, também, pela análise termogravimétrica apresentada na Figura 35. A Figura 33 apresenta as fases cristalográficas de material cerâmico com diferentes proporções de Si em SiC nas composições 10% de Si e 90% de SiC – Figura 33 (a) –, 30% de Si em SiC – Figura 33 (b) – e 50% de Si em SiC – Figura 33 (c).

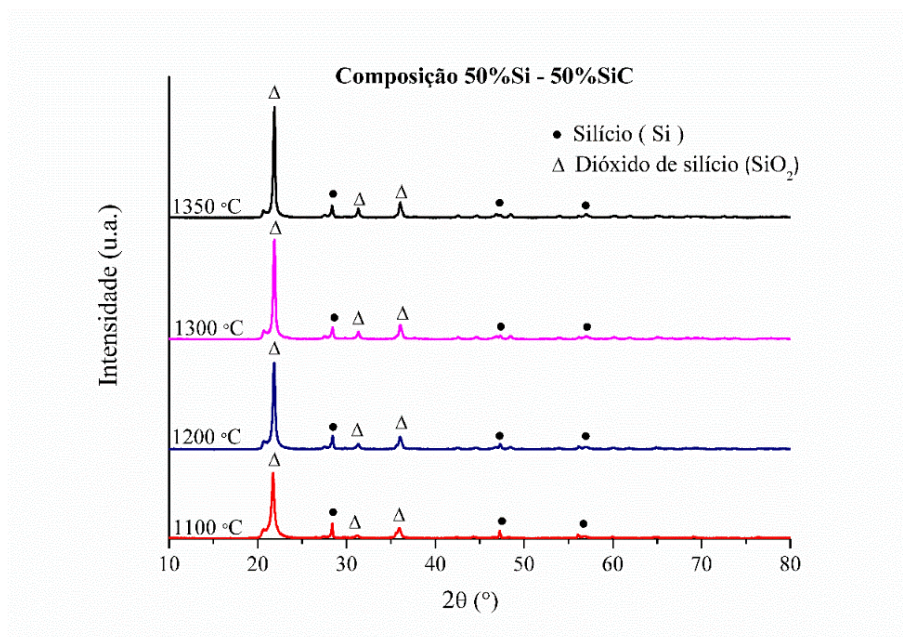


(a)

Figura 33 - Difratogramas do material cerâmico formado por (a) 10% de Si em 90% de SiC, (b) 30% de Si em 70% de SiC, (c) 50% de Si em 50% de SiC, sinterizados a diferentes temperaturas.



(b)



(c)

Figura 33 – Difrátogramas do material cerâmico formado por (a) 10% de Si em 90% de SiC, (b) 30% de Si em 70% de SiC, (c) 50% de Si em 50% de SiC, sinterizados a diferentes temperaturas. (Continuação)

Ao analisar a Figura 33 (a), referente à composição de 10% de Si - 90% de SiC, foi possível verificar a presença de picos referentes ao SiO₂ em todas as temperaturas avaliadas. Este comportamento é similar ao que ocorre com o material SiC puro (Figura 30). Porém, na composição 10% de Si e 90% de SiC, foram detectados picos referentes ao Si na temperatura de 1100 °C. Na temperatura de 1200 °C, os picos de Si diminuíram a intensidade e, a partir de 1300 °C, houve apenas a presença de picos referentes ao SiO₂. A detecção apenas de picos referentes ao SiO₂, a partir da temperatura de 1300 °C, é resultado da oxidação tanto do SiC quanto do Si (Equações 6, 7 e 8).

Nos difratogramas das composições 30% Si e 70% de SiC – Figura 33 (b) – e 50% Si e 50% SiC – Figura 33 (c) –, foram verificados tanto picos de SiC quanto de Si em todas as faixas de temperatura avaliadas. Porém, na composição 30% Si e 70% SiC, a intensidade dos picos referentes ao Si diminuiu com o aumento de temperatura; enquanto na composição 50% Si e 50% SiC, a intensidade dos picos de Si se mantiveram próximas com o aumento da temperatura.

Na Figura 34 é possível verificar a comparação entre as fases cristalográficas do material SiC e Si puros e em diferentes composições de Si em SiC, todos sinterizados a 1350 °C em atmosfera com ar. Conforme já mencionado, o material SiC puro, nesta temperatura, apresenta apenas picos referentes a SiO₂ (Figura 30), e o Si puro apresenta picos referentes ao SiO₂ e ao Si (Figura 31). Com relação as diferentes composições de Si em SiC a 1350 °C, na composição de 10% Si e 90% SiC, conforme já mencionado, foi verificado apenas a presença de SiO₂. Quando a concentração de Si no material foi aumentada para 20%, foram observados picos referentes a fase Si (Figura 34). Além disso, os picos de Si foram mais pronunciados com o aumento da composição de Si no material cerâmico. Assim, quando as concentrações de Si foram superiores a 20%, e quando o material cerâmico foi formado apenas por Si puro, percebeu-se que a fase Si foi detectada nos difratogramas após a sinterização de 1350 °C, o que indica que a oxidação de Si nestas composições não foi completa.

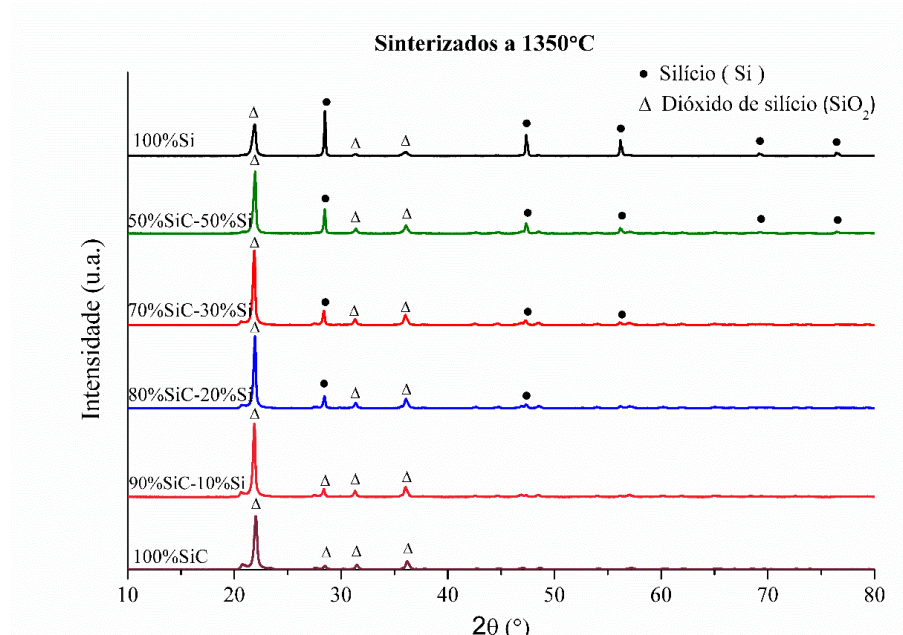


Figura 34 - Difrátogramas dos materiais cerâmicos formados por diferentes composições de Si e SiC, todos sinterizados a 1350°C em atmosfera com ar.

No caso da análise termogravimétrica, o gráfico referente ao comportamento de cada composição de Si em SiC é visualizado na Figura 35. Neste gráfico, é verificado que o aumento da composição de Si no material cerâmico diminui a perda de massa durante o tratamento térmico. Logo, incrementos de Si na composição do material SiC podem ser sugeridos para controlar a perda de massa que ocorre durante a sinterização e oxidação do SiC.

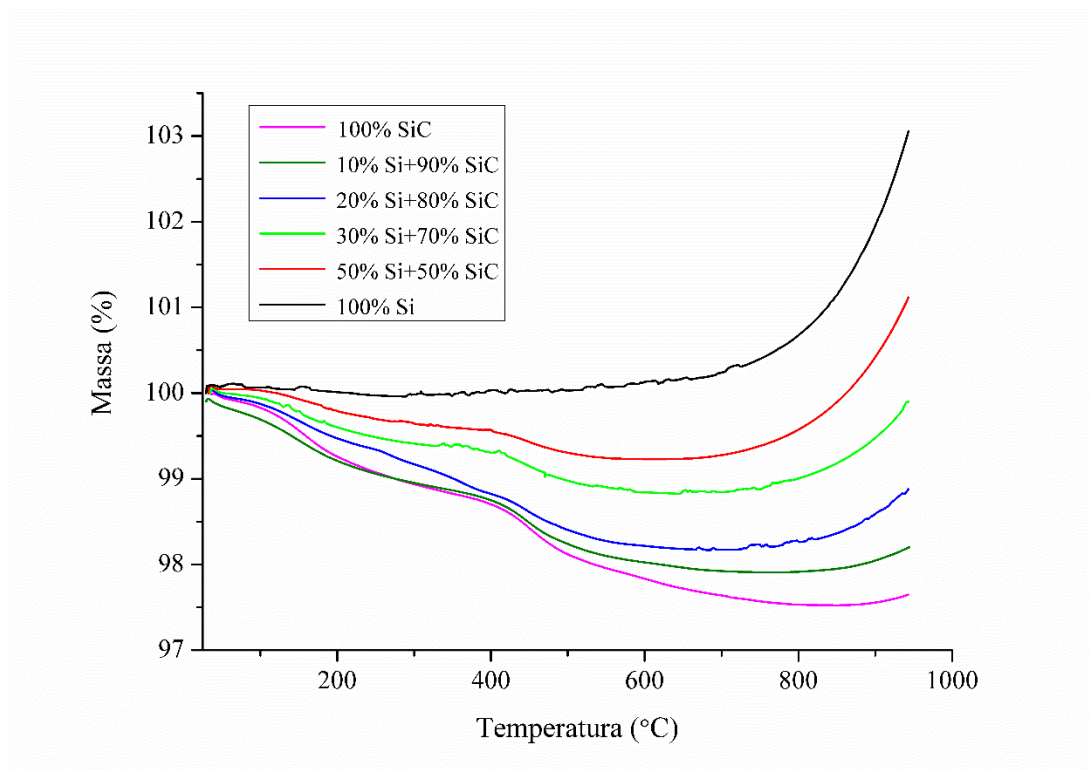


Figura 35 - Análise termogravimétrica das diferentes composições de material cerâmico formados por Si e SiC.

4.2.3. Membranas cerâmicas do tipo fibra oca produzidas com SiC e Si

As fibras ocas HF-SiC, produzidas ao utilizar apenas SiC na composição do material cerâmico, apresentaram comprometimento em sua estrutura após a sinterização em atmosfera com ar, em todas as temperaturas avaliadas (1100, 1200, 1300 e 1350 °C). As imagens do MEV da estrutura da Fibra HF-SiC e a foto apresentando o aspecto visual desta fibra após sinterização em 1350 °C são visualizadas na Figura 36 (a). Observa-se que a estrutura das fibras foi comprometida por flexionar e fraturar durante a sinterização. Esta ocorrência está associada a oxidação ativa do SiC, com consequente liberação de gás e perda de massa conforme evidenciado na análise do TGA do material composto apenas por SiC (Figura 32).

São visualizadas, na Figura 36, as imagens do MEV das estruturas e as fotos das fibras produzidas com diferentes composições de Si em SiC formando o material cerâmico

precursor das fibras, todas sinterizadas a 1350 °C. A adição de 10% e de 20% de Si na composição do material cerâmico preservou a geometria das fibras para processos de sinterização até 1300 °C, mas a Fibra HF-SiC90Si10 flexionou e quebrou após sinterização a 1350 °C, o que pode ser visualizado na Figura 36 (b). O processo de sinterização da Fibra HF-SiC80Si20 a 1350 °C acarretou a fratura da fibra, porém, a estrutura desta membrana flexionou, conforme visualizado na Figura 36 (c). No entanto, a adição de 30% de Si no material cerâmico preservou a geometria das fibras ocas sinterizadas em toda a faixa de temperaturas avaliadas (1100, 1200, 1300 e 1350 °C).

Fibras produzidas com SiC e Si

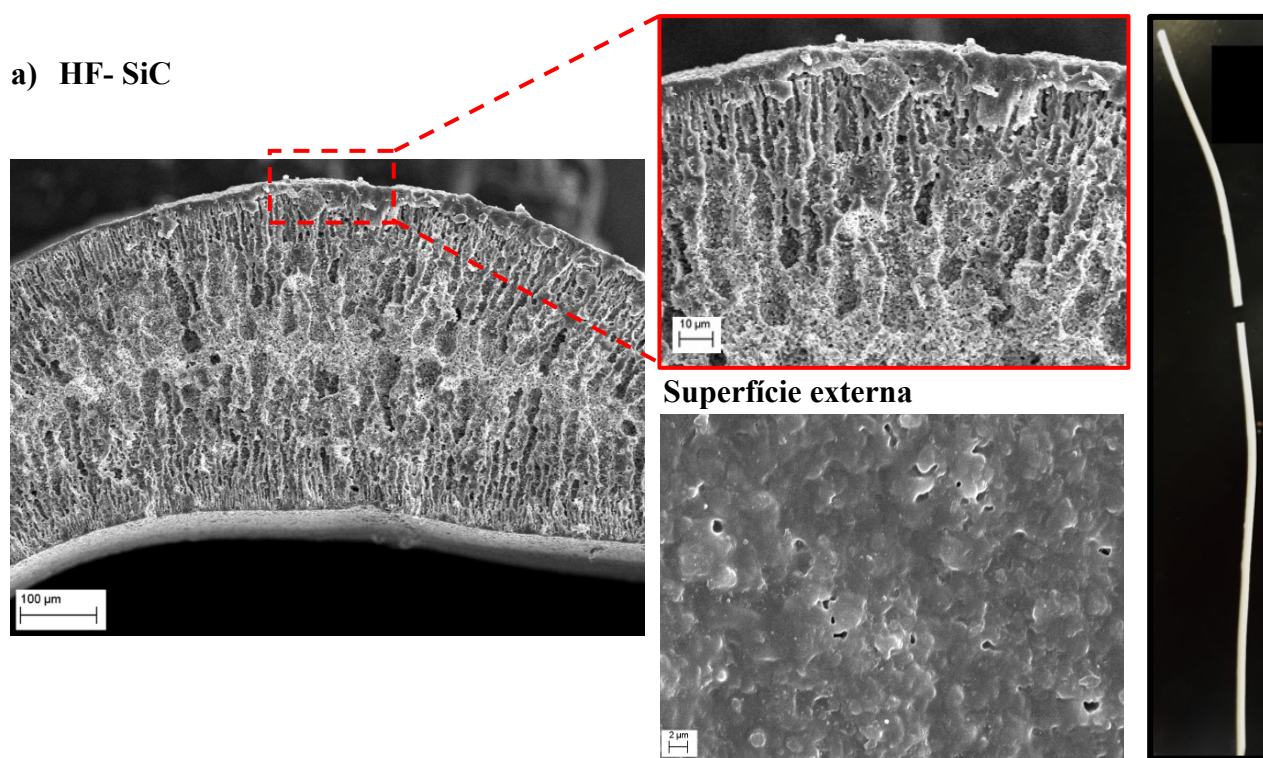
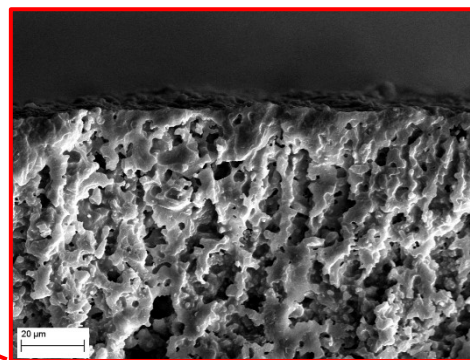
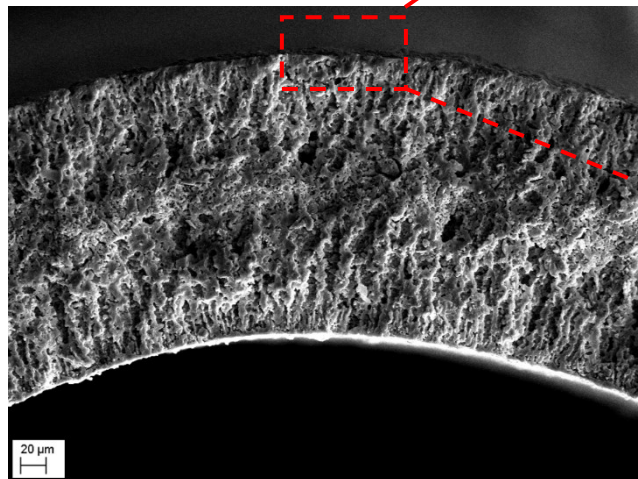
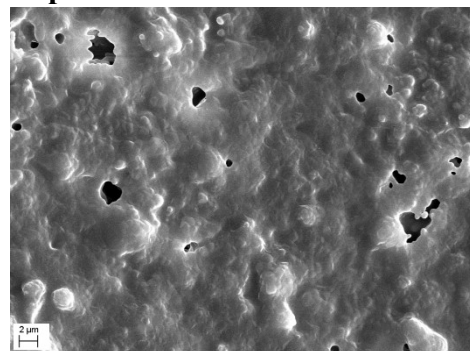


Figura 36 - Imagens do MEV da seção transversal, superfície externa e foto do aspecto visual das fibras (a) SiC, (b) HF-SiC90Si10, (c) HF-SiC80Si20, (d) HF-SiC70Si30, (e) HF-SiC50Si50 e (f) HF- Si, todas sinterizadas a 1350°C em atmosfera com ar.

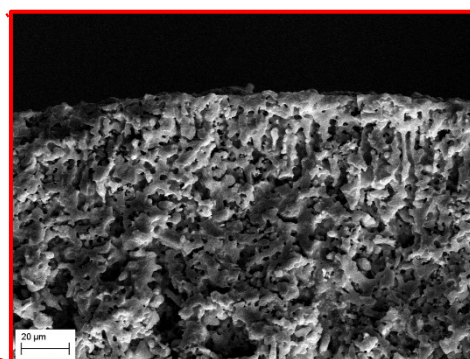
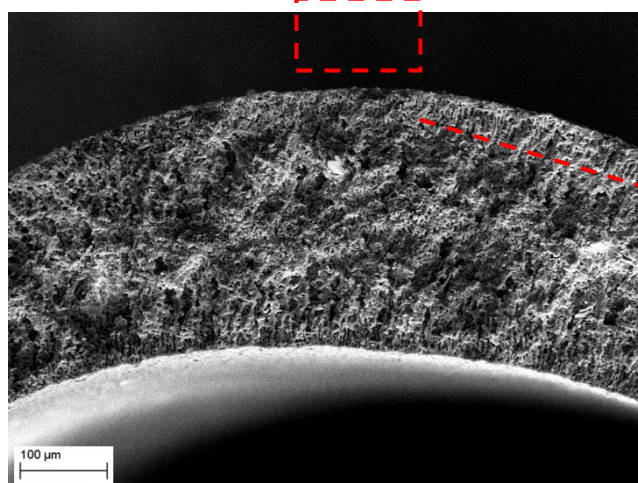
b) HF-SiC90Si10



Superfície externa



c) HF-SiC80Si20



Superfície externa

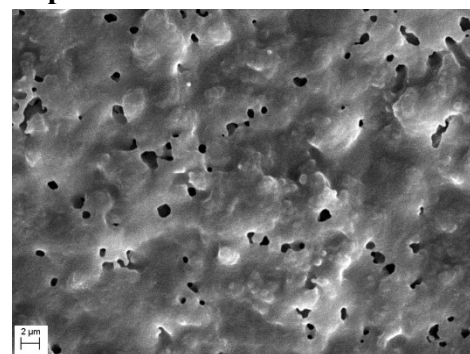
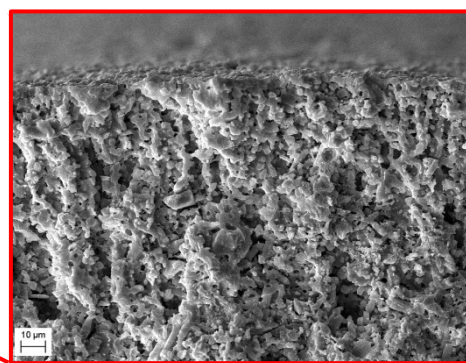
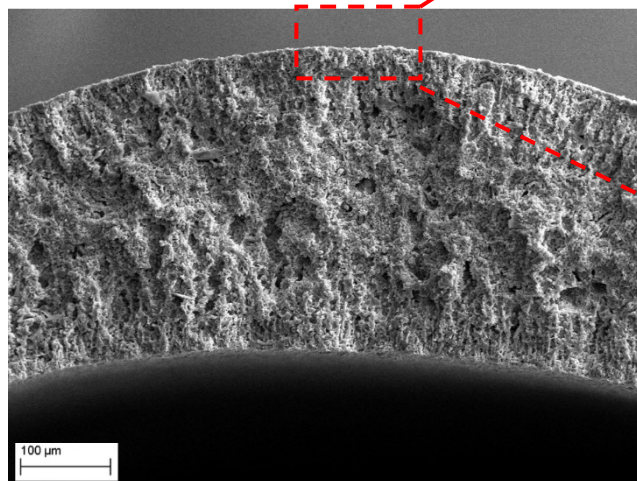
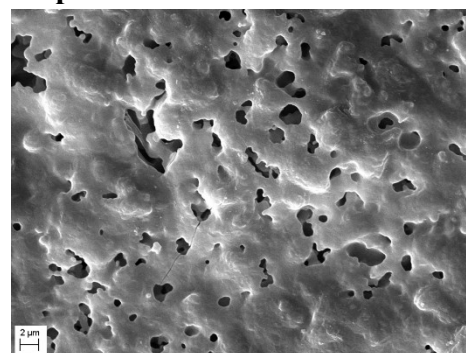


Figura 36 – Imagens do MEV da seção transversal, superfície externa e foto do aspecto visual das fibras (a) SiC, (b) HF-SiC90Si10, (c) HF-SiC80Si20, (d) HF-SiC70Si30, (e) HF-SiC50Si50 e (f) HF-Si, todas sinterizadas a 1350°C em atmosfera com ar. (Continuação)

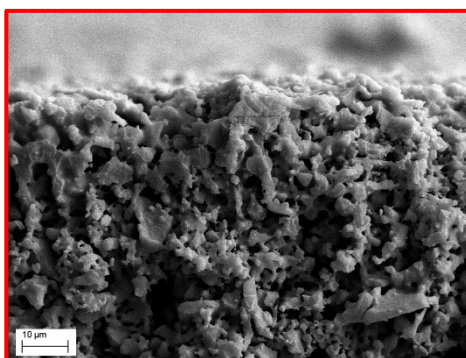
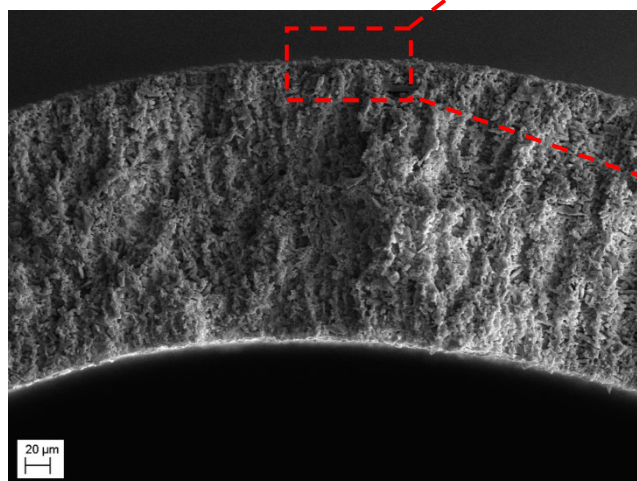
d) HF-SiC70Si30



Superfície externa



e) HF-SiC50Si50



Superfície externa

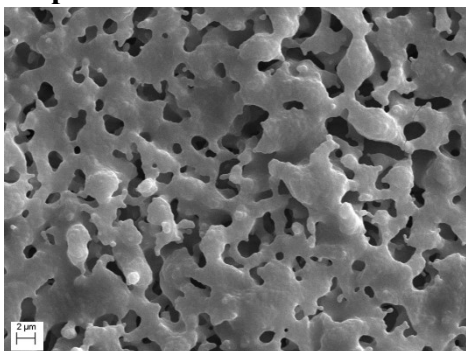


Figura 36 – Imagens do MEV da seção transversal, superfície externa e foto do aspecto visual das fibras (a) SiC, (b) HF-SiC90Si10, (c) HF-SiC80Si20, (d) HF-SiC70Si30, (e) HF-SiC50Si50 e (f) HF-Si, todas sinterizadas a 1350°C em atmosfera com ar. (Continuação)

f) HF-Si

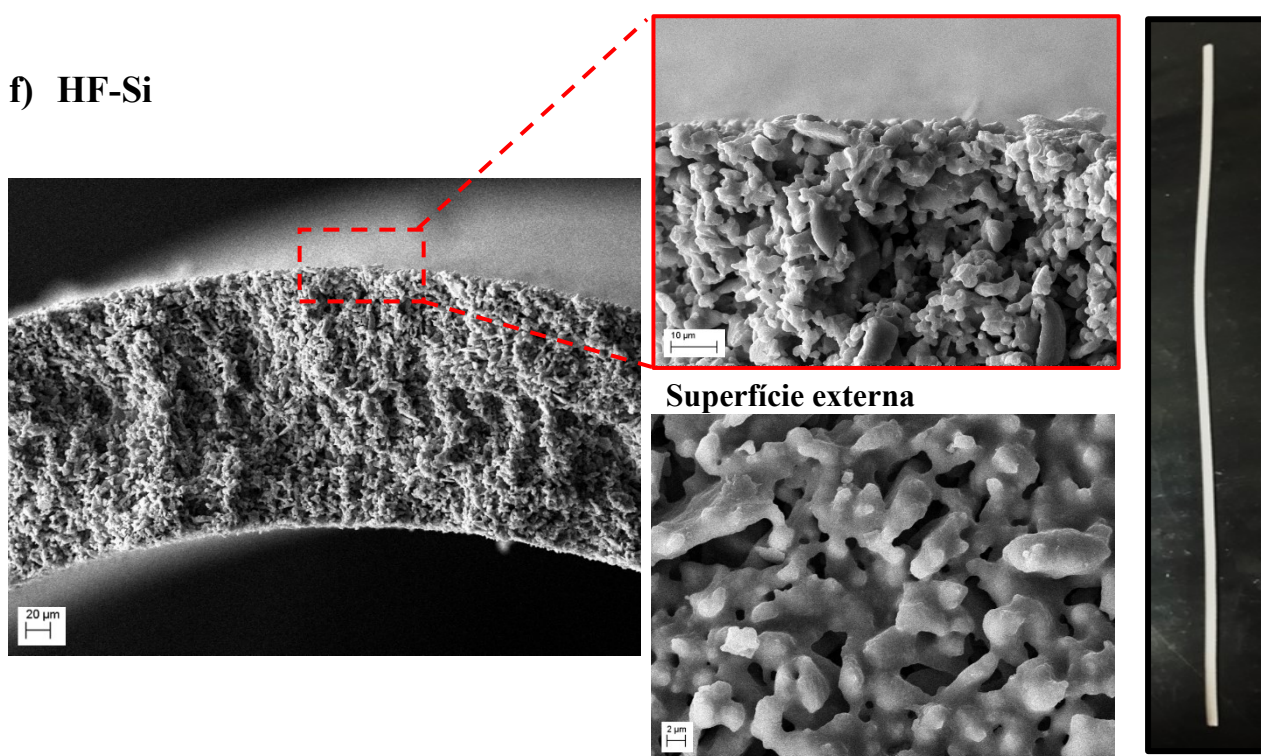


Figura 36 – Imagens do MEV da seção transversal, superfície externa e foto do aspecto visual das fibras (a) SiC, (b) HF-SiC90Si10, (c) HF-SiC80Si20, (d) HF-SiC70Si30, (e) HF-SiC50Si50 e (f) HF-Si, todas sinterizadas a 1350°C em atmosfera com ar.

A fibra produzida utilizando apenas Si na composição do material cerâmico (HF-Si) também foi avaliada neste estudo e não apresentou comprometimento de sua estrutura em nenhuma destas temperaturas de sinterização avaliadas.

A Fibra HF-SiC apresentou distribuição de tamanho de poros assimétrica com micro-canais ao longo da estrutura da fibra, e uma região central esponjosa, conforme visualizado na Figura 36 (a). A distribuição de poros formados a partir da superfície externa e interna da fibra, e a formação de uma estrutura esponjosa na região central da fibra, são característica que também foram verificadas na fibra produzida com alumina (Fibra A-100), e isso é visualizado na Figura 25. As Fibras HF-SiC e A-100 foram produzidas utilizando os mesmos parâmetros de extrusão (air-gap de 50 mm, vazão de suspensão cerâmica e coagulante interno de 15 e 25 mL/min, respectivamente). Porém, a composição da suspensão cerâmica utilizada na fabricação da Fibra A-100 foi diferente da composição utilizada na Fibra HF-SiC, uma vez

que são materiais diferentes e, por conseguinte, apresentam características distintas. Conforme já mencionado, os micro-canais são oriundos de instabilidades interfaciais que promovem a transferência de massa do solvente a partir da suspensão cerâmica para o não-solvente (água), levando precipitação do polímero e formação desta estrutura.

A Fibra HF-SiC90Si10 – Figura 36 (b) – também apresentou micro-canais e uma camada central esponjosa, similar a membrana HF-SiC – Figura 36 (a). A formação destes micro-canais bem definidos foi avaliada na seção transversal da membrana com a adição de Si no material cerâmico SiC, conforme apresentado nas Figuras 36 (b), 36 (c), 36 (d) e 36 (e). Assim, como já mencionado no estudo realizado durante a fabricação das fibras de espinélio, as instabilidades interfaciais responsáveis pela formação dos micro-canais estão relacionadas a gradientes de viscosidade e de densidade. Além disso, o comportamento reológico das suspensões formadas pelo material cerâmico é um fator chave para a produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca assimétricas, e este fator está diretamente relacionado com as características do material, como distribuição de tamanho de partícula, forma da partícula e fração de volume de sólidos (Li, 2007; Olhero and Ferreira, 2004). Apesar de o material Si apresentar menor tamanho de partícula comparado ao SiC, o Si apresentou maior densidade aparente. Portanto, a adição de Si na suspensão cerâmica provavelmente dificultou a formação de micro-canais durante a transferência de massa solvente/não-solvente.

Pelas imagens do MEV das fibras, visualizadas na Figura 36, além da seção transversal, foi possível avaliar também uma aproximação da superfície externa das fibras. Na fibra HF-SiC, foi verificada a formação de uma camada densa ao longo da superfície externa da fibra, conforme visualizado na Fig. 36 (a). A formação desta camada pode ser justificada pela oxidação passiva das partículas de SiC durante o processo de oxidação, o que acarreta a formação de uma camada de SiO₂ sobre a superfície do carvão de silício (Shi et al., 2001). A densificação na superfície externa das membranas diminuiu com a adição de Si na composição do material cerâmico das fibras. Conforme apresentado nos difratogramas de DRX (Figura 33), o Si não foi totalmente oxidado em SiO₂ após sinterização a 1350 °C. Logo, a coalescência das partículas sólidas foi menor nas fibras com adição de Si devido à menor extensão da formação de SiO₂ a partir do Si, do que a partir do SiC. Por outro lado, conforme evidenciado na análise de TGA (Figura 35), a adição de Si no material cerâmico SiC contribuiu para a diminuição na perda de massa oriunda da oxidação ativa e, consequentemente, preserva a

geometria e a integridade das fibras. As imagens do MEV da estrutura da fibra HF-SiC70Si30, sinterizadas nas temperaturas 1100, 1200 e 1300 °C, são visualizadas na Figura 37.

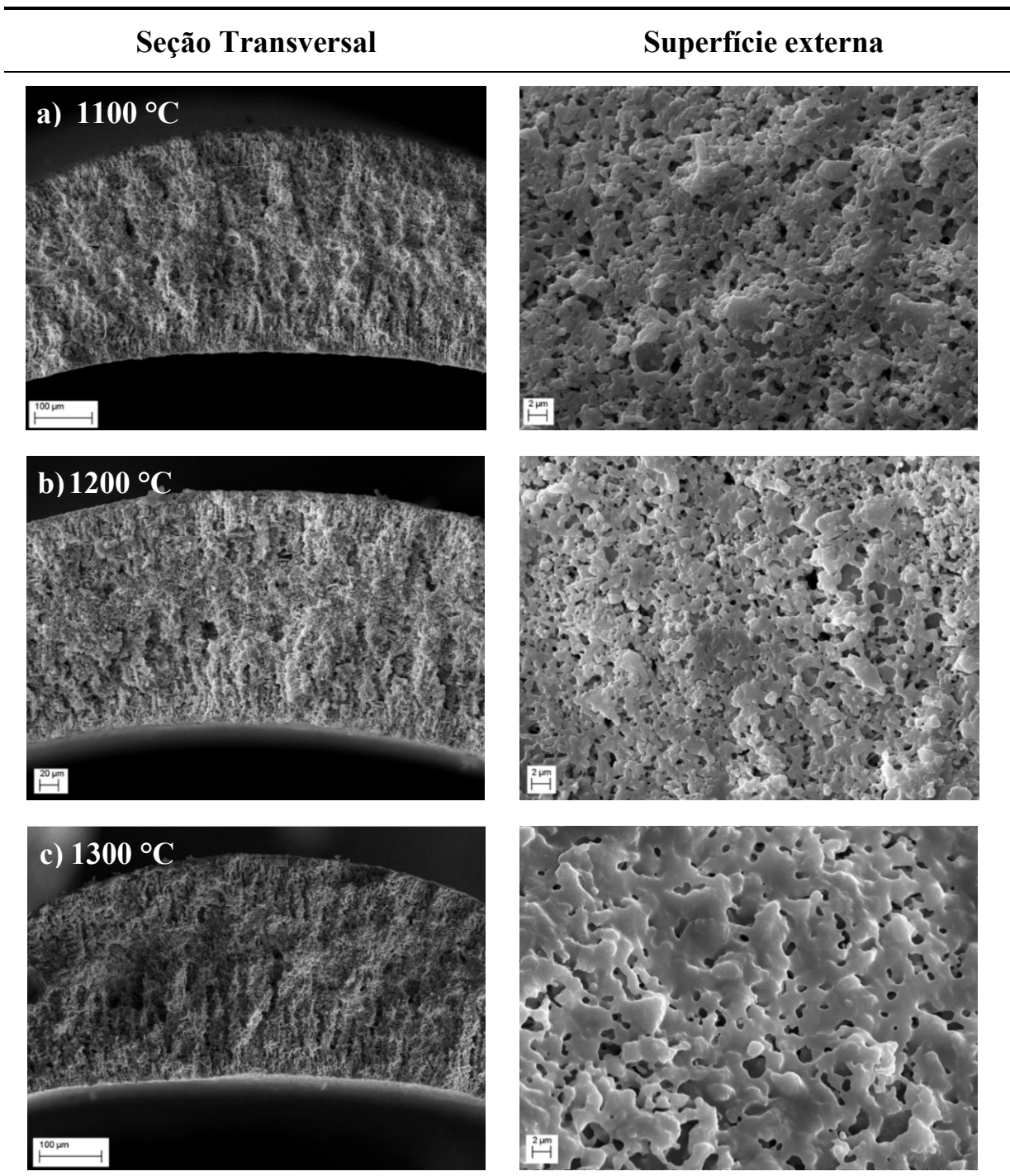
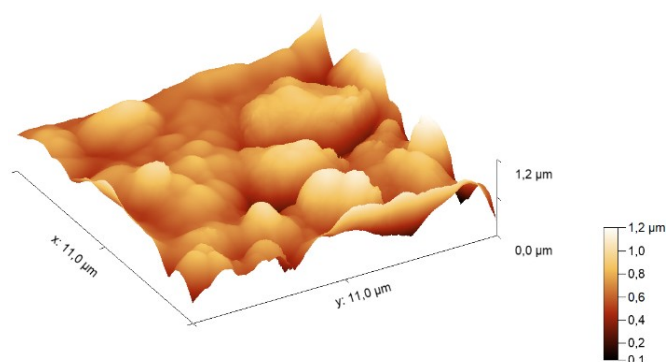


Figura 37 - Imagens do MEV da seção transversal e superfície externa da Fibra HF-SiC70Si30 sinterizada a (a) 1100 °C, (b) 1200 °C e (c) 1300 °C.

Conforme mencionado anteriormente, a Fibra HF-SiC70Si30 manteve sua estrutura intacta após o processo de sinterização em todas as temperaturas avaliadas (1100, 1200, 1300 e 1350 °C). Ao analisar as imagens do MEV da superfície externa das fibras (Figura 37), foi possível observar a coalescência do material com o aumento da temperatura. Conforme observado no DRX do material cerâmico na composição desta fibra – Figura 33 (b) –, os picos referentes a SiO₂ e Si estiveram presentes em todas as temperaturas apresentadas, porém ocorreram incrementos na intensidade dos picos de SiO₂ à medida que houve elevação da temperatura. Assim, a coalescência destas partículas é resultado do processo de sinterização, que promove, independente da composição, a coalescência das partículas. Soma-se a isso, o fato de que há oxidação e formação de SiO₂ na superfície da membrana.

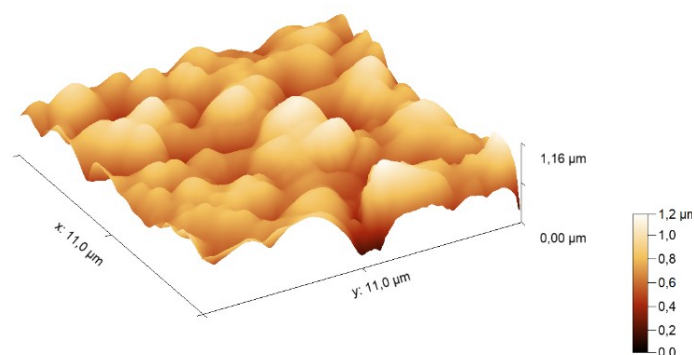
A rugosidade superficial média (Ra) das fibras HF-SiC90Si10, HF-SiC80Si20, HF-SiC70Si30 e HF-Si, sinterizadas a 1350 °C, é visualizada na Figura 38.

a) HF-SiC90Si10



Ra=0,117 μm / Rq=0,152 μm

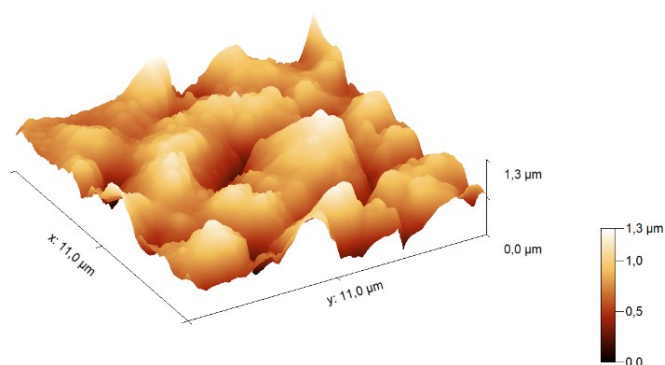
b) HF-SiC80Si20



Ra=0,113 μm / Rq=0,145 μm

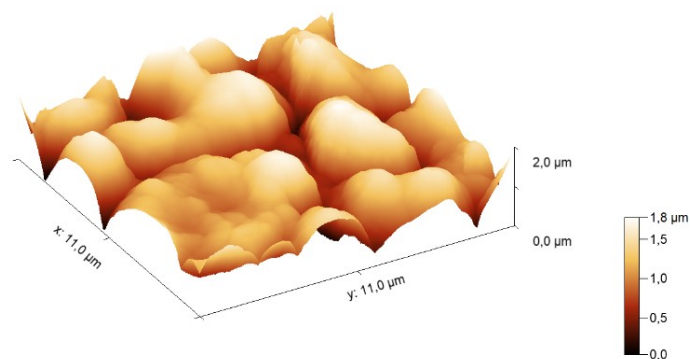
Figura 38 - Valores de rugosidade superficial média (Ra) e imagens de AFM da superfície externa das fibras ocas (a) HF-SiC90Si10, (b) HF-SiC80Si20, (c) HF-SiC70Si30 e (d) HF-Si, sinterizadas a 1350°C.

c) HF-SiC70Si30



$Ra=0,154 \mu\text{m} / Rq=0,196 \mu\text{m}$

d) HF-Si



$Ra=0,248 \mu\text{m} / Rq=0,310 \mu\text{m}$

Figura 38 - Valores de rugosidade superficial média (Ra) e imagens de AFM da superfície externa das fibras ocas (a) HF-SiC90Si10, (b) HF-SiC80Si20, (c) HF-SiC70Si30 e (d) HF-Si, sinterizadas a 1350°C. (Continuação)

Ao analisar a rugosidade das fibras (Figura 38), foi possível verificar que o aumento no conteúdo de Si aumentou a rugosidade média da superfície externa das fibras. Conforme observado nas imagens do MEV (Figura 36), o aumento da quantidade de Si diminuiu a formação de filamentos na seção transversal da estrutura das fibras, mas aumentou a porosidade na superfície externa das fibras. Este comportamento pode ser explicado pelo controle da oxidação do material das fibras, com a adição de Si.

Os resultados referentes a resistência mecânica das fibras HF-SiC90Si10, HF-SiC80Si20, HF-SiC70Si30, HF-SiC50Si50 e HF-Si, sinterizadas a diferentes temperaturas, são visualizados na Figura 39. Conforme mencionado, a membrana HF-SiC foi flexionada e quebrada após todas as temperaturas de sinterização avaliadas. Logo, a produção das membranas HF-SiC não foi alcançada de maneira integral quando o processo de sinterização foi realizado em atmosfera com ar e, conseqüentemente, esta membrana não foi considerada para novas caracterizações e aplicações.

As fibras HF-SiC90Si10 e HF-SiC80Si20 também sofreram deformações quando sinterizadas a 1350 °C, mas alguns pedaços pequenos destas fibras foram utilizados para medir a resistência mecânica e estes dados são visualizados na Figura 39 na forma de linha tracejada. O comprometimento da estrutura destas fibras não permitiu a obtenção de pedaços maiores das fibras, o que também compromete a sua aplicação.

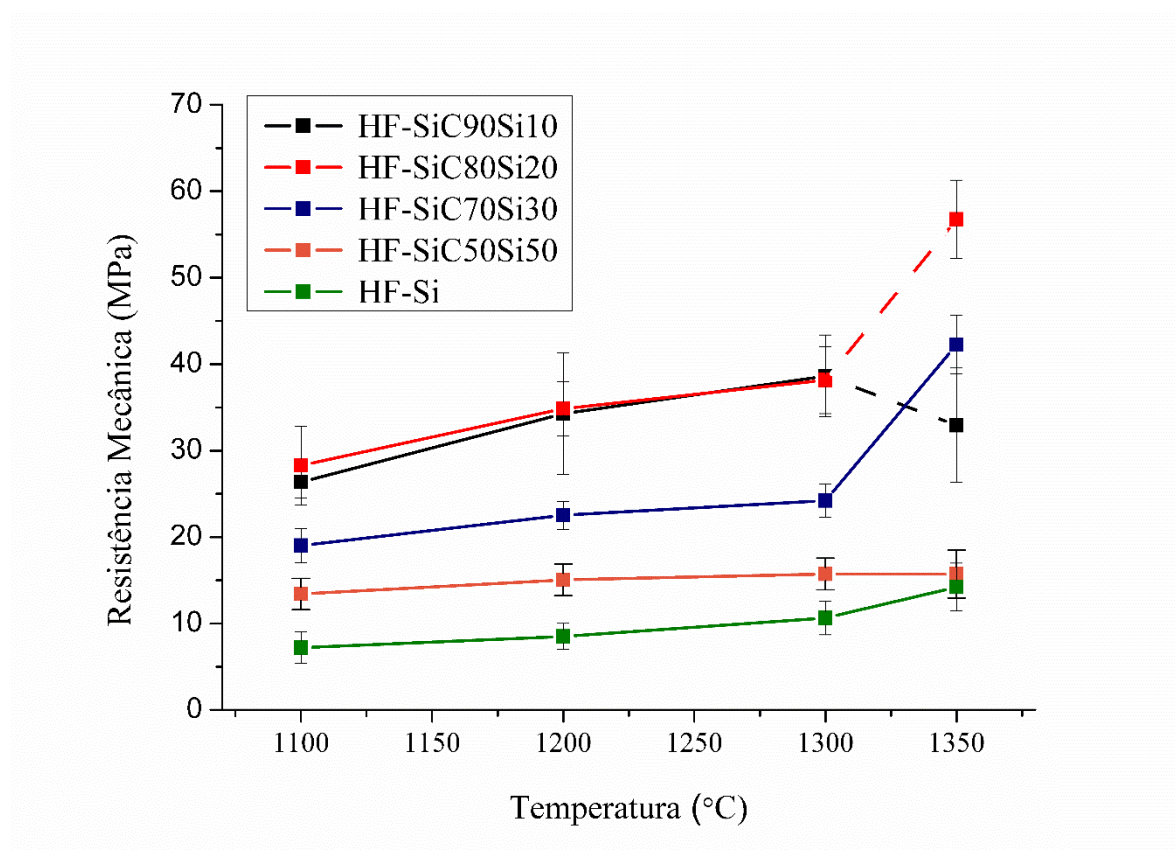


Figura 39 - Valores de resistência mecânica das fibras HF-SiC90Si10, HF-SiC80Si20, HF-SiC70Si30, HF-SiC50Si50 e HF-Si, sinterizadas a diferentes temperaturas.

Com relação a composição, a adição de Si na suspensão cerâmica diminui a resistência mecânica das fibras ocas produzidas, conforme observado na Figura 39. De acordo com as imagens do MEV (Figura 36), a adição de Si comprometeu a coalescência das partículas cerâmicas em razão da oxidação incompleta de Si em SiO₂, conforme evidenciado pela análise do DRX (Figura 33). Na avaliação da relação entre a resistência mecânica e a

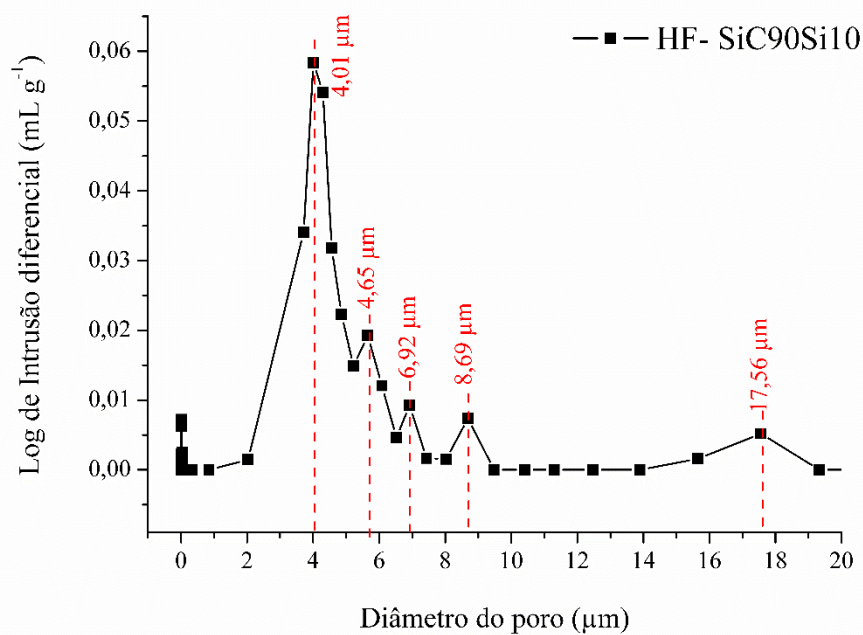
temperatura de sinterização, para todas as fibras ocas, o aumento da temperatura de sinterização até 1300 °C promoveu o incremento na resistência mecânica, com exceção da Fibra HF-SiC50Si50, que manteve a resistência mecânica praticamente constante em todas as temperaturas avaliadas. Justamente por não haver incremento na resistência mecânica da Fibra HF-SiC50Si50, esta fibra não foi considerada viável para ser aplicada.

Os maiores valores de resistência mecânica na sinterização a 1300 °C foram $38,63 \pm 4,75$ e $38,15 \pm 3,86$ MPa observados nas fibras HF-SiC90Si10 e HF-SiC80Si20, respectivamente. Já a resistência mecânica da fibra HF-SiC70Si30, na temperatura de 1300°C, foi $24,21 \pm 1,95$ MPa, e este valor é aproximadamente 37,28% menor do que os valores de resistência das fibras HF-SiC90Si10 e HF-SiC80Si20 na mesma temperatura (Figura 39). Com relação às fibras HF-SiC80Si20, HF-SiC70Si30 e HF-Si, quando a temperatura de sinterização foi aumentada de 1300 °C para 1350 °C, houve incremento mais pronunciado nos resultados de resistência mecânica do que os incrementos observados em temperaturas menores. Porém, conforme já mencionado, a estrutura da fibra HF-SiC80Si20 foi comprometida nesta temperatura. Portanto, a fibra HF-SiC70Si30, sinterizada a 1350 °C, apresenta maior resistência mecânica ($42,25 \pm 3,39$ MPa), além de apresentar estrutura integrada após o processo de sinterização em atmosfera com ar.

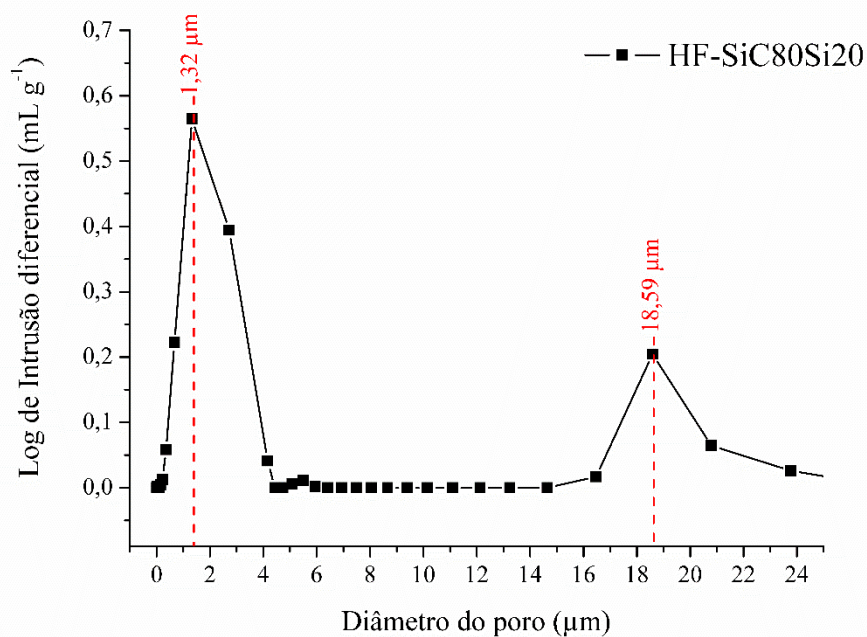
De acordo com a literatura, membranas produzidas com SiC que apresentam valores de resistência mecânica similares aos valores verificados neste estudo, conforme apresentado na Tabela 6. Jiang et al. (2020) produziram membranas planas de SiC usando resíduo de zeólita como um aditivo de sinterização e, após a sinterização em ar a 1000 °C, as membranas apresentaram uma resistência mecânica de 45 MPa. Han et al. (2018b) avaliaram o comportamento de membranas de SiC porosas, ligadas por reação, pela adição de CaO e ZrO₂ como aditivos de sinterização; de mullite como agente de reforço; e de carbono ativado como um agente formador de poros. Por fim, estas membranas apresentaram uma resistência mecânica de 22,5 MPa após sinterização a 1450 °C em uma atmosfera com ar. Wit et al. (2015) fabricaram membranas do tipo fibra oca de SiC com sinterização até 2075 °C em atmosfera inerte e as fibras apresentaram uma resistência mecânica de 30 - 40 MPa.

Os gráficos de distribuição de tamanho de poros das membranas HF-SiC90Si10, HF-SiC80Si20, HF-SiC70Si30 e HF-Si, sinterizadas a 1350 °C, são visualizados na Figura 40. A

fibra HF-SiC90Si10, visualizada na Figura 40 (a), apresentou 4 picos com tamanhos que variaram de 4,01 a 8,69 μm (correspondentes aos poros presentes na estrutura esponjosa da fibra) e um pico com tamanho de 17,56 μm (referente aos poros da estrutura filamentosa da fibra). A presença destes 5 picos, no gráfico da fibra HF-SiC90Si10, indica a ausência de homogeneidade na distribuição do tamanho dos poros devido à estrutura da fibra também não ser homogênea, já que esta fibra entortou (flexionou) e quebrou em vários pontos durante o processo de sinterização. Tanto a fibra HF-SiC80Si20, quanto a HF-SiC70Si30, apresentaram dois picos no gráfico da distribuição de tamanho de poros, visualizados nas Figuras 40 (b) e 40 (c), respectivamente. No gráfico da fibra HF-SiC80Si20 – Fig. 40 (b) –, o pico com tamanho de 1,32 μm corresponde aos poros referentes a estrutura esponjosa e o pico com tamanho 18.59 μm , está relacionado a região filamentosa da fibra – MEV na Fig. 36 (c). O pico referente a região esponjosa da fibra HF-SiC70Si30 foi de 1,73 μm e o pico da região filamentosa foi consideravelmente menor que o da HF-SiC80Si20, com tamanho de 5,29 μm . A literatura apresenta diferentes distribuições de tamanho de poros, que dependem, principalmente, do material cerâmico precursor utilizado na fabricação das fibras e das condições de extrusão e da sinterização. Resultados prévios realizados por nosso grupo de pesquisa mostram que fibras ocas de alumina sinterizadas a 1350 °C apresentaram uma região esponjosa com tamanho de poros entre 0,25 e 0,30 μm e uma região filamentosa com poros de 3,2 μm (Silva et al., 2020). Já as membranas produzidas com outros tipos de materiais como, caolim (Magalhães et al., 2020) e espinélio (Bessa et al., 2019), apresentaram tamanhos de poros com aproximadamente 1,5 μm na região esponjosa. De acordo com a análise de intrusão de mercúrio, a fibra HF-SiC70Si30 sinterizada a 1350 °C apresentou uma porosidade inter-partícula total de 42%, ou seja, um valor similar a valores reportados por Magalhães et al. (2020) e Bessa et al. (2019) para fibras de caolim e espinélio, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 40 - Distribuição de tamanho de poros das fibras (a) HF-SiC90Si10, (b) HF-SiC80Si20 e (c) HF-SiC70Si30, sinterizadas a 1350 °C.

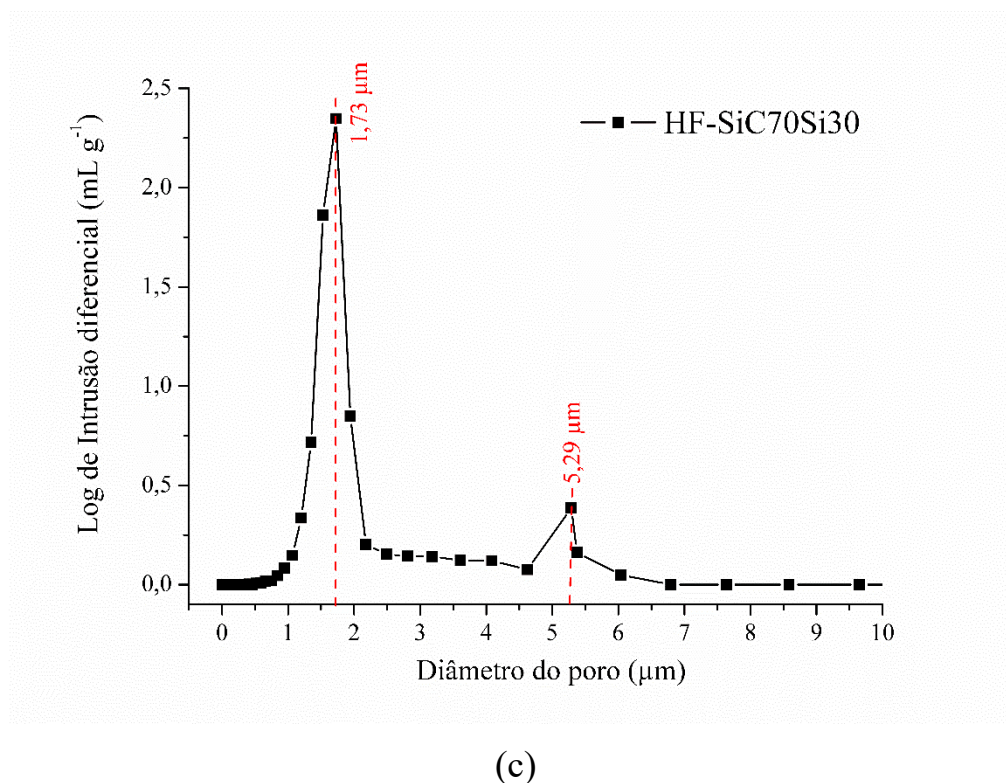


Figura 40 - Distribuição de tamanho de poros das fibras (a) HF-SiC90Si10, (b) HF-SiC80Si20 e (c) HF-SiC70Si30, sinterizadas a 1350 °C. (Continuação)

Os valores do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície das fibras, utilizados para mensurar a hidrofiliicidade das membranas, são visualizados na Figura 41. Em geral, as membranas produzidas a partir do material SiC apresentaram característica hidrofílica, devido aos valores dos ângulos de contato inferiores a 90° (Nagy, 2019). Foi possível verificar que, quanto maior a presença de SiC no material cerâmico das fibras, menores foram os valores do ângulo de contato entre a água e a superfície das fibras, partindo de $92,97 \pm 1,84^\circ$ (na fibra HF-Si) para $38,56 \pm 1,75^\circ$ (no caso da fibra HF-SiC90Si10), situações em que todas as fibras foram sinterizadas a 1350 °C.

Ao analisar os valores de ângulo de contato em paralelo com a rugosidade da superfície das fibras, é possível verificar que as fibras com maior rugosidade superficial (HF-SiC70Si30 e HF-Si) também apresentaram maiores valores para o ângulo de contato. A fibra HF-SiC70Si30 apresentou uma rugosidade superficial média de 0,154 μm e o ângulo de

contato com o valor de $58,79 \pm 0,43^\circ$; já a fibra HF-Si apresentou uma rugosidade superficial média de $0,248 \mu\text{m}$ e um ângulo de contato de $92,97 \pm 1,84^\circ$. Yue et al. (2019) explicam que superfícies que apresentam maior rugosidade tendem também a ser menos hidrofílicas.

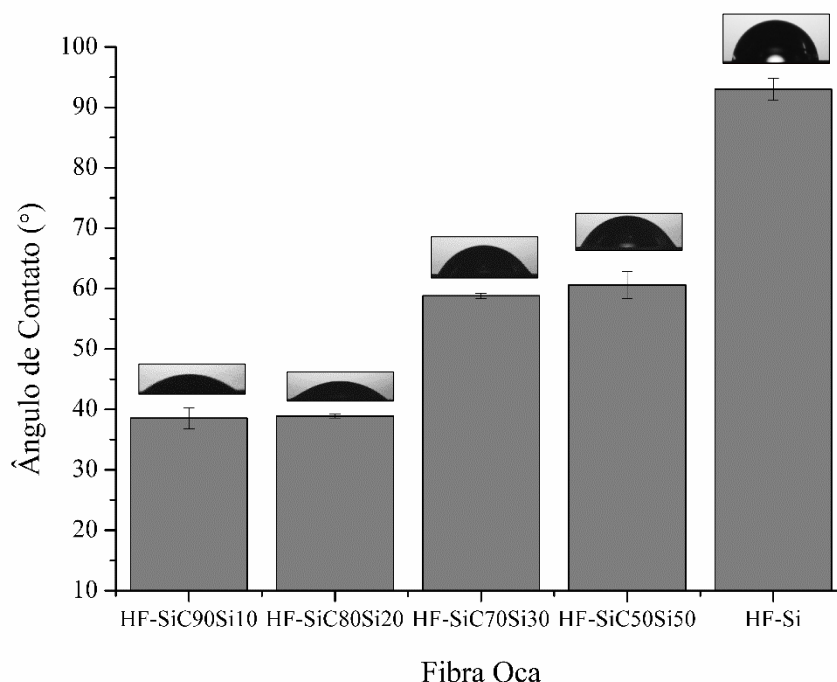
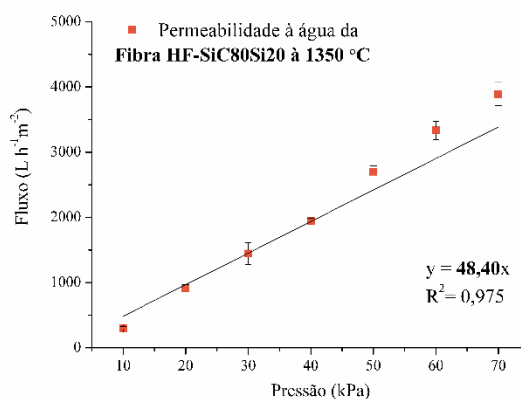
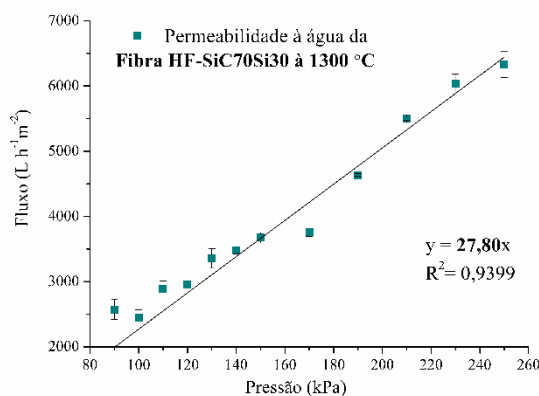


Figura 41 - Valores dos ângulos de contato entre a água e a superfície das fibras.

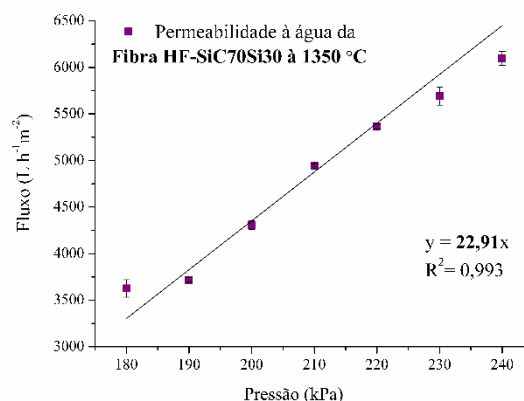
Alguns valores de permeabilidade à água foram mensurados para as fibras produzidas com Si e SiC, e são visualizados na Figura 42. A fibra HF-SiC80Si20, sinterizada a 1350°C , apresentou permeabilidade de $48,40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, conforme visualizado na Figura 42 (a). Este valor foi 2,11 vezes maior que o valor da permeabilidade da fibra HF-SiC70Si30, visualizado na Figura 42 (c). A diferença nestes valores é condizente com a diferença nos valores de distribuição de tamanho de poros para estas fibras, já que a fibra HF-SiC80Si20 apresentou maior porosidade interpartícula total (47%) comparada à fibra HF-SiC70Si30 (42%).



(a)



(b)



(c)

Figura 42 - Fluxo de água em função da pressão e permeabilidade à água das fibras (a) HF-SiC80Si20 sinterizada a 1350°C, (b) HF-SiC70Si30 sinterizada a 1300°C e (c) HF-SiC70Si30 sinterizada a 1350°C.

Os valores de permeabilidade a água da Fibra HF-SiC70Si30, sinterizada nas temperaturas 1300 °C e 1350 °C, foram próximos: 27,80 e 22,91 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot kPa^{-1}$, respectivamente. A diferença entre estes valores relaciona-se com a maior coalescência das partículas quando a fibra foi sinterizada a 1350°C, o que proporcionou um valor de permeabilidade à água menor que o verificado quando a fibra HF-SiC70Si30 foi sinterizada a 1300 °C. Chen et al. (2020) relataram uma permeabilidade à água de 1,6 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot kPa^{-1}$ para

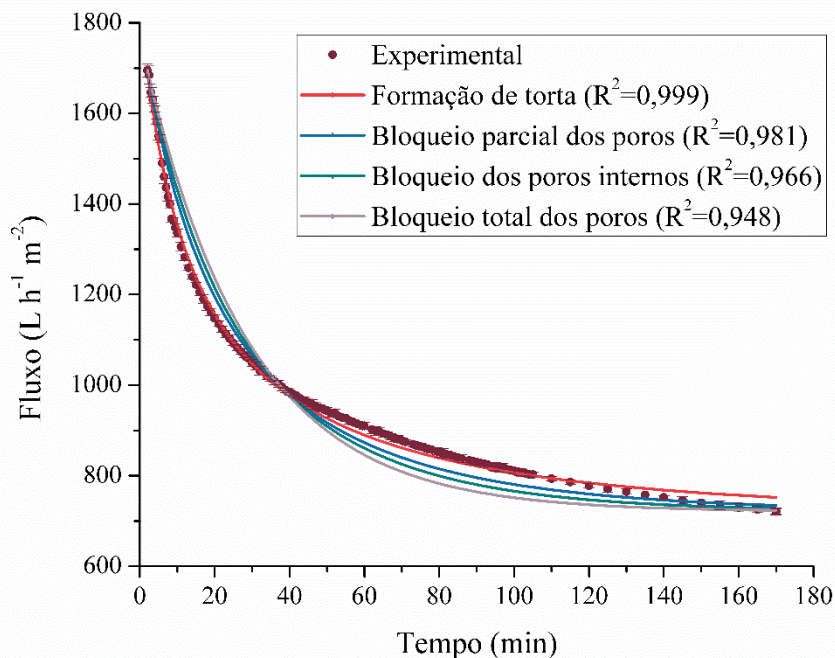
membranas compostas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ com tamanhos de poros entre 55 e 43 nm. Por outro lado, Das et al. (2020) verificaram permeabilidade à água de $132,98 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para membranas planas de SiC com tamanho médio de poros variando de 3,7 a 6,5 μm . Fraga et al. (2017) e Jiang et al. (2020) relataram valores de permeabilidade à água de 20,83 e 37 $\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, respectivamente, para membranas produzidas com SiC, ou seja, valores similares aos valores de permeabilidade obtidos deste estudo.

4.2.4. Aplicação da fibra HF-SiC70Si30 na separação de emulsão de óleo de soja

A Fibra HF-SiC70Si30 foi aplicada na separação de emulsões formadas com óleo de soja em água. A filtração foi realizada a 0,2 MPa até um fator de concentração de 1,67 e utilizou-se um volume de alimentação de 3,0 L. O comportamento do fluxo durante a filtração é visualizado na Figura 43 (a). O valor de, aproximadamente, $1700 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, refere-se ao fluxo inicial da emulsão e apresentou decaimento pronunciado nos primeiros 50 minutos de filtração, até se estabilizar em, aproximadamente, $700 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Xu et al. (2020) avaliaram a performance de membranas do tipo fibra oca de SiC, sinterizadas em atmosfera inerte a 2050 °C, na separação de emulsões de óleo em água e observaram que o fluxo inicial diminuiu em 1,6 vezes após um tempo de operação de 150 min.

As fotografias microscópicas e do aspecto visual da emulsão na alimentação e no permeado, obtidas com a filtração realizada com a fibra HF-SiC70Si30, são visualizadas na Figura 43 (b). As fotografias microscópicas permitiram mensurar os tamanhos das gotas de óleo na alimentação partindo de 1 até 8 μm . Após a filtração, foi verificada uma taxa de rejeição de óleo de 98,75% e as gotas de óleo no permeado foram mensuradas com tamanhos menores que 3 μm . Li et al. (2019) observaram similar redução no tamanho de gotas de óleo de emulsões de óleo e água por meio de membranas de nanofiltração.

a) Filtração com a Fibra HF-SiC70Si30



b) Imagens fotográficas e microscópicas de alimentado e permeado

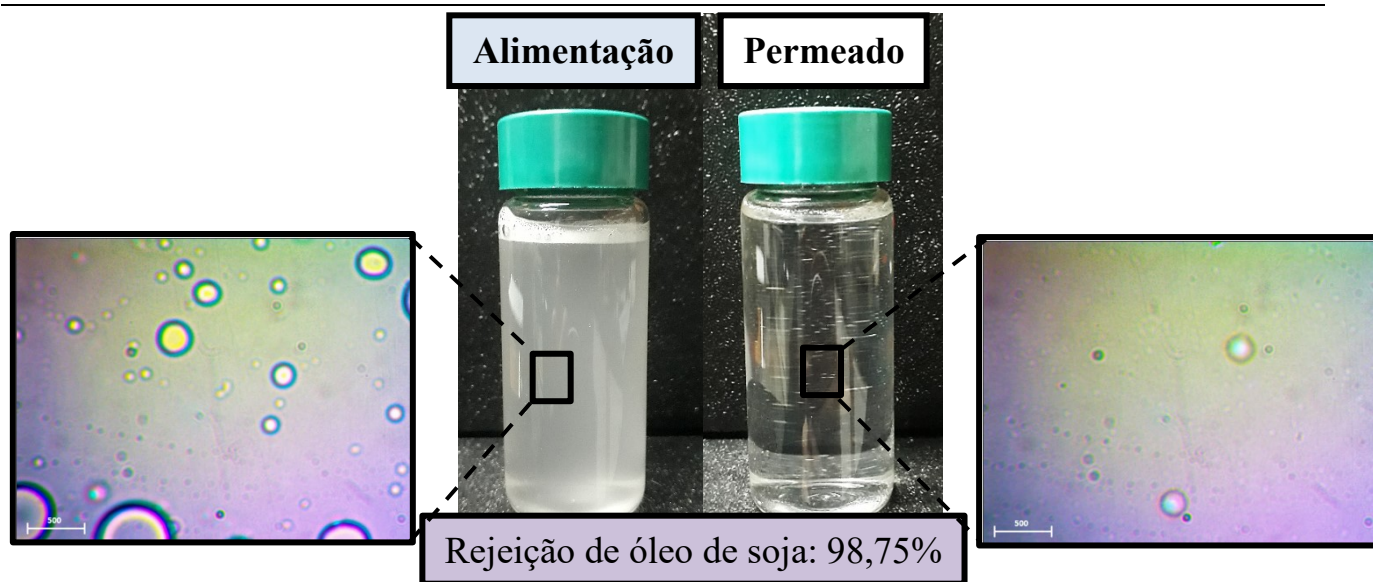


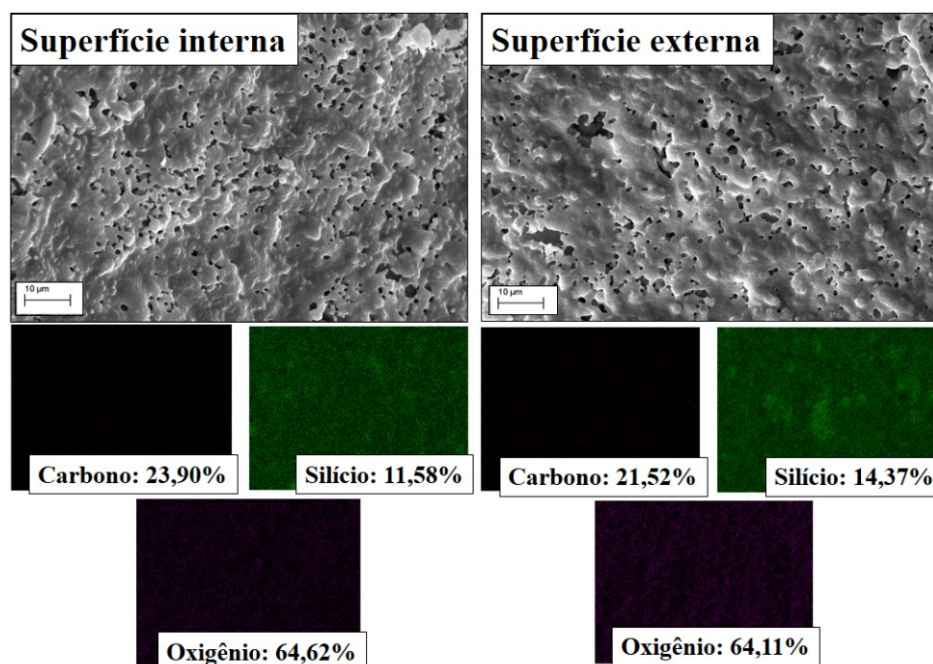
Figura 43 - Fluxo experimental e calculado (a), e aspecto visual e fotografias microscópicas (b) da emulsão de óleo de soja em água obtida com a filtração utilizando a Fibra HF-SiC70Si30.

A fim de avaliar a ocorrência de incrustação durante o processo de filtração, dados do fluxo experimental foram ajustados ao modelo proposto por Field et al. (1995) e foram adicionados também ao gráfico visualizado na Figura 43 (a). O melhor ajuste entre os dados experimentais e os calculados foram verificados para a formação de torta. Portanto, a formação de torta foi a principal ocorrência responsável pela incrustação da membrana durante a filtração da emulsão. Este comportamento foi esperado em razão do tamanho das gotas de óleo formadas na emulsão. Raji et al. (2020) produziram membranas de betonita de magnésio, do tipo fibra oca, para separação de emulsão de óleo em água com gotas de óleo entre 6 e 12 μm e reportaram a formação de uma camada de torta de óleo na superfície das membranas utilizadas. Raji et al. (2020) também observaram que o aumento no tempo de filtração resultou no aumento da taxa de rejeição de óleo devido a maior presença de gotas de óleo na superfície das membranas.

Lu et al. (2015) filtraram emulsões de óleo-água com diferentes tipos de surfactantes e observaram que o uso do surfactante Tween-80 (idêntico ao utilizado neste estudo) pode prevenir a penetração de gotas de óleo para o interior da membrana devido a sua característica hidrofílica. Lu et al. (2015) explicam que a característica hidrofílica do Tween-80 permite que esse surfactante seja aderido à superfície da membrana devido à própria interação hidrofílica formada. Assim, esta interação entre o Tween-80 e a superfície da membrana induz a redução da estabilidade das gotículas de óleo na emulsão, o que provoca a coalescência das gotas, com formação de gotas maiores e, também, a formação da torta na superfície da membrana

As imagens do EDS das superfícies interna e externa da fibra HF-SiC70Si30, antes e após o processo de filtração, são visualizadas na Figura 44. Nas imagens do EDS da Fibra HF-SiC70Si30 limpa, foi detectada a presença de carbono, oxigênio e silício, conforme visualizado na Figura 44 (a). Após a filtração – Figura 44 (b) –, o percentual de carbono nas superfícies da membrana aumentou devido à impregnação do óleo. O aumento no percentual de carbono na superfície interna da fibra foi mais pronunciado, uma vez que o deslocamento da emulsão na fibra, durante a filtração, ocorreu no sentido da superfície interna para a superfície externa da membrana. Logo, é possível detectar, ao analisar a Figura 44 (b), a presença da torta na superfície interna da fibra.

a) Fibra HF-SiC70Si30 limpa



b) Fibra HF-SiC70Si30 após filtração

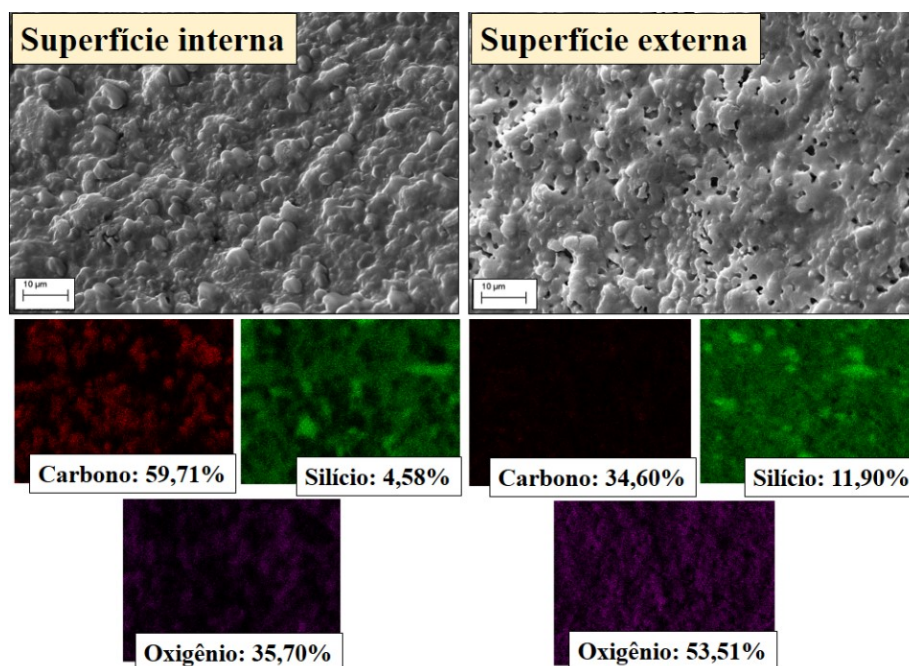


Figura 44 - Imagens do MEV e EDS da fibra HF-SiC70Si30 (a) limpa (antes do processo de filtração) e (b) após o processo de filtração.

Na Tabela 5, são apresentados os dados de turbidez e coordenadas de cor obtidos na alimentação e permeado oriundos da filtração realizada com a Fibra HF-SiC70Si30. Foi verificado também, nesta filtração, a redução significativa na turbidez e o aumento nos valores da coordenada L* para valores próximos de 100, o que indica clarificação considerável da emulsão, conforme também já observado por meio da análise da Figura 42.

Tabela 5 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L*, a* e b*) da emulsão de óleo de soja em água no permeado e concentrado da filtração realizada com a Fibra HF-SiC70Si30.

Amostra	Turbidez (NTU)	Cor		
		L*	a*	b*
Alimentação	443 ± 30,4	89,73 ± 1,43	0,16 ± 0,01	0,87 ± 0,04
Permeado	4,5 ± 0,1	99,84 ± 0,03	0,02 ± 0,01	0,13 ± 0,01

A comparação entre diferentes membranas cerâmicas aplicadas na retenção de óleo é visualizada na Tabela 6. A fibra HF-SiC70Si30 sinterizada a 1350°C, conforme já citado, apresentou resistência mecânica adequada (42,25 ± 3,39 MPa) e retenção de óleo (98,75 %) considerável, e essas características são comparadas aos valores reportados na literatura. Xu et al. (2020) produziram fibras ocas de SiC que apresentaram uma rejeição de óleo de soja menor (93,5 %) do que aquela observada para a Fibra HF-SiC70Si30, e, ainda, utilizaram temperatura de sinterização superior (2050 °C), além de necessitar de uma atmosfera inerte. Fraga et al. (2017) produziram membranas tubulares de SiC que, quando sinterizadas a temperaturas maiores que 2000 °C, apresentaram uma taxa de rejeição de óleo vegetal de 93,75 %. Das et al. (2020) produziram membranas de geometria disco planas de SiC que, quando sinterizadas a temperaturas a 1400 °C, resultaram numa taxa de rejeição de água residual oleosa de 89%.

Tabela 6 - Aplicações e performance de membranas cerâmicas para o tratamento de emulsões de óleo-água.

Material da membrana (Referência)	Geometria da membrana	Temp. (°C)	Resist. Mecânica (MPa)	Tipo de óleo	C_o* (ppm)	Rejeição de óleo (%)
SiC/NaA zeólita (Jiang et al., 2020)	Discos circulares	1000	40	Óleo lubrificante	500	98,52
SiC (Xu et al., 2020)	Fibra oca	2050	102,3	Óleo de soja	200	93,5
Caolim (Hubadillah et al., 2017b)	Fibra oca	1500	63,10	Água residual oleosa	-	100
SiC (Das et al., 2020)	Discos circulares	1400	38-28	Água residual oleosa	1557	89
SiC (Fraga et al., 2017)	Tubulares	>2000	-	Óleo vegetal	4800	93,75
Si ₃ N ₄ (Abadikhah et al., 2019)	Fibra oca	1700	175	Água produzida em campo petrolífero	21000	95
Aço inoxidável/TiO ₂ (Li et al., 2019)	Fibra oca de três canais	1100	-	Óleo vegetal	5000	99,8
Espinélio (Este trabalho)	Fibra oca	1350	54,88	Óleo de soja	5000	94,5
SiC/Si (Este trabalho)	Fibra oca	1350	42,25	Óleo de soja	5000	98,75

*C_o: Concentração inicial (ppm);

Finalmente, o reuso da fibra HF-SiC70Si30 para filtração de emulsão formada por óleo de soja e água foi avaliado, conforme visualizado na Figura 45. Após o primeiro uso da fibra, ela foi limpada por meio de sonicação, durante 30 minutos, conforme proposto por Jiang et al. (2020). O fluxo inicial diminuiu de $1700 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (primeiro ciclo) para $1400 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (segundo ciclo). Assim, verificou-se uma recuperação de 84% do fluxo inicial no reuso da fibra. Jiang et al. (2020) também testaram o reuso de membranas de SiC no processo de separação de emulsão de óleo-água e observaram uma recuperação de 87% no valor do fluxo inicial após a limpeza da fibra, também realizada por meio da sonicação. Xu et al. (2020) obtiveram uma recuperação de 88,3% do fluxo inicial de fibras ocas produzidas com SiC no segundo ciclo após a limpeza por imersão em soluções de NaOH. Após o reuso da Fibra HF-SiC70Si30, foi verificado um incremento na taxa de remoção de óleo de $98,75 \pm 0,95$ (primeiro ciclo) para $99,10 \pm 0,04\%$ (segundo ciclo). Percebe-se que a eficiência na remoção de óleo não foi comprometida no segundo ciclo de uso.

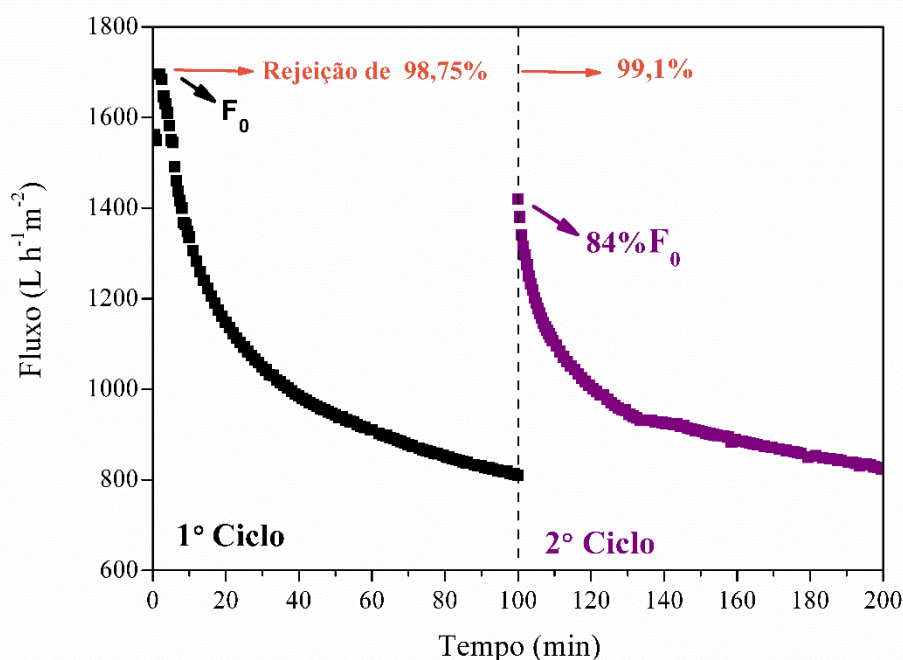


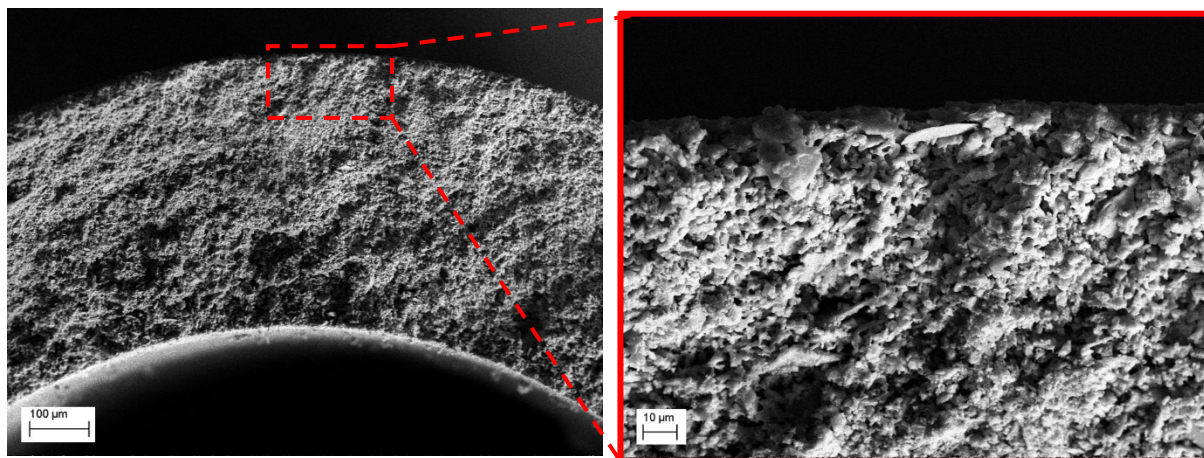
Figura 45 - Gráfico do perfil do fluxo versus tempo obtido na filtração e reuso da fibra oca HF-SiC70Si30.

4.2.5. Avaliação do uso de maior teor de silício na Fibra HF-Si (45%)

Conforme citado, a fibra HF-Si, visualizada na Figura 36 (f), foi produzida com teor de material cerâmico presente na suspensão cerâmica de 30% em massa. Essa carga cerâmica (30% em massa na suspensão cerâmica) foi utilizada em todas as fibras (HF-SiC, HF-SiC90Si10, HF-SiC80Si20, HF-SiC70Si30 e HF-Si) para comparação entre elas. Porém, nesta composição, a fibra HF-Si apresentou uma estrutura com baixa resistência mecânica, variando de $7,2 \pm 1,8$ MPa (quando sinterizada a 1100 °C) até $14,2 \pm 2,8$ MPa (quando sinterizada a 1350 °C), conforme visualizado na Figura 39. Além disso, conforme já abordado, a fibra HF-Si não apresentou nenhum comprometimento em sua estrutura durante sua sinterização entre 1100 °C e 1350 °C. Diante disso, foi avaliado o uso de um teor de 45% em massa de material cerâmico na suspensão cerâmica, Fibra HF-Si (45%), conforme visualizado no fluxograma da Figura 16.

A estrutura da Fibra HF-Si (45%) é visualizada na Figura 46. Na seção transversal da Fibra HF-Si (45%), visualizada na Figura 46 (a), não foi verificada a presença de filamentos, assim como ocorreu com a Fibra HF-Si, visualizada na Figura 36 (f). Esta ausência de filamentos já era prevista, visto que o aumento na carga cerâmica na estrutura da suspensão cerâmica tende a dificultar a formação dos filamentos. A resistência mecânica da Fibra HF-Si (45%) foi de $46,25 \pm 2,46$ MPa, ou seja, um valor consideravelmente maior que o observado para a Fibra HF-Si ($14,22 \pm 2,77$ MPa). Esse aumento no valor da resistência mecânica ocorreu em razão do aumento da espessura e do diâmetro externo. Para a Fibra HF-Si (45%), a espessura e o diâmetro interno apresentaram os valores, respectivamente, de $0,0365 \pm 0,0027$ cm e $0,2476 \pm 0,0028$ cm; enquanto a espessura e o diâmetro interno da Fibra HF-Si, apresentaram os valores, respectivamente, de $0,0193 \pm 0,0052$ cm e $0,1919 \pm 0,0056$ cm. Quando é adicionado uma maior carga de material cerâmico na suspensão cerâmica, aumenta-se a viscosidade da suspensão e, por isso, ocorre aumento nas espessuras das fibras durante o processo de extrusão.

a) Seção Transversal



b) Superfície externa

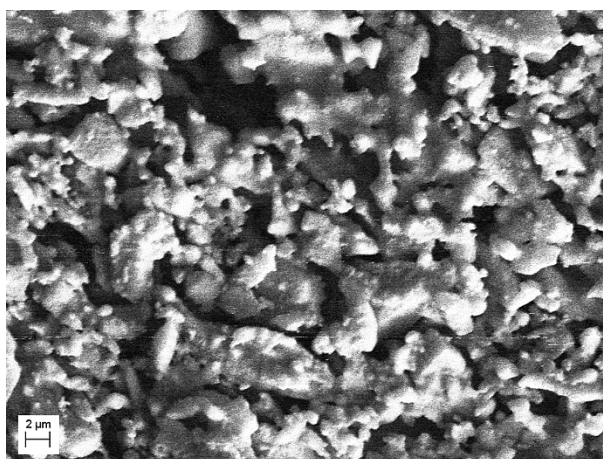


Figura 46 - Imagens do MEV da (a) seção transversal e da (b) superfície externa da fibra oca HF-Si (45%).

A distribuição de tamanho de poros da fibra HF-Si (45%) é visualizada na Figura 47. Como a fibra não apresentou filamentos em sua estrutura, foi observado apenas um pico com tamanho de 1,78 μm , referente à região esponjosa da fibra. Hubadillah et al. (2018a) produziram fibras ocas a partir de sílica amorfa e cristalina, material obtido pela degradação térmica de resíduos de casca de arroz. Verificou-se, também, uma estrutura simétrica nas fibras, na qual não foi observada a formação de uma região filamentosa. Por fim, apenas um pico foi detectado nos gráficos de distribuição de tamanho de poros. Nas fibras produzidas

com a sílica amorfa, o pico apresentou valores entre 1,63-3,41 μm quando sinterizadas a 1200 $^{\circ}\text{C}$; já as fibras produzidas com sílica cristalina, os picos apresentaram valores entre 0,55 e 2,3 μm quando sinterizadas a 1200 e 1300 $^{\circ}\text{C}$.

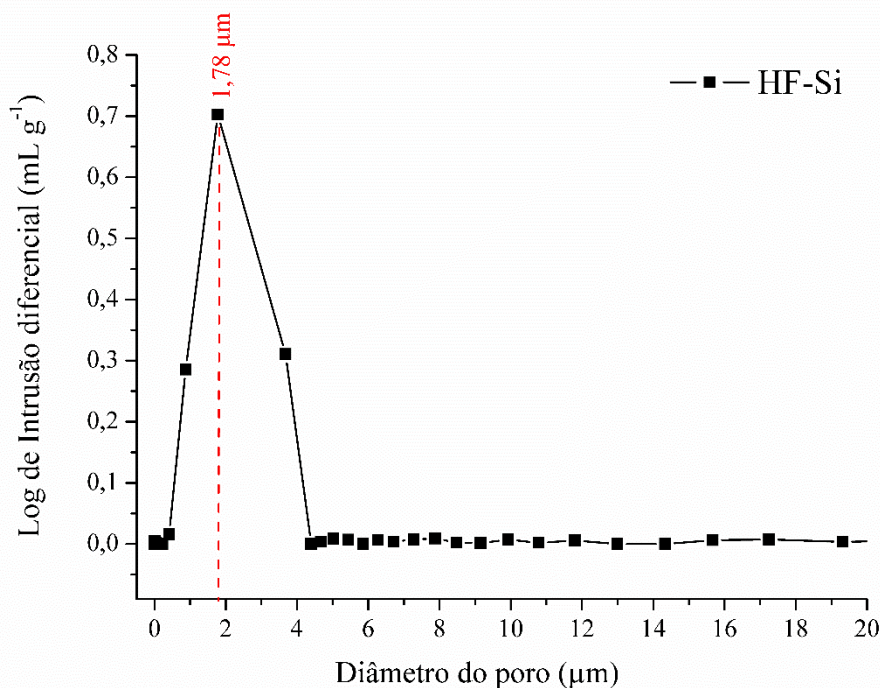


Figura 47 - Distribuição de tamanho de poros na fibra HF-Si (45%).

Na Figura 48, é visualizado o fluxo de água em função da pressão da fibra HF-Si (45%), juntamente com a permeabilidade à água que apresentou um valor de $48,15 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$. Este valor foi próximo ao verificado para a fibra HF-SiC80Si20 ($48,40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) e 2,1 vezes maior que o valor observado para a fibra HF-SiC70Si30 ($22,91 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$). A permeabilidade à água da fibra HF-Si (45%) não pôde ser comparada com a fibra HF-Si, uma vez que, devido à fragilidade da fibra HF-Si, os dados referentes a permeabilidade a água não puderam ser coletados.

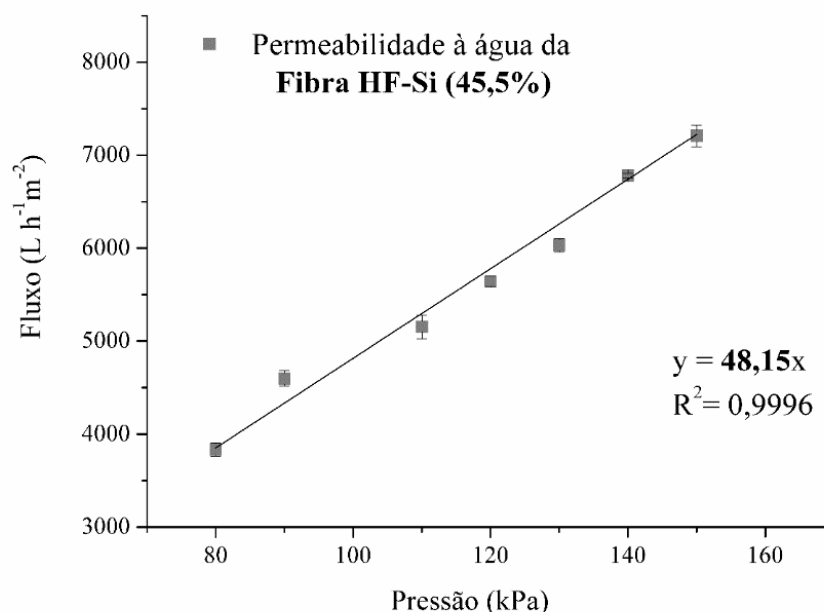
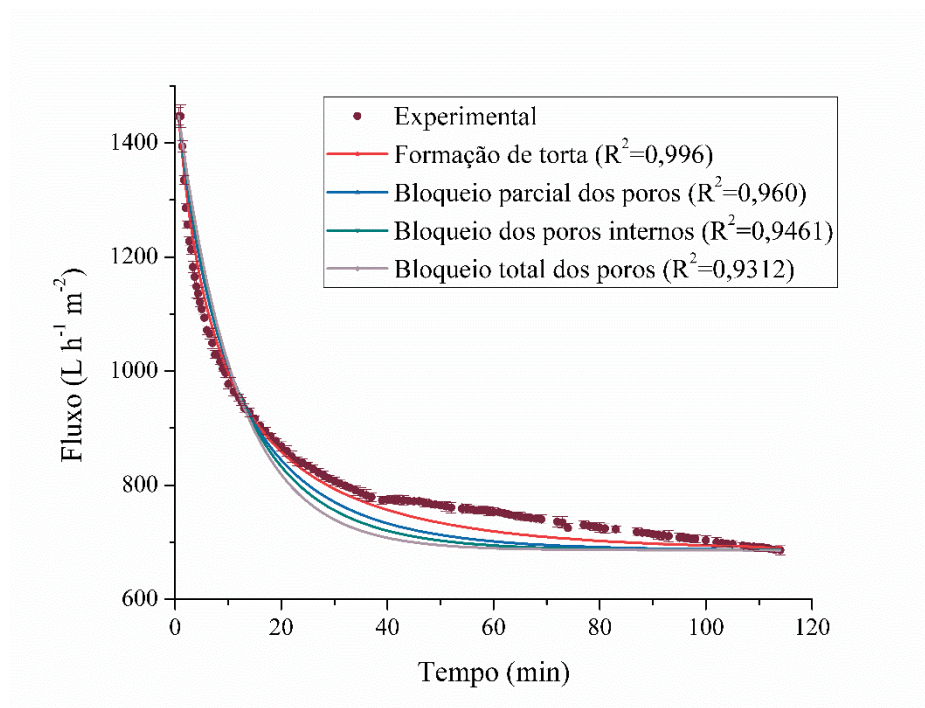


Figura 48 - Dados de fluxo de água em diferentes pressões e permeabilidade a água para a Fibra HF-Si (45%).

4.2.6. Aplicação da Fibra HF-Si (45%) na separação de emulsão de óleo de soja

A fibra HF-Si (45%) também foi aplicada na separação de emulsão formada por óleo de soja e água. A pressão utilizada na filtração foi de 0,1 MPa, e a filtração ocorreu até um fator de concentração de 1,8. Utilizou-se um volume de alimentação de 3,0 L. O comportamento do fluxo é visualizado na Figura 49 (a). O fluxo inicial da emulsão foi de aproximadamente $1450 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$, e apresentou um decaimento mais pronunciado nos primeiros 40 minutos de filtração, com estabilização em, aproximadamente, $750 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. Como a permeabilidade à água da fibra HF-Si (45%) foi 2,10 vezes maior que a da fibra HF-Si70Si30, utilizou-se, na filtração com a fibra HF-Si (45%), uma pressão menor (0,1 MPa). Essa menor pressão utilizada, justifica o menor fluxo inicial observado na filtração realizada com a fibra HF-Si (45%), quando comparada ao fluxo inicial observado na filtração realizada com a fibra HF-Si70Si30 ($1700 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$), conforme visualizado na Figura 43 (a).

a) Filtração de emulsão de óleo de soja com a Fibra HF-Si (45,5%)



b) Fotografias alimentado e concentrado



Figura 49 - Dados de (a) fluxo experimental e calculado, e (b) Aspecto visual e fotografias microscópicas da emulsão de óleo de soja em água, obtidos com a filtração realizada com a fibra HF-Si (45%).

A filtração realizada com a fibra HF-Si (45%) proporcionou excelente rejeição de óleo no valor de 98,32 %. Fotografias do aspecto visual das amostras de alimentado e permeado são visualizadas na Figura 49 (b), nas quais é possível detectar nitidamente que houve separação. Na Tabela 7, estão apresentados dados referentes aos valores de turbidez e parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*). A turbidez reduziu consideravelmente em aproximadamente 95% do alimentado para o permeado, o parâmetro L^* apresentou um valor próximo de 100 no permeado, e os parâmetros a^* e b^* , apresentaram redução em seus valores do alimentado para o permeado, e isso indica que o fluido foi clarificado.

Os dados de fluxo experimental, visualizados na Figura 49 (a), também foram ajustados ao modelo proposto por Field et al. (1995) e adicionados ao gráfico. Percebe-se que o melhor ajuste foi verificado para a formação de torta, assim como ocorreu com a filtração realizada pela fibra HF-SiC70Si30, conforme visualizado na Figura 43 (a). Este resultado já era previsto, uma vez que a concentração na alimentação das filtrações realizadas com ambas as fibras (HF-SiC70Si30 e HF-Si (45%)) foram idênticas. Interessante destacar que a fibra HF-Si (45%) não apresentou região filamentosa, diferentemente do que ocorre com a fibra HF-SiC70Si30, conforme visualizado na Figura 36 (d). Além disso, o pico referente aos poros da região esponjosa para as fibras HF-Si (45%) e HF-SiC70Si30 – visualizados, respectivamente, nas Figuras 47 e Figura 40 (c) – apresentaram valores próximos: 1,78 μm e 1,73 μm , respectivamente. Portanto, como a filtração realizada com a fibra HF-SiC70Si30 ocorreu formação de torta, também seria esperado a formação de torta quando a filtração fosse realizada com a fibra HF-Si (45%), diante das caracterizações estruturais destas fibras.

Tabela 7 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) da emulsão de óleo de soja em água obtidos na alimentação e permeado da filtração com a fibra HF-Si (45%).

Amostra	Turbidez (NTU)	Cor		
		L^*	a^*	b^*
Alimentação	$457 \pm 11,13$	$85,18 \pm 0,30$	$0,23 \pm 0,0$	$1,33 \pm 0,01$
Permeado	$23,0 \pm 0,0$	$98,66 \pm 0,12$	$0,09 \pm 0,0$	$0,86 \pm 0,01$

A fibra HF-Si (45%) também foi avaliada quanto ao reuso, conforme visualizado na Figura 47. A fibra foi reutilizada, após limpeza por meio da sonicação, e, no segundo uso, o fluxo inicial foi recuperado em 96%. Já a taxa de rejeição durante o reuso diminuiu de 98,32% para 96,77%. Ao se comparar esta taxa de recuperação com a taxa de recuperação obtida com a Fibra HF-SiC70Si30 (taxa de recuperação de 84%, conforme Figura 45), verifica-se que a recuperação do fluxo foi maior na fibra HF-Si (45%). Esta maior recuperação do fluxo pode ser oriunda da permeabilidade à água da fibra HF-Si (45%), conforme visualizado na Figura 48, que apresentou um valor aproximadamente 2,1 vezes maior que a permeabilidade a água na fibra HF-SiC70Si30, conforme visualizado na Figura 42 (c).

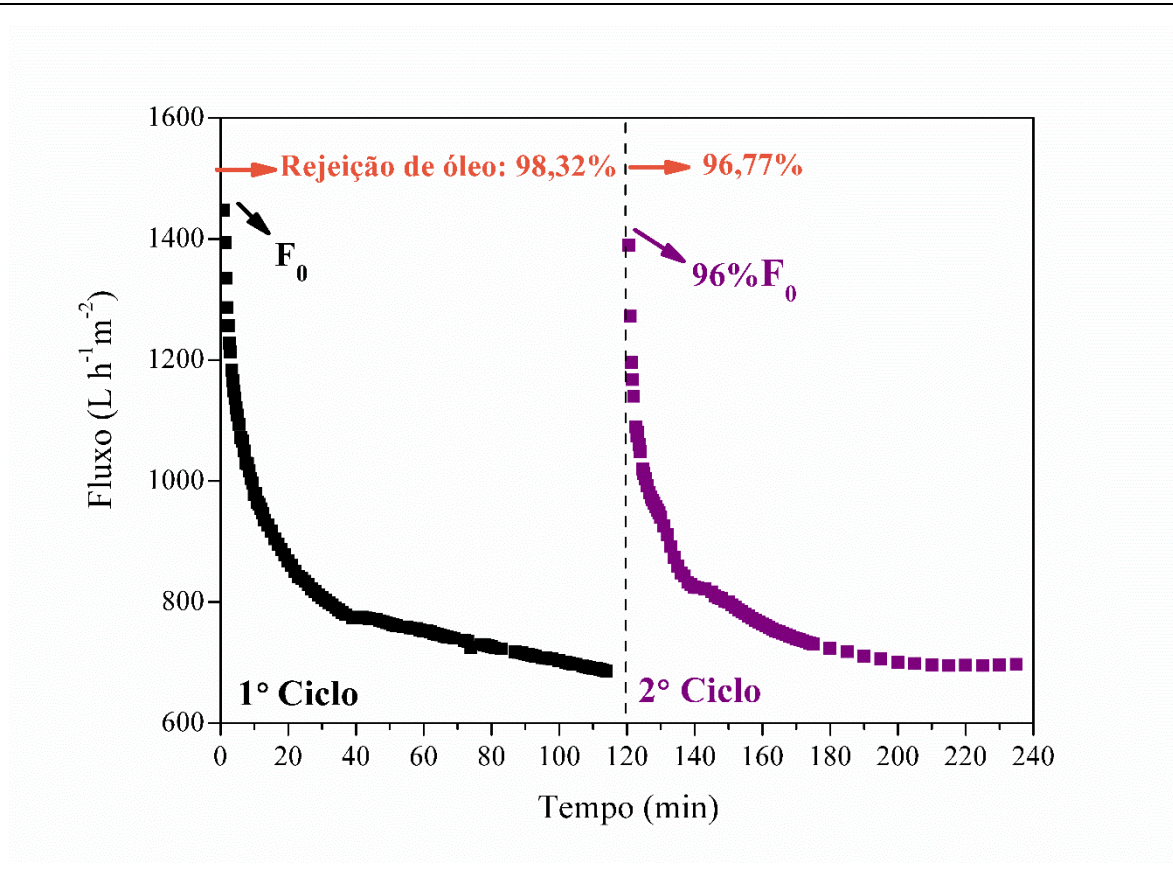


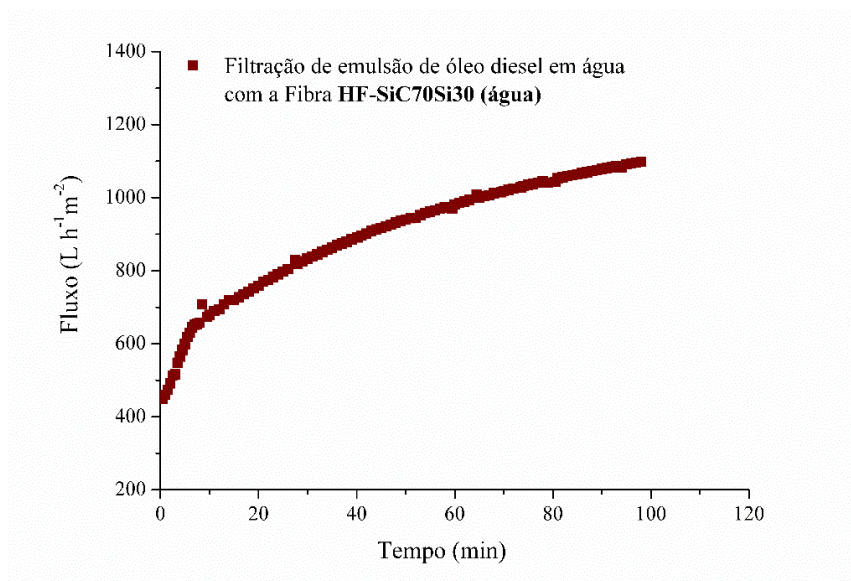
Figura 50 - Gráfico do perfil do fluxo versus tempo obtido na filtração e reuso da Fibra HF-Si (45%).

4.2.7. Aplicação da Fibra HF-SiC70Si30 na separação de emulsão de diesel

A Fibra HF-SiC70Si30 também foi avaliada na separação de emulsões formadas por óleo diesel e água. A filtração foi realizada a 0,2 MPa, e a filtração ocorreu até um fator de concentração de concentração de 1,67 para emulsão de diesel. Utilizou-se um volume de alimentação de 3,0 L. O gráfico de fluxo resultante desta filtração apresentou um comportamento atípico, conforme visualizado na Figura 51. A filtração apresentou um valor consideravelmente baixo de fluxo inicial ($450 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$), quando comparada à filtração realizada com óleo de soja ($1700 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ – conforme visualizado na Figura 43 (a)). Porém, este fluxo foi aumentando com o decorrer da filtração até atingir o valor de $1100 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. A filtração foi encerrada após atingir o fator de concentração de 1,67.

O aspecto visual e as fotos microscópicas das emulsões formadas por diesel em água, tanto na alimentação quanto no permeado, são visualizados na Figura 51 (b). As gotas de óleo formadas na emulsão com diesel apresentaram dimensões de diâmetro variados entre 6 e $14 \mu\text{m}$; já no permeado, as gotas apresentaram diâmetro entre 1 e $3 \mu\text{m}$. Apesar de as emulsões formadas por diesel apresentarem tamanhos de gotas maiores do que as verificadas na emulsão de óleo de soja, a taxa de rejeição de óleo foi de 83,27%, conforme visualizado na Figura 51 (b), ou seja, um valor menor que a taxa de rejeição obtida para o óleo de soja (98,75%), conforme visualizado na Figura 43 (b), ao se utilizar a mesma fibra (HF-SiC70Si30). Os dados referentes a redução na turbidez e as alterações nos parâmetros de cor são visualizados na Tabela 8, em que se verificaram alterações significativas. Houve redução na turbidez de aproximadamente 99%, e os dados referentes a cor demonstraram que a solução foi consideravelmente clarificada.

a) Filtração com a Fibra HF-SiC70Si30 (água)



b) Fotografias de alimentado e concentrado

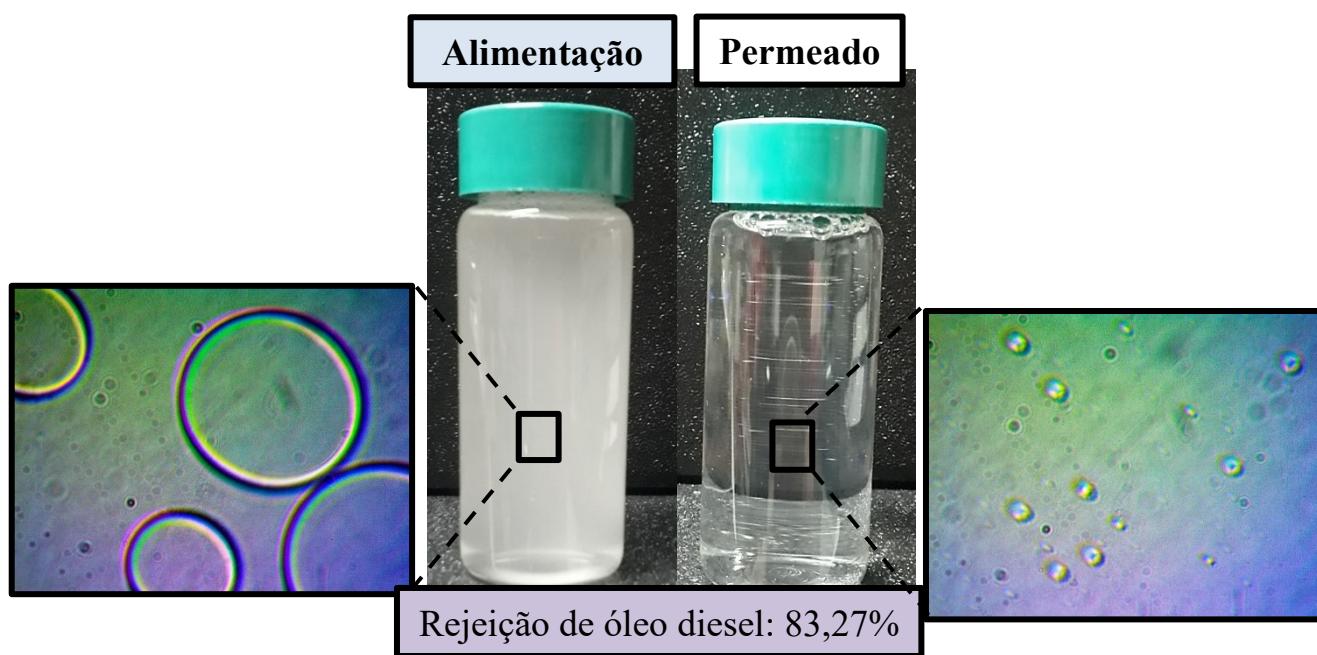


Figura 51 - Dados de (a) Fluxo experimental, e de (b) fotografias com aspecto visual das amostras de alimentado e permeado, referentes à filtração da emulsão de óleo diesel em água utilizando a Fibra HF-SiC70Si30 (água) sinterizada a 1350 °C.

Tabela 8 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) da emulsão de óleo diesel em água antes e após a filtração realizada com a fibra HF-SiC70Si30.

Amostra	Turbidez (NTU)	Cor		
		L^*	a^*	b^*
Alimentação	$526 \pm 10,6$	$87,25 \pm 0,12$	$0,09 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$
Permeado	$5,3 \pm 0,1$	$99,69 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,29 \pm 0,01$

Nagasawa et al. (2020) estudaram as causas de incrustação na filtração de emulsões de óleo-água utilizando membranas tubulares produzidas com diferentes materiais cerâmicos. Nas filtrações realizadas por Nagasawa et al. (2020), também foram observados alguns comportamentos atípicos para o fluxo, no qual o fluxo aumentou com o decorrer da filtração em algumas filtrações realizadas com membranas tubulares de carbetto de silício. De acordo com Nagasawa et al. (2020), a incrustação está relacionada com o tamanho dos poros e com a carga superficial da membrana, além disso, o efeito da carga superficial é mais significativo em membranas com poros maiores, enquanto nas membranas com poros menores, as gotas de óleo são realmente acumuladas na superfície das membranas devido ao tamanho dos poros menores. Nagasawa et al. (2020) explicam que, quando a emulsão e a membrana apresentam cargas carregadas opostas, as gotas de óleo podem ser deformadas de forma a entrar nos poros e prejudicar a taxa de rejeição de óleo. Porém, independentemente do fator que tenha mais influenciado a incrustação, a formação de torta é um fenômeno comum em filtrações que envolvem emulsões formadas por óleo e água.

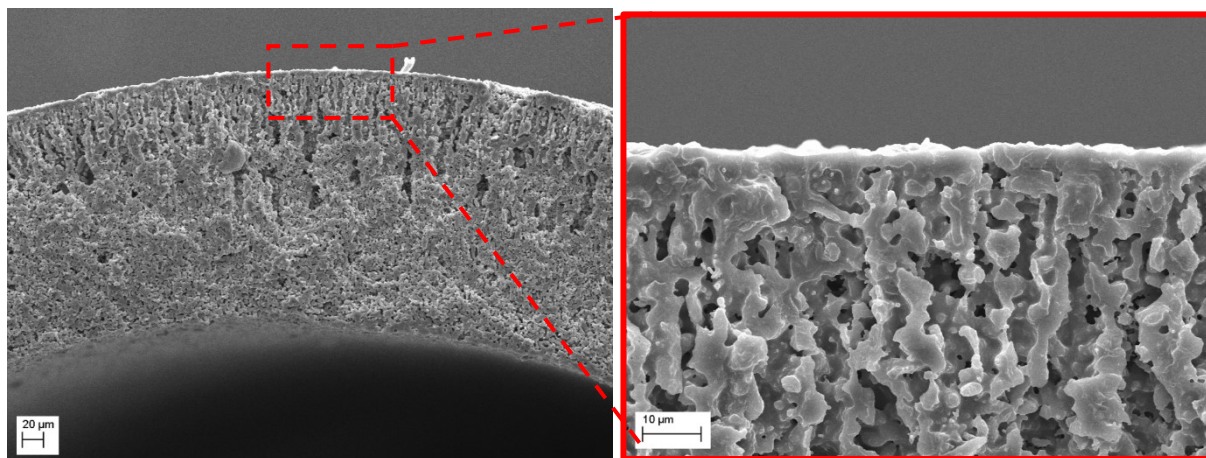
4.2.8. Fabricação e caracterização da Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool)

Após a Fibra HF-SiC70Si30 ter sido avaliada na separação de emulsão de óleo diesel e água, e a taxa de rejeição não ter sido tão alta (83,27%) como foi verificado na separação de óleo de soja (98,75%), a fabricação da Fibra HF-SiC70Si30 foi avaliada modificando o coagulante interno durante o processo de extrusão, a fim de se testar uma nova estrutura porosa

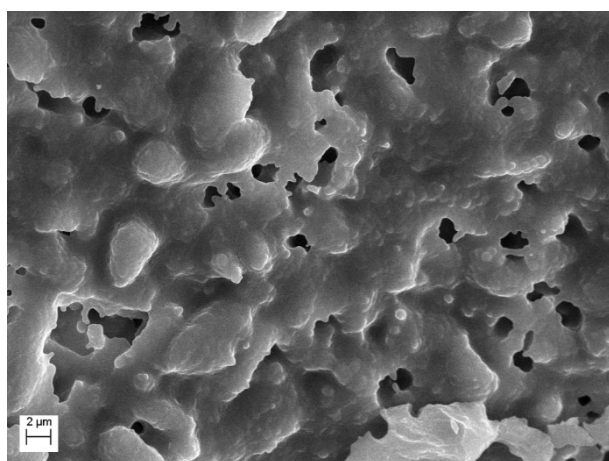
obtida com a membrana. Assim, uma nova fibra foi produzida utilizando os mesmos parâmetros da Fibra HF-SiC70Si30, mas com um *air-gap* de 0 cm, e utilizando, como coagulante interno, durante o processo de extrusão, uma mistura de solventes composta por 70% de DMSO e 30% de etanol em massa. A fibra produzida utilizando esta mistura de solventes foi nomeada de fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), conforme visualizado no fluxograma da Figura 16. A escolha desta composição para coagulante interno foi baseada nos estudos feitos por Silva et al. (2020). Quando se utiliza solvente (como coagulante interna), em vez de não solvente, é necessária a ausência de *air-gap*. Assim, a inversão de fases na superfície externa da fibra inicia-se tão logo a suspensão deixa a extrusora e, conseqüentemente, a geometria do tipo fibra oca é mantida. Nesta etapa de resultados, a Fibra HF-SiC70Si30, que foi produzida utilizando água como coagulante interno, será denominada de Fibra HF-SiC70Si30 (água), a fim de facilitar as comparações que serão feitas com a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool).

As imagens da estrutura verificada na fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) são visualizadas na Figura 52. Na seção transversal, visualizada na Figura 52 (a), foi possível observar a ocorrência da formação de filamentos apenas a partir da superfície externa da fibra. Conforme mencionado, estes filamentos são oriundos da saída de solvente da fibra e entrada de não-solvente (água), promovendo a inversão de fases. Assim, esse deslocamento de solvente (DMSO) e não-solvente (água) promove a formação dos filamentos. Como o coagulante interno foi uma mistura de solventes, essa troca ocorreu apenas a partir da superfície externa, de modo que se verificou uma camada esponjosa na região a partir da superfície interna. Ao se observar as superfícies interna e externa (por meio da análise das Figuras 52 (b) e (c), respectivamente), foi possível verificar que a superfície externa apresentou uma estrutura na qual as partículas estão mais aglutinadas quando comparada a estrutura analisada na superfície interna. Este comportamento se relaciona tanto ao processo de inversão de fases, quanto com o processo de sinterização e oxidação na superfície externa da fibra, conforme já discutido de forma detalhada no tópico 4.2.3 deste trabalho.

a) Seção Transversal



b) Superfície interna



c) Superfície externa

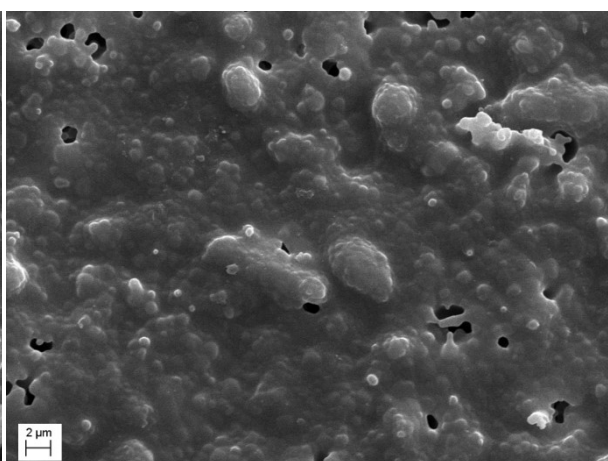


Figura 52 - Imagens do MEV da Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) sinterizada a 1350°C na: (a) seção transversal, (b) superfície interna e (c) superfície externa.

No estudo realizado por Silva et al. (2020), a mesma composição de solventes foi utilizada como coagulante interno na fabricação de fibras ocas produzidas com Al_2O_3 . Silva et al. (2020) observaram a formação de filamentos apenas a partir da superfície externa da fibra. Porém, os filamentos formados atravessaram toda espessura das fibras de forma que, na superfície interna, foram observados poros oriundos destes filamentos. Como as partículas Al_2O_3 utilizadas por Silva et al. (2020) apresentaram diâmetros menores que 1 µm, a formação

de filamentos ocorre com mais facilidade, comparadas as partículas de SiC e Si deste estudo, que apresentam diâmetros médios de 5,75 μm e 4,12 μm , respectivamente.

Na Tabela 9, é visualizado o comparativo referente a algumas caracterizações realizadas entre as fibras HF-SiC70Si30 (água) e HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool). Com relação as regiões filamentosa e esponjosa, as regiões filamentosas, oriundas a partir da superfície externa, representaram 38,18 % e 41,36% da espessura total das fibras, para as fibras HF-Si70Si30 (água) e HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), respectivamente. Já a região filamentosa oriunda a partir da superfície interna representou 42,93% da espessura total da fibra para a fibra HF-SiC70Si30 (água); já com relação à fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), não ocorreram filamentos, conforme já mencionado. Assim, a maior parte da estrutura observada na fibra HF- SiC70Si30 (água) foi formada por região filamentosa, enquanto a fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) apresentou sua estrutura composta de 41,36% por região filamentosa e 58,64% por região esponjosa. Essas diferenças nas estruturas das fibras são responsáveis pelos valores da resistência mecânica e da permeabilidade à água. A ausência de filamentos oriundos da superfície interna na fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), promoveu um aumento na resistência mecânica da fibra de 35% (Tabela 9), e, no caso da permeabilidade à água, foi observado uma redução de 22,91 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$ para a fibra HF-SiC70Si30 (água), conforme visualizado na Figura 42 (c), para 4,29 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$ na fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), conforme visualizado na Figura 53 (a).

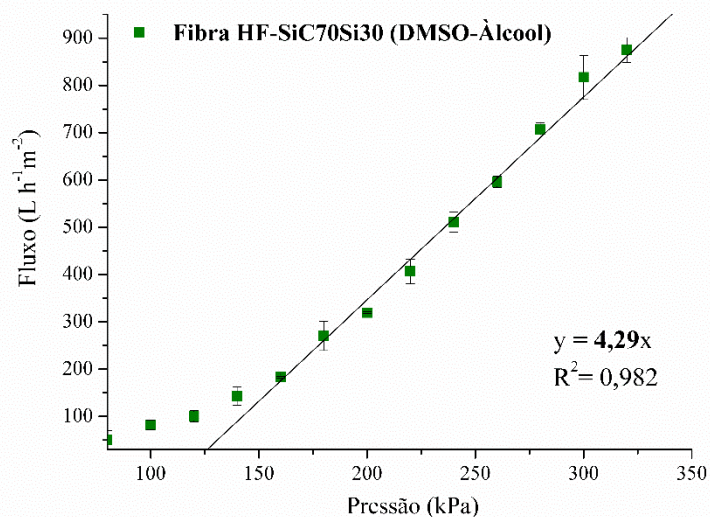
Além disso, conforme visualizado na Tabela 9, ocorreram mudanças nas dimensões das fibras no que se refere ao diâmetro externo e espessura. É comum que existam mudanças nestes valores diante de alterações nos parâmetros de extrusão. Assim, o uso da mistura de solventes formada por DMSO e álcool, juntamente com a ausência de *air-gap*, proporcionou um aumento no diâmetro externo da fibra e uma redução na espessura de aproximadamente 16% e 21%, respectivamente.

Tabela 9 – Comparativo referente às estruturas, dimensões e resistência mecânica, entre as fibras HF-SiC70Si30 (água) e HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool).

Caracterização	HF-SiC70Si30 (Água)	HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool)
Camada filamentosa externa	38,18%	41,36 %
Camada filamentosa interna	42,93%	0,00 %
Diâmetro externo (cm)	$0,1778 \pm 0,0023$	$0,2063 \pm 0,0014$
Espessura (cm)	$0,0242 \pm 0,0058$	$0,0191 \pm 0,0009$
Resistência mecânica (MPa)	$42,25 \pm 3,39$	$57,04 \pm 11,93$

Além das caracterizações já mencionadas, a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) também foi avaliada com relação à resistência química, conforme visualizado no gráfico da Figura 53 (b). Na análise de resistência química, a resistência mecânica da fibra é mensurada em função do tempo em que esta fibra está em contato com soluções ácidas e básicas. Conforme observado na Figura 53 (b), de modo geral, a fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) apresentou menor resistência química em solução básica, quando comparada com a solução ácida. Os valores de resistência mecânica da fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) foram medidos a cada 24 horas. Quando as fibras foram imersas em solução aquosa ácida com 20% de H₂SO₄ (solução ácida), apresentaram decréscimo no valor da resistência mecânica de 32,1%, após um intervalo de 72 horas. Já quando as fibras foram imersas em solução aquosa básica com 1% de NaOH (em base volumétrica), após o mesmo intervalo de tempo, este decréscimo na resistência mecânica foi de 58,6%, conforme Figura 53 (b). Após o intervalo de 72 horas, tanto as fibras imersas na solução ácida, quanto as imersas em solução básica, apresentaram valores das resistências mecânica praticamente constantes. No caso das fibras em contato com a solução ácida, a resistência mecânica se manteve constante na faixa de, aproximadamente, 40 MPa; já no caso das fibras em contato com a solução básica, a resistência mecânica se manteve constante em, aproximadamente, 23 MPa, após 72 horas. Como as resistências finais das fibras em contato com solução ácida foi maior que nas fibras em contato com solução básica, pode-se afirmar que as fibras são mais resistentes a soluções que apresentam caráter ácido quando comparadas com soluções de caráter básico.

a) Permeabilidade à água



b) Resistência Química

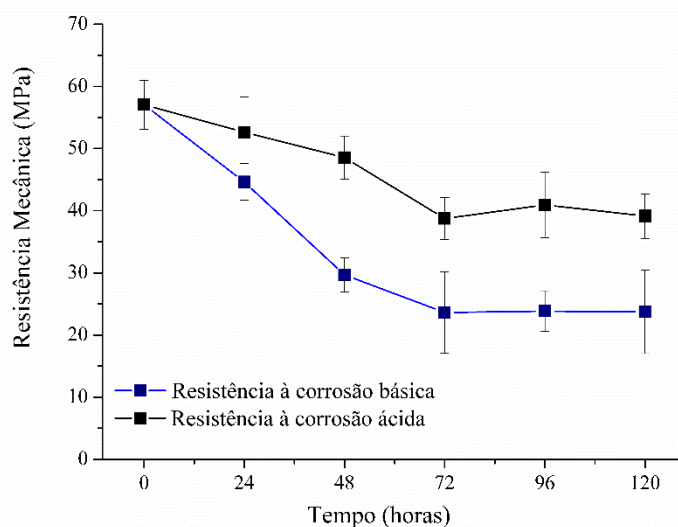


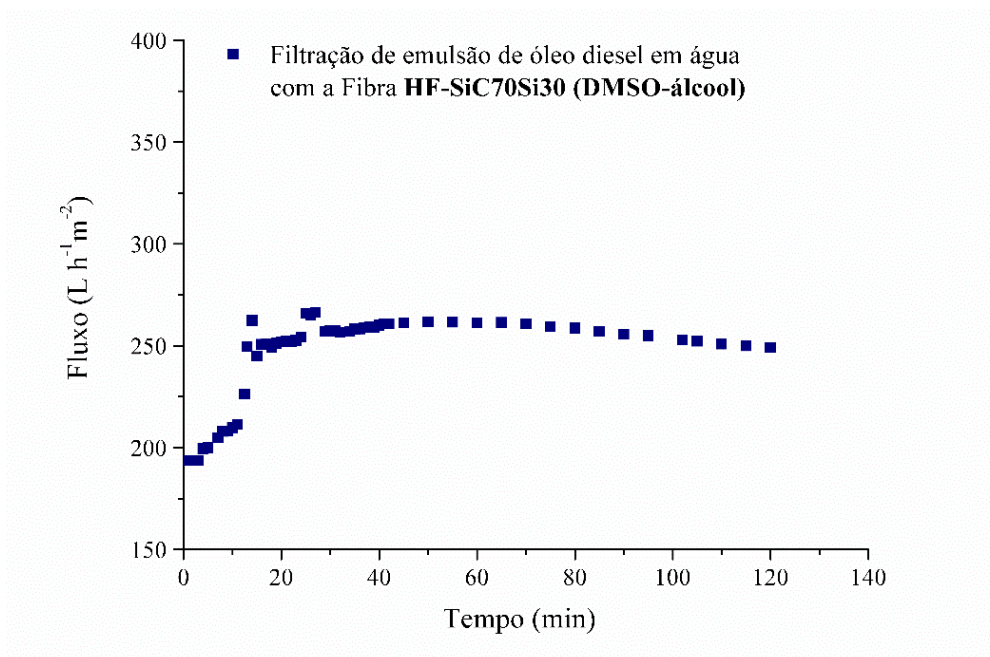
Figura 53 - Dados experimentais coletados a partir da fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), sinterizada a 1350 °C, de: (a) Fluxo de água em função da pressão e permeabilidade à água, (b) Resistência à corrosão ácida e básica.

Jiang et al. (2020) também produziram membranas cerâmicas de carbetto de silício, porém com geometria do tipo disco planas, e verificaram para estas membranas uma maior resistência química em solução aquosa ácida (H_2SO_4), quando comparadas com solução aquosa básica (NaOH). Não foi verificado perdas nos valores da resistência mecânica das membranas após contato com solução ácida durante 300 horas, já com relação à solução básica, verificou-se perda na resistência mecânica de apenas 14% após intervalo de contato de 46 horas, permanecendo constante após este tempo. As menores perdas verificadas por Jiang et al. (2020) provavelmente estão relacionadas ao fato de que membranas planas apresentam menor área de contato com soluções, quando comparadas as fibras ocas.

4.2.9. Aplicação da fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) na separação de emulsão de óleo diesel

Por fim, a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) foi avaliada na separação da emulsão de óleo diesel em água. Nesta filtração, utilizou-se um volume de alimentação de 1,0 L. A filtração ocorreu sob pressão de 0,2 MPa até um fator de concentração de 1,1. O gráfico obtido com o fluxo a cada tempo é visualizado na Figura 54 (a). O fluxo inicial foi de aproximadamente $193 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, e apresentou aumento até $250 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ nos primeiros 20 minutos de filtração, e, posteriormente, permaneceu praticamente constante ao longo de todo tempo restante de filtração, que foi até 120 min. O fluxo inicial verificado na filtração realizada com a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) apresentou valor 57% inferior ao fluxo inicial obtido com a filtração de diesel realizado com a Fibra HF-SiC70Si30 (água) ($450 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$). A redução neste fluxo inicial já era prevista, visto que a fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) apresentou estrutura com menor região filamentosa e menor permeabilidade a água, quando comparada com a Fibra HF-SiC70Si30 (água). Além desta diferença no fluxo inicial, na filtração realizada com a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), o fluxo foi estabilizado, diferente do comportamento de fluxo obtido com a fibra HF-SiC70Si30 (água), no qual o fluxo aumentou com o tempo, sem apresentar estabilização.

a) Filtração com a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool)



b) Fotografias do alimentado e concentrado

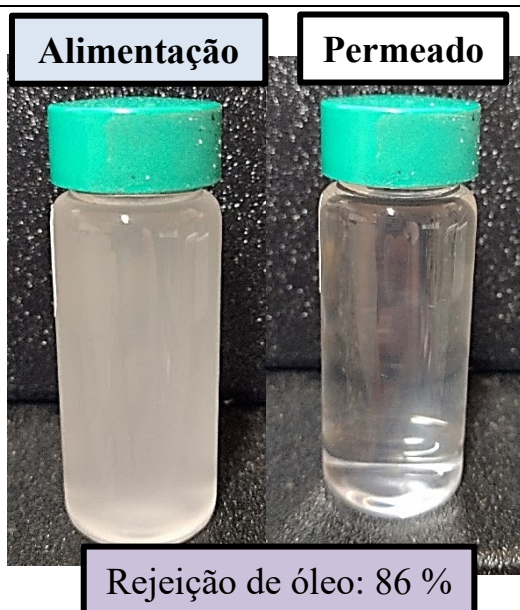


Figura 54 - Dados de (a) Fluxo experimental, e (b) fotografias com aspecto visual das amostras de alimentado e permeado, referentes à filtração da de emulsão de óleo diesel em água utilizando a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) sinterizada a 1350 °C.

A taxa de rejeição de óleo obtida com a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) é visualizada na Figura 54 (b), juntamente com o aspecto visual das amostras de alimentado e permeado. A Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool) apresentou maior taxa de rejeição de óleo diesel (86%) comparada a Fibra HF-SiC70Si30 (água), porém não apresentou taxa tão elevada quanto à observada para emulsões produzidas com óleo de soja em água, conforme visualizado na Figura 43 (b). Na Tabela 10, estão visualizados os valores de turbidez e os parâmetros de cor nas amostras de alimentado e permeado oriundas da filtração de diesel com a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool), nas quais verificou-se redução significativa nos valores de turbidez e alteração nos parâmetros de cor, o que comprova a clarificação do permeado.

Tabela 10 - Valores de turbidez e coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) das amostras de alimentado e permeado, obtidas com a filtração da emulsão de diesel utilizando a Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-álcool).

Amostra	Turbidez (NTU)	Cor		
		L^*	a^*	b^*
Alimentação	$573 \pm 4,5$	$87,84 \pm 0,40$	$0,04 \pm 0,006$	$0,49 \pm 0,02$
Permeado	$5,9 \pm 0,1$	$99,42 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,00$	$0,38 \pm 0,01$

4.3. Comparativo entre características das principais fibras produzidas neste estudo

Por fim, são visualizadas, na Tabela 11, as principais fibras produzidas ao longo deste estudo, tais como as de espinélio (Fibras D-75, D-50 e D-25) e as de carbetto de silício (Fibras HF-SiC, HF-SiC90Si10, HF-SiC80Si20, HF-SiC70Si30 e HF-SiC50Si50), além das fibras produzidas com alumina pura (A-100) e com silício (Fibras HF-Si e HF-Si (45%)). Também são visualizadas, na Tabela 11, algumas caracterizações destas fibras com intuito de comparação, bem como as taxas de rejeições de óleo obtidas nas fibras escolhidas para aplicação.

Tabela 11 - Comparação entre as principais membranas produzidas neste estudo.

Fibra	Temp. (°C)	Resist. Mecânica (MPa)	Perm. a água ($L\ h^{-1}m^{-2}kPa^{-1}$)	Coag. interno	Tamanho de poros (μm)	Rejeição de óleo (%)
D-75	1300	11,26 ± 1,35	198,85	Água	-	-
	1350	62,45 ± 2,92	-		-	-
D-50	1300	23,34 ± 3,14	190,29	Água	-	-
	1350	37,94 ± 2,73	-		-	-
D-25	1250	18,70 ± 1,77	13,07	Água	-	-
	1300	43,88 ± 0,83	32,59		-	-
	1350	54,88 ± 4,25	3,796		0,16 – 5,29	94,5% para óleo de soja
A-100	1350	36,84 ± 1,36	15,17	Água	-	-
HF-SiC	1350	-	-	Água	-	-
HF-SiC90Si10	1300	38,63 ± 4,75	-	Água	-	-
	1350	32,93 ± 6,63	-		4,01 – 17,56	-
HF-SiC80Si20	1300	38,15 ± 3,86	-	Água	-	-
	1350	56,75 ± 4,53	48,40		1,32 – 18,59	-
HF-SiC70Si30	1300	24,21 ± 1,95	27,80	Água	-	-
	1350	42,25 ± 3,39	22,91		1,73 – 5,29	98,75% para óleo de soja - 83,27% para óleo diesel
	1350	57,04 ± 11,93	4,29		70% DMSO 30% etanol	86% para óleo diesel
HF-SiC50Si50	1350	15,72 ± 2,76	-	Água	-	-
HF-Si	1350	14,22 ± 2,77	-	Água	-	-
HF-Si (45%)	1350	46,25 ± 2,46	48,15	Água	1,78	98,32% para óleo de soja

É importante ressaltar que o processo de fabricação de fibras ocas, ao utilizar o método de inversão de fases seguido de sinterização, permite a obtenção de elevada variabilidade nas estruturas das fibras. Neste estudo, algumas fibras foram selecionadas para serem avaliadas na separação de emulsões oleosas, porém, em razão de suas estruturas, podem apresentar inúmeras outras aplicações interessantes, tais como: na destilação para separação de metais pesados (Hubadillah et al., 2019); na destilação para dessalinização da água (Hubadillah et al., 2018b); em pervaporação, seja para separações de solventes que formem azeótropo (Castro-Muñoz et al., 2020), seja para dessalinização da água (Prihatiningtyas et al., 2020); em processos que envolvam reações catalíticas (Lee et al., 2016; Qingli et al., 2022); ou na separação de gases (Magnone et al., 2020; Liu et al., 2022; Alipour et al., 2023).

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS

5.1. Conclusões relacionadas as fibras ocas de espinélio

- A fabricação das fibras ocas D-75, D-50 e D-25, produzidas a partir de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e alumina (Al_2O_3), em diferentes proporções, permitiram a síntese de espinélio na estrutura das membranas após o processo de sinterização a temperaturas superiores a 1250 °C. Durante a sinterização das fibras, houve a decomposição da dolomita em óxido de magnésio (MgO) e carbonato de cálcio (CaCO_3), e a formação de espinélio por meio da reação entre MgO e Al_2O_3 . As diferentes composições iniciais de dolomita e alumina em cada material precursor das fibras originaram diferentes fases durante o processo de sinterização, o que produziu estruturas morfológicas diversificadas para cada fibra.

- Quando as fibras de espinélio foram sinterizadas a temperaturas inferiores a 1250 °C, a decomposição da dolomita e a formação de espinélio contribuíram para o aumento da porosidade das membranas, uma vez que, durante a decomposição da dolomita, ocorre a liberação de gases, e a formação de espinélio está relacionada a expansões volumétricas na estrutura das fibras.

- A Fibra D-75, quando submetida a temperaturas superiores a 1250 °C, apresentaram uma estrutura mais densificada devido à presença da fase larnite (Ca_2SiO_4), que promove o empacotamento dos grãos de espinélio. Esta fase foi detectada apenas na composição do material da Fibra D-75, já que este material apresenta maior percentual de dolomita no material cerâmico precursor da fibra.

- A Fibra D-25 apresentou estrutura com distribuição de tamanho de poros próxima à verificada na Fibra A-100, produzida com alumina pura. Além disso, a adição de 25% de dolomita no material cerâmico precursor desta fibra (que promoveu a síntese de espinélio na estrutura da Fibra D-25) resultou também no incremento da resistência à flexão, com valores

partindo de $36,84 \pm 1,36$ MPa (na Fibra A-100) para $54,88 \pm 4,25$ MPa (na Fibra D-25), situação em que ambas as fibras foram sinterizadas a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Por fim, a presença de dolomita é sugerida como um aditivo cerâmico de baixo custo para compor suspensão cerâmica de alumina na fabricação de fibras ocas. Além de diminuir o custo das membranas, proporcionam maior resistência mecânica quando comparada à promovida pelas fibras ocas produzidas com alumina pura.

- A Fibra D-25 sinterizada a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi aplicada no tratamento de emulsão de óleo de soja e água, e apresentou taxa de rejeição de óleo de 94,5%.

5.2. Conclusões relacionadas as fibras ocas produzidas com SiC e Si

- Membranas do tipo fibra oca produzidas com carbetto de silício, quando sinterizadas em atmosfera com ar, sofrem oxidações do tipo ativa e passiva que envolvem o ganho e a perda de massa, o que proporcionou o comprometimento na estrutura das fibras (flexionam e fraturam).

- A adição de Si no material cerâmico precursor, SiC, utilizado na fabricação das fibras foi uma alternativa encontrada para controlar a oxidação do SiC. Quando a fibra HF-SiC70Si30 foi produzida na composição cerâmica de 70% de SiC e de 30% de Si, as fibras não sofreram deformação nem fratura ao serem sinterizadas em toda a faixa de temperatura entre 1100 a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- O controle da oxidação de membranas de SiC, por meio da adição de Si, permitiu a redução no custo destas membranas, já que fibras de SiC sinterizadas em atmosfera inerte requerem temperaturas de sinterização acima de $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que exige, por conseguinte, maior custo energético.

- A membrana HF-SiC70Si30 foi aplicada na separação de emulsão de óleo de soja em água e apresentou uma taxa de rejeição de 98,75. Destaca-se que a formação de torta foi o principal responsável pela incrustação da fibra. Além disso, esta fibra foi avaliada quanto ao seu reuso e apresentou, em seu segundo ciclo, recuperação do fluxo inicial de 84% e taxa de rejeição de óleo de 99,1%.

- A membrana HF-SiC70Si30 também foi aplicada na separação de emulsão de óleo diesel e água e apresentou taxa de rejeição de 83,27%.

- O uso de uma mistura de solventes composta por 70% de DMSO e 30% de álcool como coagulante interno da Fibra HF-SiC70Si30, originou a fibra Fibra HF-SiC70Si30 (DMSO-Álcool). Essa mudança no coagulante interno de água para mistura de solventes proporcionou aumento na resistência mecânica da fibra de $42,25 \pm 3,39$ MPa para $57,04 \pm 11,93$ MPa; redução na permeabilidade a água de $22,91 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para $4,29 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$; e aumento na taxa de rejeição de óleo diesel de 83,27% para 86%.

- Fibras ocas produzidas apenas com Si (HF-Si) não apresentaram deformações ou fraturas em sua estrutura após sinterização nas temperaturas entre 1100 e 1350 °C. Porém, com carga de 30% de material cerâmico presente na suspensão cerâmica, apresentaram baixa resistência mecânica (entre $7,2 \pm 1,81$ e $14,22 \pm 2,77$ MPa) nesta faixa de temperatura. Quando a carga do material cerâmico Si foi aumentada para 45% na suspensão cerâmica, a Fibra HF-Si (45%) apresentou resistência mecânica considerável ($46,25 \pm 2,46$ MPa) e permeabilidade a água de $48,15 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$. A aplicação da Fibra HF-Si (45%) na separação de emulsão de óleo de soja e água apresentou taxa de rejeição de 98,32%, e o reuso da fibra foi possível com recuperação no fluxo inicial de 96%.

5.3. Conclusões gerais

Este trabalho evidenciou a possibilidade de uso de materiais alternativos para fabricação de membranas cerâmicas, visando a diminuição do custo da membrana, seja pelo custo do próprio material cerâmico, seja pela diminuição na temperatura de sinterização requerida no processo de fabricação das membranas. O uso de dolomita em 25% (base mássica) como aditivo na alumina foi eficiente, permitindo a síntese do espinélio em sua estrutura, que agregou a fibra resistência mecânica superior a fibras produzidas com alumina pura reportadas na literatura. Além disso, as fibras ocas com espinélio sintetizado em sua estrutura apresentaram porosidade e permeabilidade a água que permitiram sua aplicação na obtenção de taxas de rejeição de emulsões de óleo de soja e água superior a 90%. O uso da

dolomita na composição da alumina das fibras, além de melhorar as características da fibra, ainda reduz o custo gasto com alumina.

A produção de fibras ocas de carbetto de silício, que requerem temperaturas acima de 2000 °C e atmosfera inerte, foram produzidas neste estudo utilizando como aditivo o Si em sua composição. A adição de 30% de Si (base mássica) permitiu a obtenção de fibras de SiC sinterizadas na temperatura de 1350 °C, e na ausência de atmosfera inerte, com características que permitiram sua aplicação na separação de águas oleosas com taxa de rejeição acima de 90% na separação de emulsão de óleo de soja e água, e taxas de rejeição acima de 80% na separação da emulsão de óleo diesel e água.

5.4. Trabalhos publicados

Os resultados obtidos com o estudo do uso de dolomita como aditivo em alumina para fabricação de fibras ocas de espinélio resultaram na publicação do artigo ***“Micro-structured and reinforced spinel hollow fiber membranes: Influence of sintering temperature and ceramic powder composition”*** no periódico *Ceramics International*. As fibras de espinélio produzidas neste estudo ainda foram avaliadas por nosso grupo de pesquisa tanto na aplicação como substrato para depósito de óxido de grafeno, como na separação de hidrogênio, e os resultados deste estudo deram origem a publicação do artigo ***“Enhanced hydrogen permeance through graphene oxide membrane deposited on asymmetric spinel hollow fiber substrate”*** no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*. Além disso, o grupo de pesquisa do Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, da Universidade Estadual de Maringá, também aplicou a fibra de espinélio na aplicação da clarificação de extrato de hibiscus, e, como consequência deste estudo, foi publicado o artigo ***“Performance of asymmetric spinel hollow fiber membranes for hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract clarification: Flux modeling and extract stability”*** no periódico *Journal of Food Processing and Preservation*.

Por fim, o estudo realizado na fabricação da fibra de carbetto de silício utilizando silício como aditivo de sinterização para controle da oxidação, resultou na publicação do artigo ***“Air-sintered silicone (Si)-bonded silicon carbide (SiC) hollow fiber membranes for oil/water separation”*** no periódico *Journal of the European Ceramic Society*.

5.5. Sugestões para etapas futuras

As fibras produzidas com espinélio foram bem exploradas quanto à aplicação em diferentes linhas de pesquisa, porém, foram avaliadas apenas na separação de emulsão de óleo de soja e água. Estas fibras apresentam potencial de serem avaliadas na separação de outros tipos de emulsões, além do seu reuso em aplicações.

As Fibras HF-SiC70Si30, HF-SiC70Si30 (DMSO e etanol) e HF-Si (45%) apresentaram bom desempenho na separação de emulsões de óleo e água. Estas fibras podem também ser sugeridas para inúmeras outras aplicações, tais como: processos que envolvam clarificação de extratos oriundos da extração de compostos bioativos; como suporte para depósito de camadas seletivas de nanopartículas; e processos que envolvam separação de gases (como, por exemplo, H₂ e CO₂).

Além disso, o comportamento do fluxo observado nas filtrações com óleo diesel foi atípico, podendo, ainda nesta etapa, serem avaliados alguns parâmetros como a carga superficial das fibras e as cargas das emulsões, a fim de buscar explicar o comportamento dos gráficos obtidos em razão do aumento do fluxo durante a filtração. Por fim, o depósito de nanopartículas na estrutura da fibra HF-SiC70Si30 (DMSO e etanol) pode ser avaliado com o intuito de melhorar a taxa de rejeição de óleo diesel e avaliar outros tipos de águas residuais oleosas para comparação.

REFERÊNCIAS

- Abadikhah, H., J.-W. Wang, S. A. Khan, X. Xu & S. Agathopoulos. Morphological engineering of silicon nitride hollow fiber membrane for oil-field-produced-water treatment. *Ceramics International*, 45, 10541-10549, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.118>.
- Abadikhah, H., C.-N. Zou, Y.-Z. Hao, J.-W. Wang, L. Lin, S. A. Khan, X. Xu, C.-S. Chen & S. Agathopoulos. Application of asymmetric Si₃N₄ hollow fiber membrane for cross-flow microfiltration of oily waste water. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 4384-4394, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.035>.
- Adham, S., Hussain A., Minier-Matar J., Janson A., Sharma R. Membrane applications and opportunities for water management in the oil & gas industry, *Desalination* 440, 2–17, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.030>.
- Alipour, Z.; Borugadda, V. B.; Wang, H.; Dalai, A. K. Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type *Chemical Engineering Journal*. v. 452, p. 139416, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139416>.
- Alvar, E. N., Rezaei M. Mesoporous nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel and its applications as support for Ni catalyst in dry reforming. *Scripta Materialia* 61, 212-215, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.03.047>.
- Aziz, M. H. A., M. H. D. Othman, N. A. B. Hashim, M. A. Rahman, J. Jaafar, S. K. Hubadillah & Z. S. Tai. Pretreated aluminium dross waste as a source of inexpensive alumina-spinel composite ceramic hollow fibre membrane for pretreatment of oily saline produced water. *Ceramics International*, 45, 2069-2078, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.110>.

- Aziz, M. H. A., M. H. D. Othman, N. A. B. Hashim, M. R. Adam, A. Mustafa. Fabrication and characterization of mullite ceramic hollow fiber membrane from natural occurring ball clay. *Applied Clay Science*, 177, 51-62, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.05.003>.
- Baker, R. W. Membrane Technology and Applications 2nd Edition. *John Wiley & Sons, Ltd*, 538, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470020393>.
- Bessa, L. P., E. d. P. Ferreira, F. d. S. Magalhães, F. B. Ferreira, V. L. Cardoso & M. H. M. Reis. Micro-structured and reinforced spinel hollow fiber membranes: Influence of sintering temperature and ceramic powder composition. *Ceramics International*, 45, 23632-23642, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.075>.
- Bessa, L. P., N. M. Terra, V. L. Cardoso & M. H. M. Reis. Macro-porous dolomite hollow fibers sintered at different temperatures toward widened applications. *Ceramics International*, 43, 16283-16291, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.214>.
- Bindes, M. M. M., N. M. Terra, G. S. Patience, D. C. Boffitoorcid, V. L. Cardoso & M. H. M. Reis. Asymmetric Al₂O₃ and PES/Al₂O₃ hollow fiber membranes for green tea extract clarification. *Journal of Food Engineering*, 277, 109889, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109889>.
- Braulio, M. A. L., M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V. C. Pandolfelli. Spinel-Containing alumina - based refractory castables. *Ceramics International*, 1705-1724, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.049>.
- Bukhari, S. Z. A., J.-H. Ha, J. Lee & I.-H. Song. Oxidation-bonded SiC membrane for microfiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 1711-1719, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.019>.
- Castro-Muñoz, R.; Galiano, F.; Figoli, A. Recent advances in pervaporation hollow fiber membranes for dehydration of organics. *Chemical Engineering Research and Design*, 164, 68-85, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.09.028>.
- Chae, S.-H., Y.-W. Kim, I.-H. Song, H.-D. Kim & M. Narisawa. Porosity control of porous silicon carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2867-2872, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.027>.

- Chen, M., R. Shang, P. M. Sberna, M. W. J. Luiten-Olieman, L. C. Rietveld & S. G. J. Heijman. Highly permeable silicon carbide-alumina ultrafiltration membranes for oil-in-water filtration produced with low-pressure chemical vapor deposition. *Separation and Purification Technology*, 253, 117496, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117496>.
- Chen, S., Y. Zeng, X. Xiong, H. Lun, Z. Ye, T. Jiang, L. Yang, J. Zhang, L. Liu, G. Wang, L. Jing, X. Xie & C. Yan. Static and dynamic oxidation behaviour of silicon carbide at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 41, 5445-5456, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.040>.
- Cumming, I. W., R.G. Holdich, I.D. Smith. The rejection of oil by microfiltration of a stabilised kerosene/water emulsion, *J. Membr. Sci.* 169, 147–155, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00338-5).
- Das, D., N. Kayal, G. A. Marsola, L. A. Damasceno & M. D. d. M. Innocentini. Permeability behavior of silicon carbide-based membrane and performance study for oily wastewater treatment. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17, 893-906, 2020. <https://doi.org/10.1111/ijac.13463>.
- Durães L., Matias T., Segadães A.M., Campos J., Portugal A. MgAl₂O₄ spinel synthesis by combustion and detonation reactions: A thermochemical evaluation. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3161-3170, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.031>.
- de Wit, P., E. J. Kappert, T. Lohaus, M. Wessling, A. Nijmeijer & N. E. Benes. Highly permeable and mechanically robust silicon carbide hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 475, 480-487, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.045>.
- Ebrahimpour, O., C. Dubois & J. Chaouki. Fabrication of mullite-bonded porous SiC ceramics via a sol–gel assisted in situ reaction bonding. *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 237-247, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.028>.
- Eom, J.-H., Y.-W. Kim & I.-H. Song. Effects of the initial α -SiC content on the microstructure, mechanical properties, and permeability of macroporous silicon carbide ceramics.

- Journal of the European Ceramic Society*, 32, 1283-1290, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.040>.
- Eray, E., V. Boffa, M. K. Jørgensen, G. Magnacca & V. M. Candelario. Enhanced Fabrication of Silicon Carbide Membranes for Wastewater Treatment: from Laboratory to Industrial Scale. *Journal of Membrane Science*, 118080, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118080>.
- Field, R. W., D. Wu, J. A. Howell & B. B. Gupta. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100, 259-272, 1995. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00265-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00265-Z).
- Fraga, M. C., S. Sanches, V. J. Pereira, J. G. Crespo, L. Yuan, J. Marcher, M. V. M. de Yuso, E. Rodríguez-Castellón & J. Benavente. Morphological, chemical surface and filtration characterization of a new silicon carbide membrane. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 899-905, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.007>.
- Ganesh, I., K. A. Teja, N. Thiagarajan, R. Johnson & B. M. Reddy. Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 2752-2761, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00529.x>.
- García-Fernández, L., B. Wang, M. C. García-Payo, K. Li & M. Khayet. Morphological design of alumina hollow fiber membranes for desalination by air gap membrane distillation. *Desalination*, 420, 226-240, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.021>.
- Ghosh, R. Principles-of-Bioseparations-Engineering. *McMaster Univeristy, Canada, World Scientific* 282, 2006. <https://doi.org/10.1142/6183>.
- Gouveia Gil, A., M. H. M. Reis, D. Chadwick, Z. Wu & K. Li. A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/Al₂O₃ composite membranes in hydrogen permeation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 3249-3258, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.021>.
- Halim, A. N. S. , M. D. H. Wirzal, S. M. Hizam, M. R. Bilad, N. A. H. M. Nordin, N. S. Sambudi, Z. A. Putra, A. R. M. Yusoff. Recent development on electrospun

- nanofiber membrane for produced water treatment: a review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104613, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104613>.
- Han, D., J. Zhang, P. Liu, G. Li & S. Wang. Effect of CaO on the optical quality and microstructure of transparent $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel ceramics prepared by reactive sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 3261-3267, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.032>.
- Han, F., C. Xu, W. Wei, F. Zhang, P. Xu, Z. Zhong & W. Xing. Corrosion behaviors of porous reaction-bonded silicon carbide ceramics incorporated with CaO. *Ceramics International*, 44, 12225-12232, 2018b. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.004>.
- Hubadillah, S. K., M. H. D. Othman, Z. Harun, A. F. Ismail, M. A. Rahman & J. Jaafar. A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal. *Ceramics International*, 43, 4716-4720, 2017a. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.122>.
- Hubadillah, S. K., M. H. D. Othman, Z. Harun, A. F. Ismail, M. A. Rahman, J. Jaafar, S. M. Jamil & N. H. Mohtor. Superhydrophilic, low cost kaolin-based hollow fibre membranes for efficient oily-wastewater separation. *Materials Letters*, 191, 119-122, 2017b. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.099>.
- Hubadillah, S. K., M. H. D. Othman, A. F. Ismail, M. A. Rahman & J. Jaafar. A low cost hydrophobic kaolin hollow fiber membrane (h-KHFM) for arsenic removal from aqueous solution via direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 214, 31-39, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.025>.
- Hubadillah, S. K., M. H. D. Othman, A. F. Ismail, M. A. Rahman, J. Jaafar, Y. Iwamoto, S. Honda, M. I. H. M. Dzahir & M. Z. M. Yusop. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. *Ceramics International*, 44, 10498-10509, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.067>.
- Hubadillah, S. K., M. H. D. Othman, T. Matsuura, M. A. Rahman, J. Jaafar, A. F. Ismail & S. Z. M. Amin. Green silica-based ceramic hollow fiber membrane for seawater

- desalination via direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 205, 22-31, 2018b. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.089>.
- Jamalludin, M., S. Hubadillah, Z. Harun, M. H. Othman & M. Yunus. Novel superhydrophobic and superoleophilic sugarcane green ceramic hollow fibre membrane as hybrid oil sorbent-separator of real oil and water mixture. *Materials Letters*, 240, 136-139, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.111>.
- Jiang, Q., J. Zhou, Y. Miao, S. Yang, M. Zhou, Z. Zhong & W. Xing. Lower-temperature preparation of SiC ceramic membrane using zeolite residue as sintering aid for oil-in-water separation. *Journal of Membrane Science*, 610, 118238, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118238>.
- Kaur, H., V. K. Bulasara & R. K. Gupta. Effect of carbonates composition on the permeation characteristics of low-cost ceramic membrane supports. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 185-194, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.026>.
- Kim, T., D. Kim & S. Kang (2014) Effect of additives on the sintering of MgAl₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 594-599, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.250>.
- Kingsbury, B. F. K. & K. Li. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 328, 134-140, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.050>.
- Lee, M. & K. Li. Microstructured Ceramic Hollow Fiber Membranes and Their Applications, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12276-0>.
- Lee, M., B. Wang & K. Li. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. *Journal of Membrane Science*, 503, 48-58, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.047>.
- Lee, M., B. Wang, Z. Wu & K. Li. Formation of micro-channels in ceramic membranes – Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. *Journal of Membrane Science*, 483, 1-14, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.023>.
- Li, K. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. 306, 2007. [10.1002/9780470319475](https://doi.org/10.1002/9780470319475).

- Li, L., M. Chen, Y. Dong, X. Dong, S. Cerneaux, S. Hampshire, J. Cao, L. Zhu, Z. Zhu & J. Liu. A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method. *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 2057-2066, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.020>.
- Li, M., S. Zhou, A. Xue, T. Su, Y. Zhang, Y. Zhao & W. Xing. Fabrication of porous attapulgite hollow fiber membranes for liquid filtration. *Materials Letters*, 161, 132-135, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.088>.
- Li, X., S. Shen, Y. Xu, T. Guo, H. Dai & X. Lu. Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review. *Science of The Total Environment*, 767, 144346, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144346>.
- Li, Z., Z.-L. Xu, B.-Q. Huang, Y.-X. Li & M. Wang. Three-channel stainless steel hollow fiber membrane with inner layer modified by nano-TiO₂ coating method for the separation of oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology*, 222, 75-84, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.102>.
- Liu, J., Y. Dong, X. Dong, S. Hampshire, L. Zhu, Z. Zhu & L. Li. Feasible recycling of industrial waste coal fly ash for preparation of anorthite-cordierite based porous ceramic membrane supports with addition of dolomite. *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 1059-1071, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.012>.
- Liu, R., A. K. Y. Raman, I. Shaik, C. Aichele & S.-J. Kim. Inorganic microfiltration membranes incorporated with hydrophilic silica nanoparticles for oil-in-water emulsion separation. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 124-130, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.002>.
- Liu, X.-W., Y. Cao, Y.-X. Li, Z.-L. Xu, Z. Li, M. Wang & X.-H. Ma. High-performance polyamide/ceramic hollow fiber TFC membranes with TiO₂ interlayer for pervaporation dehydration of isopropanol solution. *Journal of Membrane Science*, 576, 26-35, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.023>.
- Liu, Y., F. Zhang, W. Zhu, D. Su, Z. Sang, X. Yan, S. Li, J. Liang, S. X. Dou (2020) A multifunctional hierarchical porous SiO₂/GO membrane for high efficiency oil/water

- separation and dye removal. *Carbon*, 160, 88-97, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.002>.
- Liu, L.; Liu, D.; Zhang, C. High-temperature hydrogen/propane separations in asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*. v. 642, p. 119978, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119978>.
- Lu, D., T. Zhang & J. Ma. Ceramic Membrane Fouling during Ultrafiltration of Oil/Water Emulsions: Roles Played by Stabilization Surfactants of Oil Droplets. *Environmental Science & Technology*, 49, 4235-4244, 2015. <https://doi.org/10.1021/es505572y>.
- Magalhães, F., E. Ferreira, L. Bessa, C. Dias, A. Vieira & M. Reis. Fabrication of kaolin hollow fibre membranes for bacteria removal. *Processing and Application of Ceramics*, 14, 303-313, 2020. <https://doi.org/10.2298/PAC2004303M>.
- Magnone, E.; Lee, S. H.; Park, J. H. Relationships between electroless plating temperature, Pd film thickness and hydrogen separation performance of Pd-coated Al₂O₃ hollow fibers. *Materials Letters*. v. 272, p. 127811, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127811>.
- Melgosa, M., F. J. Collado-Montero, E. Fernández & V. J. Medina. Estudio colorimétrico de los azulejos del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla (España)*. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 54, 109-118, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.03.002>.
- Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology. *Hluwer Academic Publishers, University of Twente, Enschede, The Netherlands*, 2^a ed, 564, 1996. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>.
- Nagasawa, H., T. Omura, T. Asai, M. Kanezashi & T. Tsuru. Filtration of surfactant-stabilized oil-in-water emulsions with porous ceramic membranes: Effects of membrane pore size and surface charge on fouling behavior. *Journal of Membrane Science*, 610, 118210, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118210>.
- Nagy, N. Contact Angle Determination on Hydrophilic and Superhydrophilic Surfaces by Using θ -Type Capillary Bridges. *Langmuir*, 35, 5202-5212, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00442>.

- Nuernberg, G., E. Foletto, L. Probst, C. Campos, N. Carreño & M. Moreira. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl_2O_4) particles using metal–chitosan complexation method. *Chemical Engineering Journal*, s 193–194, 211–214, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.054>.
- Olhero, S. M. & J. M. F. Ferreira. Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. *Powder Technology*, 139, 69-75, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2003.10.004>.
- Prihatiningtyas, I.; Bruggen, B. V. D. Nanocomposite pervaporation membrane for desalination. *Chemical Engineering Research and Design*, 164, 147-161, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.10.005>.
- Qingli, Xu; Zhengdong, Z.; Lifang, L.; Ping, L., Rui, W.; Shoutao, C.; Pize, L.; Chenyang, Z. Hydrogen production by glycerol reforming in a two-fixed-bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 16805-16814, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.105>.
- Raji, Y. O., M. H. D. Othman, N. A. H. S. M. Nordin, Z. ShengTai, J. Usman, S. C. Mamah, A. F. Ismail, M. A. Rahman & J. Jaafar. Fabrication of magnesium bentonite hollow fibre ceramic membrane for oil-water separation. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 5996-6008, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.001>.
- Sadik C., Moudden O., El Bourari A., El Amrani I. E. Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4, 219-233, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2016.06.006>.
- Saleh T. A., V. K. Gupta. Chapter 3 – membrane classification and membrane operations, in: T.A. Saleh, V.K. Gupta (Eds.), *Nanomaterial and Polymer Membranes*, Elsevier, pp. 55–82, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804703-3.00003-6>.
- Sarkar, R. & S. Sahoo. Effect of raw materials on formation and densification of magnesium aluminate spinel. *Ceramics International*, 40, 16719-16725, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.037>.

- Sheng, H.-Y., Y.-W. Kim & I.-H. Song. Processing of silicon-derived silica-bonded silicon carbide membrane supports. *Ceramics International*, 45, 2161-2169, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.126>.
- Shi, Z., J. Lee, D. Zhang, H. Lee, M. Gu & R. Wu. The passive-oxidized behavior of SiC particles and their jointing characteristics. *Journal of Materials Processing Technology*, 110, 127-131, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00839-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00839-6).
- Shi, M., Li Y., Shi J. Fabrication of periclase and magnesium aluminate spinel refractory from washed residue of secondary aluminum dross. *Ceramics International*, 48, 7668-7676, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.312>.
- Silva, C. L. d. M., S. R. F. L. Ribeiro, N. M. Terra, V. L. Cardoso & M. H. M. Reis. Improved hydrogen permeation through thin Pd/Al₂O₃ composite membranes with graphene oxide as intermediate layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 22990-23005, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.117>.
- Sutrisna, P. D., Kurnia K. A., Siagian U. W. R., Ismadji S., Wenten I. G. Membrane fouling and fouling mitigation in oil-water separation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107532, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107532>.
- Terra, N., C. Lemos, F. Silva, V. L. Cardoso & M. Reis. Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: Application for hydrogen permeation in composite membranes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33, 567-576, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>.
- Terra, N. M., L. P. Bessa, V. L. Cardoso & M. H. M. Reis. Graphite coating on alumina substrate for the fabrication of hydrogen selective membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 1534-1544, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.179>.
- Trindade, M. J., M. I. Dias, J. Coroado & F. Rocha. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*, 42, 345-355, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.008>.

- Uragami, T. Science and Technology of Separation Membranes. *Functional Separation Membrane Research Center, Japan, Wiley*, 2 volume, 800, 2017. <https://doi.org/10.1002/9781118932551>.
- Wang, F., J. Ye, G. He, G. Liu, Z. Xie & J. Li. Preparation and characterization of porous MgAl₂O₄ spinel ceramic supports from bauxite and magnesite. *Ceramics International*, 41, 7374-7380, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.044>.
- Wang, S., J. Tian, Q. Wang, Z. Zhao, F. Cui & G. Li. Low-temperature sintered high-strength CuO doped ceramic hollow fiber membrane: Preparation, characterization and catalytic activity. *Journal of Membrane Science*, 570-571, 333-342, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.078>.
- Wei, W., W. Zhang, Q. Jiang, P. Xu, Z. Zhong, F. Zhang & W. Xing. Preparation of non-oxide SiC membrane for gas purification by spray coating. *Journal of Membrane Science*, 540, 381-390, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.076>.
- Wu, Z., R. Faiz, T. Li, B. F. K. Kingsbury & K. Li. A controlled sintering process for more permeable ceramic hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 446, 286-293, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.040>.
- Xie, J., T. Chen, B. Xing, H. Liu, Q. Xie, H. Li & Y. Wu. The thermochemical activity of dolomite occurred in dolomite–palygorskite. *Applied Clay Science*, 119, 42-48, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.014>.
- Xu, M., C. Xu, K. P. Rakesh, Y. Cui, J. Yin, C. Chen, S. Wang, B. Chen & L. Zhu. Hydrophilic SiC hollow fiber membranes for low fouling separation of oil-in-water emulsions with high flux. *RSC Advances*, 10, 4832-4839, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9RA06695K>.
- Yue, X., Z. Li, T. Zhang, D. Yang & F. Qiu. Design and fabrication of superwetting fiber-based membranes for oil/water separation applications. *Chemical Engineering Journal*, 364, 292-309, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.149>.
- Zhou, J., X. Zhang, Y. Wang, A. Larbot & X. Hu. Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite. *Journal of Porous Materials*, 17, 1, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9258-z>.

- Zhou, Y., M. Fukushima, H. Miyazaki, Y.-i. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Iwamoto & K. Sato. Preparation and characterization of tubular porous silicon carbide membrane supports. *Journal of Membrane Science*, 369, 112-118, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.055>.
- Zhu, L., M. Chen, Y. Dong, C. Y. Tang, A. Huang & L. Li. A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. *Water Research*, 90, 277-285, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.035>.
- Zoubeik, M., M. Isamil, A. Salama, A. Henni. New developments in membrane technologies used in the treatment of produced water: a review, *Arab. J. Sci. Eng.* 43, 2093–2118, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2690-0>.