

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

Suelem Sonaly Lima Oliveira

**MEMBRANAS CERÂMICAS
A PARTIR DE ALUMINA E RESÍDUO DE QUARTZITO**

Campina Grande – PB

2019

Suelem Sonaly Lima Oliveira

**MEMBRANAS CERÂMICAS
A PARTIR DE ALUMINA E RESÍDUO DE QUARTZITO**

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

Orientador: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

O48m Oliveira, Suelem Sonaly Lima.
 Membranas cerâmicas a partir de alumina e resíduos de quartzito /
 Suelem Sonaly Lima Oliveira. – Campina Grande, 2019.
 150 f. : il. color.

 Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
 Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e
 Tecnologia, 2019.
 "Orientação: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira; Prof.^a Dr.^a Lisiane
 Navarro de Lima Santana".
 Referências.

 1. Membranas Cerâmicas. 2. Resíduo de Quartzito. 3. Fibra Oca. 4.
 Mulita. I. Lira, Hélio de Lucena. II. Santana, Lisiane Navarro de Lima.
 Título.

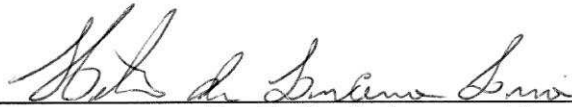
CDU 666.3(043)

SUELEM SONALY LIMA OLIVEIRA

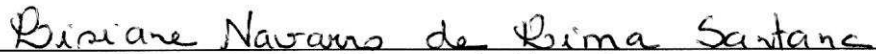
MEMBRANAS CERÂMICAS A PARTIR de ALUMINA E RESÍDUO DE QUARTZITO

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

Aprovado em: 13/12/2019



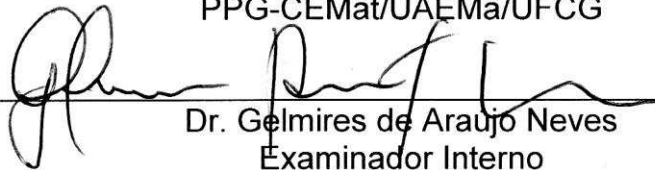
Dr. Helio de Lucena Lira
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Lisiane Navarro de Lima Santana
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



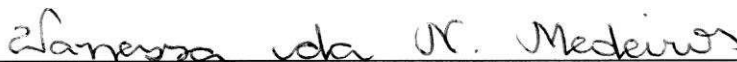
Dr.ª Edcleide Maria Araújo
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG



Dr.ª Vanessa da Nobrega Medeiros
Examinadora Externa
UAEMa/PNPD/CAPES/UFCG

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2013).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2015).
- Especialista em Engenharia e segurança do trabalho pela FIP (2019).
- Professora do Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG) – Campus Santa Luzia (2017).

Dedico este trabalho a Deus e a minha família, em nome dos meus pais, irmãos e esposo, que são essenciais em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me permitir concluir esta etapa na minha vida.

À minha família, meus pais, irmãs e esposo por todo amor, companheirismo e apoio dedicados a mim. À minha mãe por ter sido fonte de inspiração e de perseverança em relação aos estudos. À minha irmã Sandriely por todo companheirismo, generosidade e divisão na vida acadêmica. Ao meu esposo, João, pelo amor e companheirismo que me permitiu força para conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr. Hélio de Lucena Lira e Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana pela orientação, direção e contribuição em todas as partes da pesquisa, em especial ao professor Hélio por todo empenho e atenção disposto ao trabalho. Sendo ambos fonte de inspiração para minha carreira docente.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), aos coordenadores Gelmires de Araújo Neves e Romualdo Menezes, e o técnico André, por toda presteza e gentileza.

A todos os professores da Unidade Acadêmica de Engenharia de materiais que ao dividirem seus conhecimentos foram multiplicadores e ponte para que eu chegasse a conclusão da Tese.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (LCM/UFCG), em especial Emmanuel, pelo empenho nas análises e auxílio nos equipamentos.

A todos os colegas do laboratório de desenvolvimento de membranas, por todo apoio, amizade e divisão de tempo e conhecimento, em especial, Vanessa, Rodolfo, Camila. E, a professora Edcleide por ceder o espaço para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao laboratório de tecnologia dos materiais (LTM) onde parte desta pesquisa foi desenvolvida, e a todos os colegas.

Ao Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG – Campus Santa Luzia), pela concessão do afastamento que permitiu a conclusão do trabalho experimental e conclusão da Tese. Em especial, ao diretor Harley e a todos os colegas de trabalho.

RESUMO

Membranas cerâmicas ampliam as possibilidades de aplicações industriais, devido a vantagens em permeabilidade e resistência (química, térmica e mecânica). O uso de matérias primas de baixo custo e/ou de reciclagem é uma vertente de economia e sustentabilidade que tem crescido nas pesquisas científicas. Este trabalho tem como objetivo obter membranas em formatos tubulares e de fibra oca a partir de alumina e resíduo de quartzito. A pesquisa foi dividida em duas etapas: a primeira etapa desenvolveu membranas tubulares (MT) antes e após ataque químico (MTA); e a segunda etapa, membranas de fibra oca (MFO) antes e após ataque químico (MFOA). O ataque químico teve o intuito de aumentar a porosidade das membranas. As membranas tubulares foram obtidas por extrusão, e as fibras ocas foram confeccionadas pela técnica de inversão de fase. As membranas foram sinterizadas em temperaturas de 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C e caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade aparente, porosimetria por intrusão ao mercúrio, análise de fluxo permeado de água e capacidade de separação de espécie químicas (óleo e índigo *blue*). Os resultados indicaram que as matérias-primas de alumina e resíduo de quartzito apresentam potencial para formar membranas tanto em formato tubular quanto em fibra oca. A temperatura de sinterização teve influência direta nas propriedades das membranas bem como na formação da fase mulita. Comparando as membranas de fibra oca (MFO) com as tubulares (MT) percebe-se que as de fibra oca apresentaram maior eficiência no que diz respeito a porosidade e medida de fluxo. Dentre estas, a membrana que mais se destacou em termos de seletividade foi a MFO-1400°C (0,5 Bar) atingindo rendimento de 97,68% na separação óleo-água. O ataque químico contribuiu para modificar a morfologia das membranas. O aumento na concentração e no tempo de exposição ao ácido promoveram mais poros, contribuindo para aumentar porosidade aparente e o fluxo permeado tanto nas membranas MT quanto nas MFO. Em termos de seletividade, a membrana mais eficiente foi 2% MFOA -1500 -7,5 min com rendimento de 99,88% na separação óleo-água, e 99,73% para o índigo *blue*.

Palavras-chave: Membranas cerâmicas. Fibra oca. Resíduo de quartzito. Mulita.

ABSTRACT

Ceramic membranes expand the possibilities of industrial applications, due to advantages in terms of permeability and resistance (chemical, thermal and mechanical). Low-cost raw materials and/or from recycling is a trend of economy and sustainability that has grown in the midst of scientific research. The aim of this work is to obtain membranes in different tubular formats and of hollow fiber from alumina and residue of quartzite. The research was divided in two steps: the first step developed tubular membranes (TM) before and after chemical attack (TMA); The second step were hollow fiber membranes (HFM) before and after chemical attack (HFMA). The chemical attack was intended to increase the porosity of the membranes. The tubular membranes were obtained by extrusion, and the hollow fibers were developed by the technique of phase inversion allied with sintering. The membranes were sintered in temperatures of 1100, 1200, 1300, 1400 and 1500°C. And were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), apparent porosity, mercury intrusion porosimetry, permeated water flow analysis, and capacity of separation of chemical species (water-oil and Indigo Blue). The results indicate that the raw materials of alumina and residue of quartzite presented potential to form membranes both in tubular format and in hollow fiber. The sintering temperature had direct influence on proprieties the membranes as well as on the formation of the mullite phase. Comparing the hollow fiber membranes (HFM) with the tubular ones (TM), it can be noticed that the hollow fiber ones presented greater efficiency on porosity and flow measurements. Between these, the membrane that most stood out in selectivity was HFM - 1400 °C (0.5 Bar), reaching performance of 97.68% on the oil-water separation. The chemical attack contributed on modifying the membranes morphology. The increase of the concentration and the time of exposure to the acid promoted more pores, contributing to the increase of the apparent porosity and the permeated water flow both on the TM and on the HFM, which on the other hand decreased the flexure strength. In terms of selectivity, the most efficient membrane was the HFM 2% HFMA -1500 -7.5 min with performance of 99.88% on the oil-water separation, and 99.73% on the Indigo Blue.

Keywords: Ceramic membranes. Hollow fiber. Residue of quartzite. Mullite

PUBLICAÇÕES

OLIVEIRA, S. S. L., OLIVEIRA, S. S. L., FERREIRA, R.S.B.; SANTANA, L.N.L.; LIRA, H.L.; ARAÚJO, E.M. Development of hollow fiber membranes with alumina and waste of quartzite. **Materials Research**, v. 22 (suppl. 1), p. 1-7, 2019.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática do processo de separação por uma membrana ..	23
Figura 2 - Representação esquemática dos principais tipos de morfologia de membranas sintéticas	24
Figura 3 - Diferentes formatos das membranas cerâmicas sintéticas	26
Figura 4 - Esquema do módulo de uma membrana tubular	28
Figura 5 - Diagrama esquemático de um típico sistema de fiação de fibra oca	30
Figura 6 - Estrutura cristalina da fase α -Al ₂ O ₃	42
Figura 7- Representação Diagrama de fases Al ₂ O ₃ - SiO ₂	44
Figura 8 - Tratamentos para remoção de corantes de efluentes têxteis.	55
Figura 9 - Fluxograma experimental da pesquisa.	58
Figura 10 - Curva de queima para sinterização das membranas.	63
Figura 11 - Sistema <i>dry-wet spinning</i> com detalhe das fibras ocas produzidas na pesquisa.....	66
Figura 12 - Módulo das membranas de fibra oca.	67
Figura 13 - Esquema do sistema utilizado para análise de fluxo permeado nas membranas de fibra oca e tubulares.	74
Figura 14 - Separação do óleo coletado, funil com duas fases: fase superior, cor clara, contendo água coletada; e fase inferior, coloração mais escura, contendo óleo + clorofórmio.....	76
Figura 15 - Padrão de difração de raios-X da alumina.	80
Figura 16 - Padrão de difração de raios-X do resíduo de quartzito.	80
Figura 17 - Distribuição granulométrica da alumina.	81
Figura 18 - Distribuição granulométrica dos resíduos de quartzito moídos em 15, 30 e 45 minutos.....	82
Figura 19 - Distribuição granulométrica da formulação da massa cerâmica.	84
Figura 20 - Curva TG / DTA da matéria-prima cerâmica para confecção das membranas.	85
Figura 21 - Padrões de difração de raios-X das membranas tubulares.	86
Figura 22 - Difratoograma de raios-X das membranas tubulares submetidas a ataque químico.....	88
Figura 23 - Imagens de MEV das membranas tubulares com aumentos de: 30x, 500x e 1500x.	90
Figura 24 - Imagens de MEV das membranas submetidas a ataque químico com 5% de ácido fluorídrico durante 15 minutos de exposição com aumentos de: 30x,150x e 300x.	92

Figura 25 - Imagens de MEV das membranas submetidas a ataque químico com 10% de ácido fluorídrico durante 7,5 minutos de exposição, com aumentos de: 30x,150x e 300x.	92
Figura 26 - Demonstração esquemática da formação de fase vítrea nas membranas tubulares.....	95
Figura 27 - Gráfico contendo o diâmetro médio dos poros das membranas: MT1100°C, MT1200 °C e MT-1300 °C.	96
Figura 28 - Demonstração esquemática da ação do ácido fluorídrico durante ataque nas membranas tubulares	98
Figura 29 – Resistência à flexão versus temperatura de sinterização das membranas MT.....	99
Figura 30 - Resistência à flexão versus a temperatura de sinterização das membranas MTA.....	101
Figura 31 - Fluxo permeado de água destilada pelas membranas tubulares sinterizadas a 1100°C e 1200°C.	102
Figura 32 - Padrão de difração de raios-X da composição das membranas de fibra oca antes da sinterização.	104
Figura 33 - Padrão de difração de raios-X das membranas de fibra oca sinterizadas em 1100 °C, 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C.....	105
Figura 34 - Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1100°C, com <i>Gap</i> 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.	107
Figura 35 - Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1200°C, com <i>Gap</i> 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.	107
Figura 36 - Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1300°C, com <i>Gap</i> 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.	108
Figura 37 - Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1400°C, com <i>Gap</i> 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.	108
Figura 38 - Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1500°C, com <i>Gap</i> 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.	109
Figura 39 - Imagens de MEV das membranas 2% MFOA - 1300, 1400 e 1500°C com 7,5 e 30 minutos de exposição, em aumentos de 40x, 150x e 500x.	114
Figura 40 - Imagens de MEV das membranas 5% MFOA - 1300, 1400 e 1500°C com 15 minutos de exposição, em aumentos de 40x, 150x e 500x.	114
Figura 41 - Imagens de MEV das membranas 10% MFOA - 1300, 1400 e 1500°C com 7,5 e 30 minutos de exposição, em aumentos de 40x, 150x e 500x.	115
Figura 42 - Porosidade aparente das membranas de fibra oca com <i>gap</i> de 5, 10 e 20 cm na diferentes temperaturas de sinterização.....	117
Figura 43 - Resistência à flexão versus a temperatura de sinterização das membranas MFO.	121

Figura 44 - Resistência à flexão versus a temperatura de sinterização das membranas MFOA.	123
Figura 45 - Medidas de fluxo de água permeado pelas membranas de fibra oca MFO.	124
Figura 46 – Fluxo permeado pelas membranas MFO na separação óleo-água em emulsão, com concentração de 600ppm, realizado em temperatura ambiente e pressões de 0,5 e 1,0 Bar.	126
Figura 47 - Fluxo permeado pelas membranas MFOA na separação óleo-água em emulsão, com concentração de 600ppm, realizado em temperatura ambiente e pressão de 1,0 Bar.	130
Figura 48 - Imagem fotográfica da emulsão óleo-água: (A) alimentação e (B) permeado pela membrana.	133
Figura 49 - Fluxo permeado pelas membranas MFOA utilizando índigo <i>blue</i> a temperatura ambiente utilizando a pressão de 1,0 Bar.	134
Figura 50 - Imagem fotográfica da solução de índigo <i>blue</i> : (A) alimentação (B) permeado pela membrana.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dimensões aproximadas das membranas cilíndricas.	26
Tabela 2 - Área da superfície da membrana por volume em função do raio do tubo.	27
Tabela 3 - Classificação de Rochas ornamentais por origem.	34
Tabela 4 - Especificações do óleo do Campo de Piranema.	60
Tabela 5 - Nomenclatura das membranas tubulares desenvolvidas na Etapa 1.a.	63
Tabela 6 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada.	64
Tabela 7 - Nomenclatura das membranas tubulares desenvolvidas na Etapa 1.b.	65
Tabela 8 - Formulação para preparo da dispersão para membranas de fibra oca.	66
Tabela 9 - Condições de processamento para preparação das membranas de fibra oca.	67
Tabela 10 - Nomenclatura das membranas de fibra oca desenvolvidas na Etapa 2.a.	68
Tabela 11 - Concentração e tempo de ataque do ácido fluorídrico nas membranas fibra oca.	68
Tabela 12 - Nomenclatura das membranas de fibra oca desenvolvidas na Etapa 2.b.	69
Tabela 13 - Composição química (% óxidos) das matérias primas: Alumina e resíduos de quartzito (RQ) e da formulação da massa cerâmica.	78
Tabela 14 - Distribuição granulométrica da alumina e dos resíduos de quartzito.	82
Tabela 15 - Quantidade de fases cristalinas e cristalinidade nas membranas tubulares.	87
Tabela 16 - Porosidade aparente e absorção de água das membranas tubulares.	94
Tabela 17 - Dados da análise de porosimetria das membranas tubulares.	96
Tabela 18 - Porosidade aparente das membranas tubulares submetidas a ataque químico.	98
Tabela 19 - Quantidades de fases cristalinas e cristalinidade das membranas de fibra oca sinterizadas em 1100 °C, 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C.	106
Tabela 20 - Variação do diâmetro das membranas sintetizadas a 1100°C em função do <i>gap</i>	111
Tabela 21 - Variação do diâmetro das membranas sintetizadas a 1200°C em função do <i>gap</i>	111
Tabela 22 - Porosidade aparente das membranas de fibra oca com <i>gap</i> de 5, 10 e 20 cm.	118
Tabela 23 - Porosidade aparente das membranas MFOA.	119

Tabela 24 - Fluxo estável das membranas MFO para a separação óleo-água.	127
Tabela 25 - Rejeição das membranas MFO para a separação óleo-água.	128
Tabela 26 - Valores do fluxo permeado estável com óleo-água pelas membranas MFOA.	131
Tabela 27 - Rejeição das membranas MFOA na separação óleo-água.	131
Tabela 28 - Fluxo estável das membranas MFOA na separação índigo <i>blue</i>	135
Tabela 29 - Rejeição da aplicação das membranas MFOA na separação índigo blue.	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- Al_2O_3 - Alumina
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- ATG - Análise termogravimétrica
- DRX - Difração de raios X
- FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
- GPC - Cromatografia por exclusão de tamanho
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFO - Membrana de fibra oca
- MFOA - Membranas de fibra oca após ataque com ácido fluorídrico
- MT - Membrana tubular
- MTA - Membranas tubulares após ataque com ácido fluorídrico
- PSM - Processos de separação por membranas
- RQ - Resíduo de quartzito
- TOG - Teor de óleos e graxas
- TG - Termogravimetria
- SiO_2 - Óxido de silício
- UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Membranas	22
2.1.1	Tipos de Membranas	23
2.1.2	Geometria das membranas	25
2.1.3	Membranas tubulares	27
2.1.4	Membranas de fibra oca	29
2.1.5	Técnica de inversão de fases combinada com sinterização	30
2.1.6	Membranas cerâmicas	32
2.2	Quartzito	34
2.2.1	Processamento de Quartzito: lavra e beneficiamento	36
2.2.2	Resíduo de Quartzito	38
2.3	Alumina	40
2.4	Mulita	43
2.4.1	Síntese de Mulita	45
2.4.2	Fontes alternativas de Mulita	47
2.4.3	Membranas de mulita	48
2.5	Tratamento de efluentes com membranas	50
2.5.1	Membranas para tratamento de efluentes da indústria petrolífera	52
2.5.2	Membranas para tratamento de efluentes da indústria têxtil	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1	Materiais	59
3.1.1	Etapa 1	59
3.1.2	Etapa 2	59
3.1.3	Aplicação das membranas	60
3.2	Metodologia	61
3.2.1	Etapa 1 – Desenvolvimento das membranas tubulares	61
3.2.2	Etapa 2 – Desenvolvimento das membranas de fibra oca	65
3.3	Caracterização das Amostras	70
3.3.1	Análise química por fluorescência de raios X	70
3.3.2	Termogravimetria	71
3.3.3	Difração de raios X	71

3.3.4. Distribuição granulométrica.....	71
3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura	72
3.3.6. Porosidade aparente	72
3.3.7. Porosimetria por intrusão ao mercúrio	72
3.3.8 Resistência à flexão	73
3.3.9 Análise de fluxo do permeado.....	73
3.3.10 Fluxo com efluentes	75
3.3.11 Rendimento das membranas na separação da emulsão de água/óleo...75	
3.3.12 Rendimento das membranas na separação de índigo blue	77
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 Caracterização da massa cerâmica para confecção das membranas	78
4.1.1 Análise química por fluorescência de Raios-X.....	78
4.1.2 Difração de raios-X.....	79
4.1.3 Distribuição granulométrica.....	81
4.1.4 Curva termogravimétrica	84
4.2 Caracterização das membranas tubulares.....	86
4.2.1. Difração de raio X.....	86
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	89
4.2.3 Porosidade aparente	94
4.2.4 Resistência à flexão	99
4.2.5 Análise de fluxo com água destilada	102
4.3 Caracterização das membranas de fibra oca.....	103
4.3.1 Difração de raios-X.....	103
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	106
4.3.3 Porosidade aparente	117
4.3.4 Resistência à flexão	120
4.3.5 Análise de fluxo com água destilada	123
4.3.6 Aplicação das membranas	126
5 CONCLUSÃO	138
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140

1 INTRODUÇÃO

As membranas são amplamente empregadas em diferentes processos de separação, que permitem o seu uso em diferentes tipos de indústrias, como têxteis, farmacêutica, alimentícia, química, biotecnologia, tratamento de rejeitos industriais, dessalinização de águas e tratamento de águas residuais. (Baker, 2004; Habert *et al.* 2006).

A geometria das membranas bem como a sua forma é fundamental na eficiência do processo de separação. Cada um dos formatos apresenta possíveis vantagens e desvantagens e a escolha de um deles dependerá de fatores como: tipo de aplicação, alta área de membrana por volume de módulo, espaço disponível (densidade de empacotamento, m^2/m^3), durabilidade, etc. (Zhou *et al.*, 2012).

A configuração das membranas de fibra oca é uma das geometrias que mais favorece as aplicações de separação por membranas. Os módulos de membrana de fibra oca exibem grandes área de superfície por unidade de volume (podendo chegar a $9000 m^2/m^3$) resultando em uma alta produtividade por unidade de volume (Kingsbury & Li, 2009; Fang *et al.*, 2012).

As primeiras membranas desenvolvidas foram de materiais poliméricos, e até os dias atuais, o uso de membranas poliméricas é o mais disseminado, pois são materiais de baixo custo. Entretanto, nas últimas décadas, as matérias primas cerâmicas tem se destacado no desenvolvimento de membranas tornando-se materiais importantes nesta técnica de separação, devido a vantagens como, melhor resistência mecânica, térmica e química quando comparada com os poliméricos, além da possibilidade de obtenção de membranas com considerável diminuição dos tamanhos dos poros, tornando viável sua utilização em processos de microfiltração, ultra filtração, e nanofiltração (Silva e Lira, 2006; Chaves *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2016; Malzbender, 2016).

Os materiais cerâmicos que mais se destacam na fabricação de membranas, são a alumina, o óxido de silício, a zircônia e o óxido de titânio. Entretanto, alguns apresentam alto custo de fabricação, principalmente, devido às matérias-primas serem importadas e sintéticas, sendo limitadas para aplicações em grande escala (Menezes *et al.*, 2008; Konegger, *et al.* 2015).

Vários estudos vêm abordando o uso de matérias-primas de baixo custo ou de materiais provenientes de resíduos para o desenvolvimento de membranas cerâmicas, agregando valor a estes materiais. Dentre eles podemos destacar os trabalhos desenvolvidos por Guo *et al.* (2016), que estudaram a obtenção de membranas a partir de cianita; assim como por Lü *et al.* (2014) e Bai *et al.* (2015) que utilizaram a bauxita para obter membranas de mulita com alto desempenho; e Aziz *et al.* (2019) que desenvolveram membranas de fibra oca cerâmica a partir de resíduo da escória de alumínio utilizado como percussor de alumina e espinélio.

O quartzito é uma rocha metamórfica, constituída por mais de 80% de quartzo, e é um minério abundante no Brasil. A importância do setor de rochas para a economia brasileira é indiscutível, com destaque para a região do Seridó, Estado da Paraíba, que conta com aproximadamente 25 serrarias e tem sua produção mensal em torno de 25 mil metros quadrados de quartzito, porém os resíduos gerados são dispostos inadequadamente no meio ambiente, sem previsão de reuso. (Russo, 2011; Babisk *et al.*, 2012; Souza, 2015; Carreiro, *et al.* 2016).

O resíduo de quartzito é composto por SiO₂ e outros óxidos que estão presentes em matérias-primas de algumas massas cerâmicas, o que o torna atrativo para uso como matéria-prima alternativa na fabricação de produtos da cerâmica tradicional, possibilitando agregar valor permitindo um processo de reciclagem eficiente com enfoque ecológico e econômico. Algumas pesquisas apresentam o uso do resíduo de quartzito como: matéria-prima alternativa para massas de cerâmica vermelha (Babisk *et al.*, 2012); insumo para materiais da construção civil, com aplicação estrutural ou pavimentos (Russo, 2011; Lima *et al.*, 2007); material de carga na cerâmica branca ou porcelanato (Souza, 2015); material para obtenção de grés porcelanato (Viera, *et al.* 2013).

A pesquisa com uso de resíduo de quartzito como precursora de membranas tubulares e/ou fibra oca é inovadora, uma vez que não foram realizados estudos para tal aplicação com esta matéria-prima. Esta pesquisa tem como objetivo obter membranas cerâmicas a partir de alumina e resíduo de quartzito, desenvolvidas em formatos tubular e de fibra oca a partir de técnicas de extrusão, com o intuito de caracterizar e avaliar a capacidade de aplicação destas membranas em processos de separação de águas oleosas e efluentes da indústria têxtil com índigo blue.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Membranas

Membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou de várias espécies químicas presente nas fases (Habert *et al.*, 2006). Este conceito é aplicado de maneira geral, uma vez que, a versatilidade em termos de estruturas e funções das membranas torna necessária uma definição mais abrangente (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006).

As membranas desempenham um papel importante para a tecnologia de separação. Nos últimos anos os usos de membranas têm mostrado as suas potencialidades para a racionalização dos sistemas de produção devido as suas características de simplicidade intrínsecas, eficiência, flexibilidade operacional, seletividade relativamente elevada e permeabilidade para o transporte de componentes específicos. Requisitos de baixa energia, boa estabilidade sob amplas condições de funcionamento, compatibilidade ambiental, fácil controle e *scale-up* foram confirmados em uma grande variedade de aplicações e de operações, como separação molecular, fracionamento, concentrações, purificações, clareamentos, emulsificações, cristalização, etc., em ambas as fases líquida e gasosa e em diversos parâmetros tais como pH, temperatura, pressão, etc. Fazendo com que as membranas sejam amplamente empregadas em diferentes processos de separação, abrangendo diferentes tipos de indústrias, como de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006, Strathmann *et al.*, 2006).

O processo de separação por membranas (PSM) baseia-se na permeabilidade seletiva de um ou mais componentes através da membrana. As moléculas de tamanho inferior ao do poro da membrana passam através dela denominando-se de permeado, enquanto que as de tamanho superior ficam retidas pelo efeito peneira ou por forças repulsivas da superfície da membrana, a fração retida, denomina-se concentrado ou não permeado (Baber, 2004; Habert *et al.* 2006, Strathmann *et al.*, 2006). A Figura 1 mostra esquematicamente a permeação através de uma membrana.

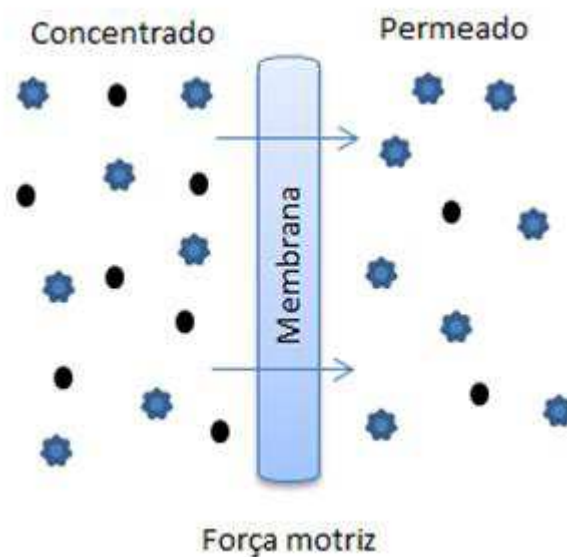


Figura 1- Ilustração esquemática do processo de separação por uma membrana (Fonte: Adaptado de Habert *et al.*, 2006).

2.1.1 Tipos de Membranas

As membranas podem ser divididas em distintas classes conforme as suas características. As diferentes categorias de membranas são o resultado de inúmeros fatores ligados aos tipos de materiais usados na sua preparação, a sua estrutura e o modo de transporte de massa na membrana (Baker, 2012; Habert *et al.*, 2006).

A classificação mais simples é de acordo com a natureza da membrana, que é dependente dos tipos de materiais utilizados na preparação das membranas, e nesse aspecto, pode ser de natureza orgânica, inorgânica ou mista inorgânica-orgânica. As membranas sintéticas são classificadas em orgânicas, quando forem constituídas por polímeros, e em inorgânicas, quando são utilizados materiais cerâmicos (vidros; grafites) ou metálicos (Baker, 2012).

Comercialmente, a maior parte das membranas é de natureza polimérica devido ao seu menor custo de fabricação, entretanto as membranas cerâmicas apresentam características químicas e físicas superiores as poliméricas, isso tem feito com que o número de pesquisas para o desenvolvimento de membranas cerâmicas seja crescente (Habert *et al.*, 2006, Malzbender 2016).

Quanto à morfologia, as membranas podem ser classificadas como densas ou porosas, sendo que a escolha da morfologia será função das características da superfície da membrana em contato com a solução a ser separada (Baker, 2012).

Ainda com relação à morfologia, as membranas podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas. As membranas isotrópicas possuem a mesma morfologia em toda a sua espessura, enquanto as anisotrópicas possuem uma pele, região muito fina e mais fechada (possuindo poros ou não), suportada em uma camada porosa (suporte poroso). Quando o suporte e a pele possuem o mesmo tipo de material, a membrana é dita anisotrópica integral, caso contrário será do tipo anisotrópica composta. A Figura 2 mostra os principais tipos de morfologia presentes nas membranas sintéticas.

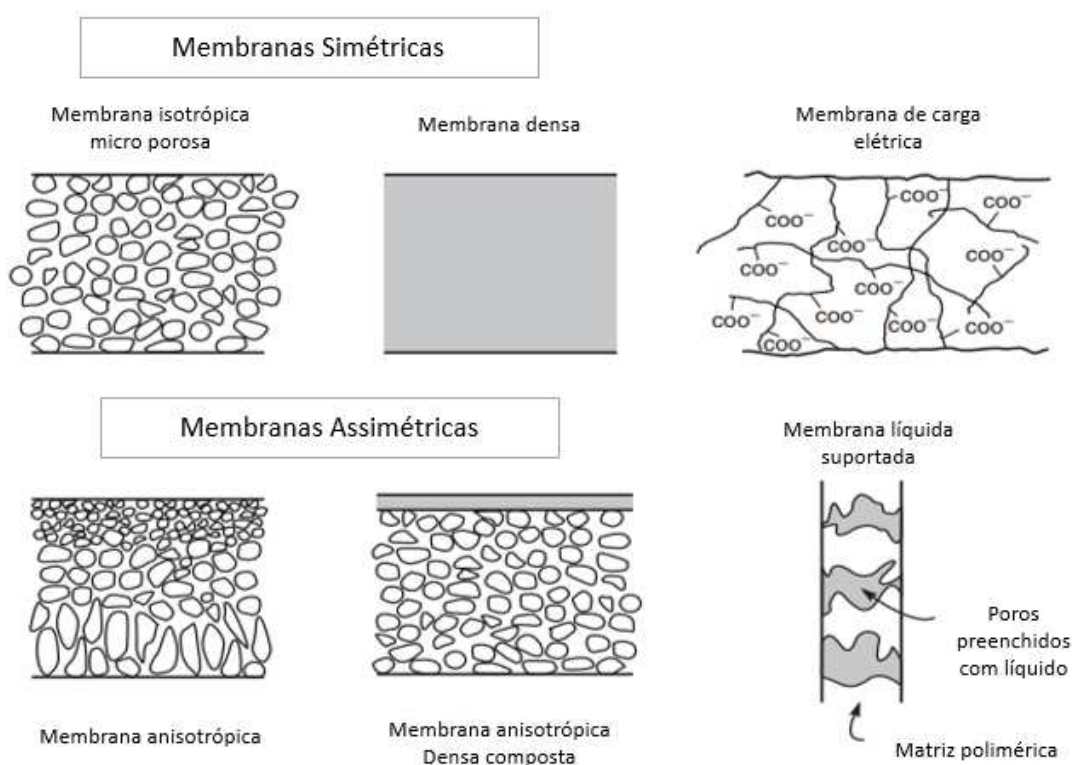


Figura 2- Representação esquemática dos principais tipos de morfologia de membranas sintéticas (Baker, 2012).

As membranas podem ser enquadradas em diferentes processos de acordo com o tamanho dos poros apresentados nelas. Uma outra forma de diferenciar as membranas é através da força motriz empregada no PSM. Na maior parte dos casos,

o gradiente de pressão é a força motriz mais utilizada (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa). O gradiente de concentração está presente na diálise e a diferença de potencial elétrico na eletrodiálise. A pervaporação e a permeação de gases e vapores fazem uso da diferença de pressão parcial dos componentes da alimentação como força motriz principal (Habert *et al.*, 2006; Baker, 2004).

Dentre os processos mais comuns estão a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Esse tipo de processo utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 1,0 e 10 μm . As membranas de ultrafiltração apresentam poros na faixa entre 0,1 e 1,0 μm , sendo, portanto, mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Na nanofiltração os poros variam entre 0,01 e 0,1 μm . E a osmose inversa atinge diâmetro de poros na faixa entre 0,001 e 0,01 μm (Benito *et al.*, 2004, Silva e Lira, 2006, Strathmann *et al.*, 2006, Malzbender 2016).

2.1.2 Geometria das membranas

Para aplicar membranas em escala técnica, é necessário que ela tenha grande área de permeação. A menor unidade na qual a área da membrana é empacotada é chamada de módulo. O módulo é a parte central de uma instalação de membrana (Julbe *et al.*, 2001; Zhu *et al.*, 2016).

O design mais simples é aquele em que um único módulo é usado. Um fluxo de entrada de alimentação entra no módulo com uma determinada composição e uma certa taxa de fluxo (Mulder, 1996; Julbe *et al.*, 2001).

São possíveis vários projetos de módulos de membrana e todos são baseados em dois tipos de configurações:

- Plana;
- Cilíndrica.

No que se refere à geometria das membranas, elas podem ser fabricadas em diferentes formas, as principais são:

- Filtros tipo cartucho (utilizados em microfiltração);
- Placas planas;

- Filmes;
- Espiral;
- Tubular.
- Fibra oca;
- Capilar;

As membranas em formato de filtros, placas e filmes são de módulos planos, enquanto os formatos espiral, tubular, capilares e de fibra oca são baseados em configurações de módulos tubulares. A Figura 3 ilustra diferentes formatos de membranas sintéticas comerciais.

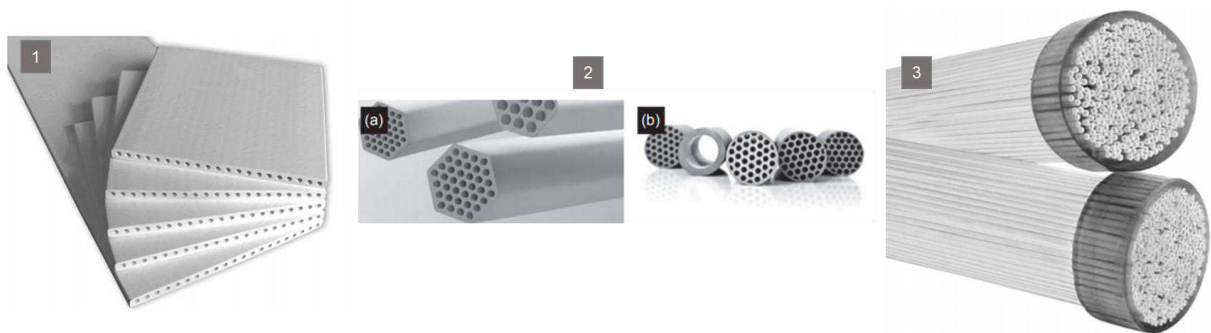


Figura 3 - Diferentes formatos das membranas cerâmicas sintéticas: (1) Membranas planas de multicanal de alumina fabricadas por ItN Nanovation AG (CFM-Flyer); (2) Membranas tubulares (a) tubos de alumina fabricados pela Pall Corporation Membralox, (b) produtos SiC SteriMem da LiqTech International, Inc (LiqTech SiC SteriMem); e (3) membranas de fibra oca de alumina da Hyflux, Ltd (InoCep). (Fonte: Adaptado de Lee *et al.*, 2015).

Esta pesquisa se baseia em dois formatos cilíndricos, tubular e fibra oca. A diferença entre os tipos de módulo cilíndricos surge principalmente a partir das dimensões dos tubos empregados, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Dimensões aproximadas das membranas cilíndricas.

Configuração	Diâmetro (mm)
Tubular	> 10,0
Capilar	0,5 - 10,00
Fibra Oca	< 0,5

Fonte: Lee *et al.*, 2015

A área da membrana por volume é uma função das dimensões do tubo. A Tabela 2 mostra a área de superfície da membrana por volume em função do raio de um tubo e demonstra claramente a diferença na área da membrana por volume para sistemas tubulares ($r = 5 \text{ mm}$) e sistemas de fibra oca ($r = 50$), $t_m = 0,05 \text{ mm}$) (Mulder, 1996).

Tabela 2- Área da superfície da membrana por volume em função do raio do tubo.

Raio do tubo (mm)	Área da superfície por volume (m^2/m^3)
5	360
0,5	3.600
0,05	36.000

. **Fonte:** Lee *et al.*, 2015.

A geometria da membrana bem como a sua forma é fundamental na eficiência do processo. Cada um dos formatos ou geometrias apresentam suas possíveis vantagens e desvantagens e a escolha de um deles dependerá de fatores como: tipo de aplicação, alta área de membrana por volume de módulo, espaço disponível (densidade de empacotamento, m^2/m^3), aspectos de escoamento (minimização do fenômeno de polarização de concentrações, perdas de carga admissíveis, etc.), entre outros (Zhou *et al.*, 2012).

Além de fatores operacionais, uma configuração ótima para uma membrana deve possuir características como: baixo custo por unidade de área da membrana, módulos de limpeza fácil, facilidade de manutenção, facilidade de operação e a possibilidade de substituição da membrana (Zhou *et al.*, 2012; Florido *et al.*, 2004).

2.1.3 Membranas tubulares

Desde 1974 que as membranas em formato tubular vêm sendo estudadas. As características das membranas tubulares foram sendo exploradas por apresentarem vantagens sobre as membranas planas para certas aplicações analíticas. (Rocha *et al.*, 2000; Zou *et al.*, 2012).

Ao contrário dos capilares e fibras ocas, as membranas tubulares não são autossustentáveis. Tais membranas são colocadas dentro de um tubo poroso de aço inoxidável, cerâmica ou plástico com a diâmetro do tubo sendo, em geral, superior a 10 mm. O número de tubos juntos no módulo pode variar de 4 a 18, mas não está limitado a esse número (Mulder, 1996). Um diagrama esquemático é apresentado na Figura 4.

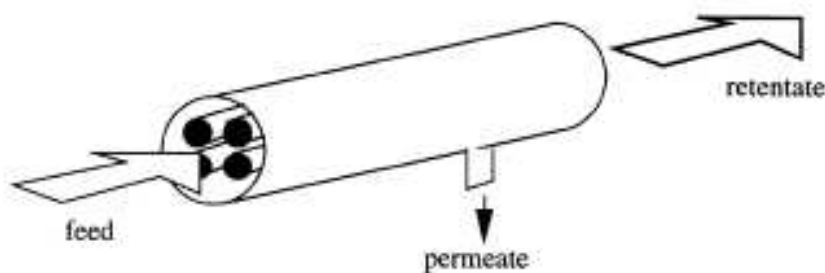


Figura 4 -Esquema do módulo de uma membrana tubular (Fonte: Mulder, 1996).

A solução de alimentação sempre flui através do centro dos tubos enquanto o permeado flui através do tubo de suporte poroso no compartimento do módulo. As principais vantagens das membranas tubulares sobre as planas, estão em aspectos tais como, aumento da seletividade e resistência a entupimento, sendo tipicamente utilizadas quando o fluxo de alimentação contém grandes quantidades de sólidos em suspensão ou componentes fibrosos, além de apresentar elevada resistência à pressão e têm sido bastante desenvolvidas para superar problemas como vedação. Uma das desvantagens do módulo tubular é a baixa relação superfície / volume variando de 30 a 250 m^2/m^3 , sendo inferior a 300 m^2 / m^3 (Strathmann *et al.*,2006; Zhou *et al.*, 2012; Baker, 2012).

O formato de módulo tubular é um dos mais utilizados para montar membranas cerâmicas. E, uma das técnicas mais utilizadas para preparação destas membranas é a extrusão (Mulder, 1996).

2.1.4 Membranas de fibra oca

As primeiras membranas de fibra oca foram patenteadas por Mahon no final dos anos 1960, vários tipos de membranas de fibras ocas (hidrofóbicas hidrofílicas, densas ou porosas, simples ou dupla camadas) foram propostas para diferentes processos de separação por membrana, levando a um rápido crescimento na tecnologia das membranas sintéticas (Khayet & Matsuur, 2011).

A configuração das membranas de fibra oca é a geometria de membranas sintéticas que mais favorece as aplicações de separação por membranas. Os módulos de membrana de fibra oca normalmente exibem grandes área de superfície por unidade de volume (por exemplo, a capacidade de um módulo de membrana de fibra oca pode chegar a $9000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) resultando em uma alta produtividade por unidade de volume. Além disso, são mecanicamente autossustentáveis, possuem boa flexibilidade, facilidade de manusear e de montagem dos módulos, e permitem diferentes aplicações (Kingsbury & Li, 2009; Fang *et al.*, 2012).

As membranas de fibra oca podem ser preparadas usando diferentes técnicas. A maioria delas são preparadas por centrifugação a seco/molhado ou por técnica de fiação usando polímeros, como o polifluoreto de vinilideno (PVDF). Fiação e alongamento por inversão de fase induzida termicamente (TIP) sob altas temperaturas (extrusão por fusão / alongamento a frio e fiação por fusão), fiação a seco, fiação molhada ou fiação seca / úmida. (Khayet & Matsuur, 2011; Kingsbury & Li, 2009)

Os processos utilizados para fabricar as membranas de fibra oca, em geral, são mais difíceis do que aqueles das membranas planas. Pois os fatores que controlam a morfologia das membranas de fibra oca são diferentes e mais complexos. Uma vez que, as características da morfologia das membranas de fibra oca estão associados a vários fatores de fiação simultaneamente (Khayet & Matsuur, 2011).

Uma das técnicas mais utilizadas para desenvolver membranas cerâmicas de fibra de oca é a inversão de fase combinada com sinterização, uma vez que, pode-se realizar a fiação da fibra a partir de uma solução com um polímero e após a fiação realizar a sinterização para que com a queima só se mantenha a fase cerâmica.

2.1.5 Técnica de inversão de fases combinada com sinterização

A técnica de inversão de fases combinada com sinterização é um método de produção de membranas cerâmicas de fibra de oca com etapas significativamente reduzidas. Neste processo, inicialmente, é preparada uma suspensão de partículas cerâmicas em solvente com um aglutinante polimérico, e depois, através da inversão de fase do ligante polimérico (via troca com um não-solvente), durante a fundição ou fiação, as partículas cerâmicas são imobilizadas (Kingsbury & Li, 2009; Fang *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2009).

Após a preparação, a suspensão é carregada no sistema de fiação semelhante ao mostrado esquematicamente na Figura 5 e consiste de um (1) cilindro de gás, (2) válvula reguladora de pressão, (3) manômetro, (4) recipiente liquido com furo, (5) válvula da recipiente liquido, (6) vaso do líquido coagulante, (7) bomba do líquido coagulante, (8) fieira (8*) detalhe da fieira, (9) distância do banho (*gap*), (10) banho de coagulação, (11) tambor de corda e reservatório coletor da fibra (12) e (13) lavagem com água. Em alguns sistemas de fiação, uma bomba de circulação é empregada em vez do cilindro de gás (1) para acionar a solução de polímero através da fieira.

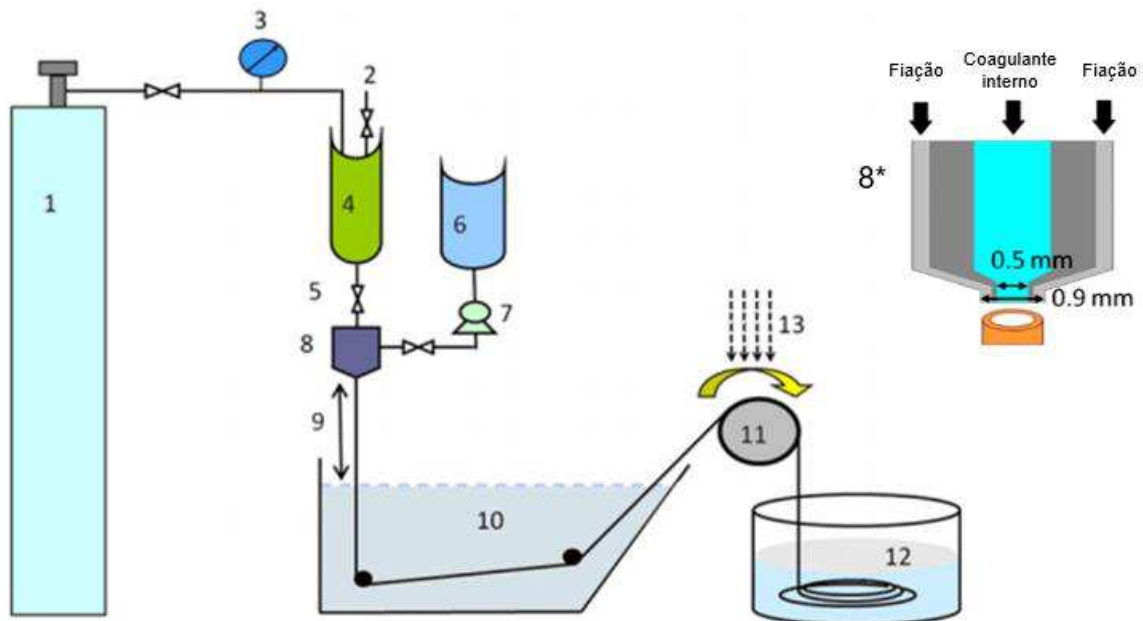


Figura 5 – Diagrama esquemático de um típico sistema de fiação de fibra oca: (1) cilindro de gás, (2) válvula reguladora de pressão, (3) manômetro, (4) recipiente liquido com furo, (5) válvula da recipiente liquido, (6) vaso do líquido coagulante, (7) bomba do líquido coagulante, (8) fieira (8*) detalhe da fieira, (9) distância do banho (*gap*), (10) banho de coagulação, (11) tambor de corda e reservatório coletor da fibra (12) e (13) lavagem com água.

tambor de corda do reservatório coletor da fibra (12) e (13) lavagem com água (Fonte: Adaptado de Khayet & Matsuur, 2011).

O detalhe 8* da Figura 5 mostra o orifício da fieira para formação do tubo da estrutura da fibra oca. As dimensões típicas da fieira são 0,5 e 1 mm de diâmetro interno e 0,9 e 2 mm de diâmetro externo. A suspensão com o polímero e o pó cerâmico é extrudada no espaço anular da fieira sob pressão do gás que passa através da fieira. O líquido interno coagulante (fluido do orifício) é conduzido através do tubo central pela força da gravidade ou por meio de uma bomba de circulação. Após a extrusão pela fieira, a suspensão entra em um banho de coagulação depois de percorrer uma certa distância do espaço aéreo (ou seja, a distância entre a fieira e a banho de coagulação), que pode variar de 0 (fiação úmida) a mais de 1 m.

Ocorrem duas etapas de coagulações durante a fiação da fibra oca, são elas a coagulação interna e a externa. Portanto, é importante escolher opções adequadas de líquidos coagulantes (isto é, o tipo do não solvente líquido para a inversão de fase) e da vazão do fluxo interno.

A taxa de fluxo interno afeta também o diâmetro interno da membrana de fibra oca fiada. Usualmente, a água é o coagulante externo preferido porque é de baixo custo e respeita o meio ambiente. A escolha adequada do coagulante é muito importante porque a taxa de separação de fases e as estruturas da superfície interna e externa resultante dependem fortemente da reação química e da composição do coagulante (Khayet & Matsuur, 2011).

Este método pode formar membranas com morfologias e propriedades específicas que podem ser adaptadas. Após a preparação da suspensão e fiação, são necessárias a calcinação e a sinterização para remover todos os componentes orgânicos do precursor da membrana e consolidar a estrutura da fibra oca e a sua resistência mecânica. Este método de obtenção de membranas em formato de fibra oca tem sido utilizado para fabricar membranas a partir de uma ampla gama de materiais cerâmicos e metálicos. (Yang *et al.*, 2008; Kingsbury & Li, 2009; Luiten-Olieman *et al.*, 2012)

As principais variáveis do processo que interferem na geometria da fibra, incluindo o diâmetro interno e a espessura da fibra, são: a geometria da fieira, a taxa

de fluxo do coagulante, taxa de extrusão da solução, a velocidade de captação e a distância entre a extrusora e o banho de coagulação (*gap*) (Khayet & Matsuur, 2011).

Até agora, duas subestruturas básicas foram alcançadas através deste método, são elas: estruturas tipo esponja e tipo “fingers” (dedos) que podem ser vazios isolados ou micro-canais. As dimensões das diferentes subestruturas podem ser adaptadas alterando parâmetros do processo de fabricação (Lee *et al.*, 2014).

Kingsbury e Li (2009) estudaram o efeito de vários parâmetros de fiação na morfologia das estruturas finais da membrana. Para isso, alteraram as condições de fiação, como *gap*, escolha do tipo de fluido e a vazão do fluido. Perceberam que proporções diferentes das duas subestruturas (esponja e *fingers*) poderiam ser alcançadas durante a fabricação contínua de precursores do processo.

Várias aplicações de membranas de fibra oca de cerâmica foram geradas, usando combinações das diferentes subestruturas, tais como microrreatores de membrana de fibra oca, aplicações para dessalinização, separação de gases, microfiltração e vários outros (Rahman *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2014; Fang *et al.*, 2012; Luiten-Olieman *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2009).

2.1.6 Membranas cerâmicas

Os fatores que determinam a viabilidade de um processo de separação por membrana são o grau de separação obtido no processo e o tempo de vida da membrana utilizado, que são dependentes das características dos materiais que compõe as membranas. Para a maioria dos processos de separação por membrana, especialmente para aqueles em que a força motriz é o gradiente de pressão, já existem um grande número de membranas comerciais, seja de polímero ou cerâmica, que permitem obter fatores de recuperação similares ou superiores aos convencionais. Em muitos casos, o tempo de vida dessas membranas pode tornar os processos inviáveis do ponto de vista econômico, no entanto, as membranas cerâmicas têm contribuído para reduzir este problema, principalmente devido a uma série de fatores que estão associados a suas propriedades físico-mecânicas (Habert *et al.*, 2006; Silva e Lira, 2006; Chaves *et al.*, 2013).

As membranas cerâmicas apresentam vantagens como, eficiência de separação, aumento da permeabilidade, o que significa que, com este tipo de membrana a área de filtração necessária seria menor; quando comparado com as membranas poliméricas as cerâmicas apresentam melhor resistência térmica e mecânica e maior estabilidade química, permitindo uma recuperação quase completa destes filtros, além de serem ambientalmente melhores e permitirem baixo consumo de energia. Devido às suas vantagens as membranas cerâmicas têm sido amplamente utilizadas em diferentes aplicações, tais como: separação de gás, purificação da água, processo de separação em indústria alimentar e de bebidas, e separação molecular em sistemas na indústria petroquímica e química (Guo *et al.* 2016, Zhu *et al.* 2016); Das *et al.* 2016).

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

Muitos pesquisadores têm desenvolvido membrana cerâmica a partir de materiais, tais como: alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), óxido de titânio e de sílica (SiC) ou seus compósitos. No entanto, o custo destas membranas é elevado devido ao alto preço dos precursores inorgânicos, bem como a exigência de alta temperatura de sinterização ($>1100^\circ\text{C}$) para a fabricação, que podem restringir sua extensa aplicação em campos industriais. O desenvolvimento de membranas cerâmicas utilizando materiais de baixo custo é o maior desafio para os pesquisadores atuais (Das *et al.* 2016; Guo *et al.*, 2016).

Recentemente, as pesquisas têm relatado a fabricação de membranas inorgânicas, que utilizam matérias-primas mais baratas, como minerais de base, que têm atraído mais atenção devido ao seu baixo custo, a diversidade de novas espécies e por permitirem obtenção de propriedades adicionais. Entre estes minerais de base, destacam-se aqueles de baixo custo que podem originar a mulita, que, por sua vez, possui características importantes para o uso como suporte de membrana cerâmica de micro e ultrafiltração, indicando um papel importante em aplicações industriais, garantindo competitividade e viabilidade econômica ((Lü *et al.* 2014).

2.2 Quartzito

As rochas, de modo geral, são divididas de acordo com a sua origem em rochas ígneas (ou magmáticas), rochas metamórficas e rochas sedimentares. Uma descrição do processo que origina cada tipo de rocha, bem como exemplos de rochas ornamentais representativas de cada grupo é mostrada na Tabela 1 (Russo, 2011).

Tabela 3 - Classificação de Rochas ornamentais por origem.

Nomenclatura	Origem	Exemplos (Rochas Ornamentais)
Ígneas ou Mágmatícas	Provêm da solidificação do magma. Podem ser originadas no interior da crosta terrestre (plutônicas) ou na superfície (vulcânicas).	Granitos
Metamórficas	Formadas a partir da transformação de rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares através de submissão a parâmetros térmicos, mecânicos e químicos sem ocorrer fusão da rocha.	Mármore Gnaisses Ardósias Quartzitos
Sedimentares	Formadas de materiais originados da decomposição mecânica ou química, desagregação e transporte de outros tipos de rocha.	Arenitos Folhelhos Calcários Travertinos

Fonte: Adaptado de Russo,(2011).

O quartzito é classificado geologicamente como uma rocha metamórfica, constituída por mais de 80% de quartzo. Sua origem está relacionada com ação de processos metamórficos desenvolvidos principalmente sobre rochas sedimentares

ricas em quartzo, tais como arenitos e *cherts* (rochas ricas em sílica amorfa) A interpenetração dos grãos de quartzo confere à rocha uma grande tenacidade. É uma rocha dura e compacta, de fratura subconchoidal ou conchoidal e brilho semelhante ao do quartzo (Babisk *et al.*, 2012; Viera *et al.*, 2013).

As areias de quartzito têm ampla aplicação industrial (na construção civil, fundição, indústria vidreira, etc.). As especificações de areias para a construção civil e para fundição baseiam-se, essencialmente, na granulometria, com especificações químicas menos rígidas (Lima *et al.*, 2007).

Em se tratando de rochas ornamentais, o padrão de qualidade comercial é definido, primordialmente, segundo as características estéticas do material. Destacam-se o padrão cromático, o desenho, a textura e a granulação, sendo que, dentre essas características, o padrão cromático é o principal atributo considerado para a qualificação de uma rocha ornamental (Russo, 2011). Costa *et al.* (2001) apresentaram uma classificação das rochas ornamentais extraídas em Minas Gerais segundo a composição e a coloração, e classificaram o quartzito, de modo que quartzitos ornamentais com relação à cristalização e à composição podem ser:

- quartzitos com alto grau de recristalização e granulação fina, constituídos essencialmente por quartzo. Apresentam propriedades típicas dos chamados granitos comerciais;
- quartzitos com alto conteúdo em minerais micáceos, apresentando foliação bem desenvolvida em função da disposição preferencial desses minerais;
- quartzitos pouco cristalizados que, a partir da análise petrográfica, podem ser classificados como meta-arenitos;
- quartzitos com alto conteúdo de feldspato (meta-arcósios).

Os quartzitos com concentração de micas iso-orientadas são finamente foliados ou laminados, permitindo com relativa facilidade sua partição através destes planos de clivagem. A presença desta estruturação, porém, impossibilita sua extração na forma de blocos e sua serragem em teares ou mesmo corte regulares de chapa. Em função disso, são usualmente extraídos como placas diretamente dos afloramentos. A produção Brasileira de rochas ornamentais em 2010 foi estimada em 8,9 Mt, sendo a região nordeste responsável por 24,7% (Babisk *et al.*, 2012).

Na Paraíba, a grande concentração de rochas de quartzitos ocorre entre os municípios de Várzea e Junco do Seridó. A indústria de extração e beneficiamento de quartzito de Várzea, localizada a 320 km de João Pessoa, na região de Seridó, abrange a Serra do Poção, que tem cerca de 25 quilômetros de extensão e abriga uma das maiores reservas de quartzito do Brasil, com a produção mensal de quartzito de 25 mil metros quadrados, tendo pelo menos 25 serrarias trabalhando sem parar. No Estado, os quartzitos são constituídos por quartzo com mais de 75% de SiO₂, que é o mineral mais abundante na crosta terrestre. A rocha é fria, não retém o calor do sol e é utilizada principalmente para revestimento de piscinas. As principais áreas mineralizadas de quartzitos na Paraíba estão situadas na região da Serra da Borborema, mais precisamente nos municípios de Junco do Seridó e Várzea, cujos depósitos se estendem até os municípios de Equador e Ouro Branco, no Rio Grande do Norte. Nessas áreas observa-se uma extração intensa de lajotas quadradas ou retangulares de quartzitos que servem para aplicação em revestimento de paredes, calçadas, piscinas e em pisos de construção moderna e rústica. A partir da década de 1940, a produção dessa rocha cresceu bastante, conquistando cada vez mais novos mercados, como Campina Grande, João Pessoa, Natal, Recife, Fortaleza e Salvador, existindo inclusive a possibilidade de inserção no mercado exterior (Souza, *et al*, 2011; Souza, 2015).

2.2.1 Processamento de Quartzito: lavra e beneficiamento

Na maioria das pedreiras de quartzito, a lavra é feita a céu aberto, adotando-se um sistema de extração com desmonte manual, e em poucas frentes de lavra é usado explosivo para a divisão da rocha. No sistema manual, a extração direta de grandes placas, ou lajotas do maciço rochoso inicia-se pela perfuração manual com o uso de marreta e hastes de ferro para abertura de canais ou furos, aproveitando os planos de clivagem de modo a dividir a rocha em duas partes, das quais uma é manuseável, de onde são extraídas as placas de quartzitos (Russo, 2011).

Após o desmonte do bloco rochoso, inicia-se a subdivisão destes em placas ou lajões, com o uso de marretas e talhadeiras. Todos esses materiais desmontados

são carregados e transportados para a superfície com pás manuais e carros de mão. Em seguida, as lajes são esculpadas até o esquadrejamento final (Souza, 2015).

A mineração, como qualquer outra atividade econômica, provoca impactos sobre o meio ambiente, cuja preservação e recuperação dependem da adoção de técnicas apropriadas para execução de suas operações. A extração de quartzitos na Paraíba ocorre longe dos grandes centros urbanos, em pequenos municípios situados no interior do Estado, em áreas constituídas de vegetação típica da caatinga, com reduzido índice pluviométrico e com baixo potencial hídrico. Como a região onde ocorre essa atividade tem um baixo potencial hídrico, não se observa impactos ambientais significativos sobre a água. Da mesma forma, a limitada utilização de martelos pneumáticos e explosivos, nos desmontes das frentes de lavra, minimiza os efeitos da poluição do ar, verificando-se apenas a propagação insignificante de partículas sólidas sedimentáveis ou em suspensão no sistema manual de produção de quartzitos. Os impactos ambientais mais negativos, provocados por esse tipo lavra, foram observados sobre o solo, refletidos na modificação da paisagem, mediante a remoção indiscriminada da vegetação, e na disposição inadequada de um grande volume de rejeitos. Em consequência da remoção da cobertura vegetal e do solo, foram observados um considerável deslocamento da macrofauna nas áreas mineradas e a eliminação parcial da microfauna (Souza *et al*, 2011; Souza, 2015).

Depois de extraída a rocha ornamental em formato de placa, no caso do quartzito, segue para as serrarias de quartzito onde passarão para as etapas de beneficiamento (corte, esquadrejamento e polimento) visando adequar o produto da etapa de lavra às especificações de mercado. As placas são transformadas em lajes quadradas ou retangulares, de larguras padronizadas e comprimento livre, de forma a propiciar o seu maior aproveitamento. As aparas maiores são serradas, gerando os filetes. Estes são os produtos de maior valor agregado e são destinados, em sua maioria, ao mercado interno e a uma pequena parcela ao mercado externo (Viera *et al.*, 2013).

Na fase de beneficiamento são gerados dois rejeitos, um mais grosseiro, que é misturado aos da pedra, e um extremamente fino, rico em SiO₂, proveniente do desgaste da rocha durante o processo de corte com serras a diamante. A importância do setor de rochas para a economia brasileira é indiscutível, porém os resíduos

gerados são dispostos inadequadamente no meio ambiente, sem previsão de reuso (Carreiro *et al.*, 2016).

2.2.2 Resíduo de Quartzito

No processamento das placas de quartzitos, ou seja, na fase do beneficiamento, são gerados os dois tipos de resíduos, o primeiro oriundo da serragem dos blocos para transformação em placas, e o segundo proveniente dos cortes das placas que são chamados de aparas. Estes resíduos são como poeira, lamas, dentre outros, que têm sido dispostos de forma inadequada na natureza, sem previsão de utilização comprometendo a saúde humana e o meio ambiente (Carreiro, *et al.* 2016).

A indústria de extração e beneficiamento de quartzito na região de Seridó, Estado da Paraíba-Brasil, tem a produção mensal em torno de 25 mil metros quadrados de quartzito, sendo pelo menos 25 serrarias trabalhando sem parar (SEBRAE, 2014). Nas serrarias, as placas de quartzito são transformadas em lajes quadradas ou retangulares, durante esse processo estima-se que são gerados cerca de 3 mil kg de resíduos finos e 17 mil kg de aparas por mês (Babisk *et al.*, 2012).

Devido ao grande volume de resíduos gerados, tanto finos (em polpa), quanto de granulometria grosseira, os custos com operações de remoção, carregamento, transporte, espalhamento, confecção de taludes e controle de aterros ou de bacias de decantação têm sido cada vez mais altos para as empresas do setor, além de outros fatores, como legislações ambientais específicas para preservação de nascentes e cursos de água, poluição atmosférica, áreas a serem preservadas pela beleza natural. Faz com que a possibilidade de se aplicar os resíduos gerados, como matéria-prima em outras indústrias, é vista como solução iminente para esse conjunto de problemas (Russo, 2011).

Ao longo do tempo, os recursos naturais têm sido utilizados de forma indiscriminada, gerando quantidades significativas de resíduos, o que tem causado sérios danos ao meio ambiente, havendo uma necessidade global de gerenciamento e reaproveitamento dos mesmos. As práticas de gestão dos resíduos têm evoluído e, devido à quantidade gerada e sua complexidade, o destino desses tornou-se uma das principais preocupações da sociedade. Os processos de reciclagem de resíduos

sólidos buscam reduzir o consumo de matérias-primas, minimizar os problemas de poluição e os custos de tratamento, estimulando pequenas e grandes empresas a procurar soluções alternativas para os resíduos, considerando a legislação ambiental. Em vários países, milhões de toneladas de resíduos inorgânicos são gerados a cada ano; muitos são oriundos das atividades de empresas mineradoras, que são descartados em aterros sem nenhum tratamento prévio, causando problemas à saúde da população e sérios impactos ambientais (Lima et al., 2007).

A sociedade moderna tem valorizado cada vez mais a sustentabilidade ambiental, de modo que haja a diminuição dos impactos ambientais gerados por subprodutos de uma cadeia produtiva. Um dos grandes desafios para o século XXI é a eliminação dos resíduos industriais provenientes das empresas mineradoras. Pesquisas sobre reciclagem de resíduos vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo. Em geral, as razões que motivam esses países são: esgotamento das matérias-primas não renováveis, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes, redução de custos, melhoria na saúde e segurança da população (Souza, 2015)(Carreiro et al., 2016).

Os resíduos de quartzito apresentam em sua composição química conteúdos apreciáveis de óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O). Muitos desses óxidos estão presentes em matérias-primas que fazem parte da composição de algumas massas cerâmicas, o que os tornam atrativos para uso como matéria-prima alternativa na fabricação de produtos da cerâmica tradicional, enfatizando também os aspectos relacionados à questão ambiental, preservação de recursos minerais não renováveis e do meio ambiente (Carreiro et al., 2016).

Diante dos impactos ambientais gerados pela produção de quartzito no interior da Paraíba, bem como no Brasil como todo, há atualmente, uma série de pesquisas envolvendo várias possibilidades de utilizar o resíduo de quartzito a fim de minimizar os danos ambientais causados pela indústria mineradora da região. Como: matéria-prima alternativa para uso em massas de cerâmica estrutural (Carreiro, Santos et al. 2016)); para cerâmica vermelha (Babisk *et al.*, 2012); como insumos para materiais da indústria da construção civil, como aplicação estrutural ou pavimentos (Russo

2011) (Lima *et al.*, 2007); material de carga na cerâmica branca ou porcelanato (Souza, 2015); material para obtenção de grés porcelanato (Viera *et al.*, 2013).

As pesquisas de introdução de resíduos em outras produções é uma maneira de diminuir a quantidade de resíduos jogados no ambiente e de também prolongar o uso das reservas de matérias primas naturais, visto que, ao longo de sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta gerando resíduos que acabam por comprometer o meio ambiente (Souza, 2015).

2.3 Alumina

Alumina é o nome cerâmico do óxido de alumínio e é o alumínio em seu mais alto estado de oxidação. Na sua forma pura, a alumina é óxido de alumínio com estequiometria Al_2O_3 , conhecido geologicamente por seu nome mineral de coríndon. Alumina é o nome de formas e componentes cerâmicos avançados que são Al_2O_3 puro (ou quase puro) (Ruys, 2019).

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

O óxido de alumínio é conhecido por existir em diversas formas polimórficas metaestáveis antes da transformação completa para a fase α , que é termodinamicamente estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Salem *et al.*, 2014).

A fase α , a mais estável da alumina, tem uma variedade muito grande de aplicações, principalmente no que concerne às suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (Lee & Rainforth, 1994).

No setor industrial, a alumina sustenta algumas das maiores indústrias do mundo: mineração e processamento mineral, semicondutores e refratários. Além disso, no setor biomédico, as cerâmicas de alumina representam uma importante tecnologia empregada para salvar e melhorar a vida de milhões de pessoas no mundo nas últimas décadas (Ruys, 2019).

Além de suas propriedades mecânica, elétrica e química, a principal razão para o sucesso comercial da alumina é o baixo custo de produção, devido a dois fatores principais:

- A oferta abundante de matéria-prima, devido à indústria de alumínio e ao processo Bayer. O custo do material é único entre as cerâmicas avançadas.
- A facilidade com que a alumina pode ser sinterizada sem altas pressões, o que é uma rara capacidade entre as cerâmicas avançadas. (Ruys, 2019).

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta da terra, compreendendo 8% da superfície terrestre, atrás apenas do oxigênio (não metal) e do silício (metalóide).

A alumina é o principal componente da bauxita, que industrialmente é purificada por meio do processo Bayer para obtenção do óxido de alumínio. Em 1887, Karl Josef Bayer inventou o processo Bayer, que lançou as indústrias globais de alumínio e alumina, e há mais de um século é o processo global dominante de refino alumina.

Apesar de ser frequentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas (Ruys, 2019; Constantino *et al.*, 2002).

A alumina em pó é não-plástica, diferentemente dos corpos cerâmicos à base de argila, não possui coesão inerente. Em essência, a alumina tem a coesão da areia. A gama de métodos pelos quais a alumina pode ser formada é extensa. A alumina é o único óxido de alumínio. No diagrama de fases alumínio-oxigênio, Al_2O_3 é essencialmente um composto pontual sem região de solubilidade sólida.

A estrutura cristalina da α -alumina consiste em um conjunto hexagonal compacto de grandes ânions de oxigênio (raio iônico de 140 pm) em um arranjo A-B-A-B. Os pequenos cátions de alumínio (raio iônico 53 pm) ocupam apenas dois terços dos interstícios octaédricos no oxigênio, de modo a manter a estequiometria e o equilíbrio de carga. Isso fornece números de coordenação de 6 para o cátion Al^{3+} e 4 para o ânion O^{2-} . Isso é mostrado na Figura 6, onde as grandes esferas são os íons de oxigênio em uma estrutura HCP. As pequenas esferas pretas são os íons de alumínio nos interstícios octaédricos do HCP da rede de oxigênio. Observe que todos os terceiros sites intersticiais estão vazios (Ruys, 2019).

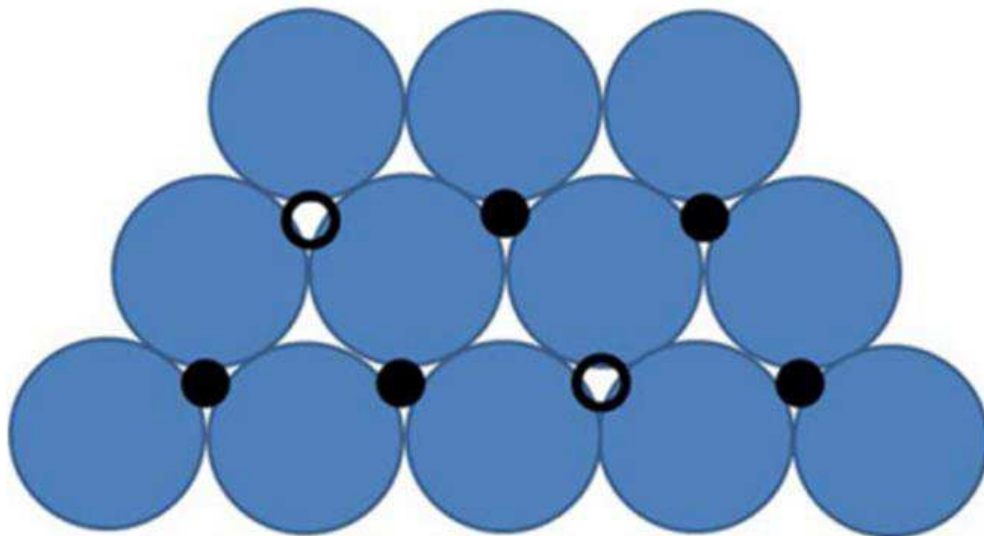


Figura 6 - Estrutura cristalina da fase α -Al₂O₃ (Ruys, 2019).

Existem também, outras fases da alumina, conhecidas como beta alumina (β -Al₂O₃), fase cúbica de zeta alumina, fase cúbica (espinélio). Outras fases de alumina conhecidas incluem Chi (cúbico), Eta (espinélio cúbico), Gama (tetragonal), Delta (tetragonal), Iota (ortorrômbica), Theta (monoclínica) e Kappa (ortorrômbica). Além do mais, existem as fases hidratadas Al(OH)₃, comumente encontradas na bauxita, que incluem Gibsita (α -Al₂O₃ · 3H₂O), Bayerita (β -Al₂O₃ · 3H₂O), Nordstrandita (Al₂O₃ · 3H₂O), Boehmita (α -Al₂O₃ · 3H₂O) e Diásporo (β -Al₂O₃ · 3H₂O).

Na prática comercial, a alumina policristalina é usada como α -alumina, a principal estrutura cristalina de relevância. A fase β -Al₂O₃ tem aplicabilidade na indústria, mas pode ser um problema, pois diminui bastante a resistividade elétrica da alumina. A β -Al₂O₃ é às vezes útil como condutor iônico, e também é útil na indústria de refratários. As fases de alumina hidratada são relevantes para o refino de alumina. O restante das fases cristalinas de alumina listadas acima são obscuras e de pouca relevância industrial.

A alumina é utilizada amplamente na indústria de cerâmicas avançadas, atingindo uma ampla gama de setores industriais, indústria balística, semicondutores, biomateriais, entre outros.

2.4 Mulita

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é uma estrutura cerâmica constituída por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), aluminossilicato, que é obtida em condições de baixa pressão e altas temperaturas. Foi identificada pela primeira vez na Escócia no ano de 1924, na ilha de Mull a qual deu origem ao seu nome, por meio do contato de sedimentos ricos em alumina superaquecidos com magma. Devido às suas condições de formação a mulita raramente ocorre na natureza, a não ser, sobretudo, em nível de superaquecimento das lavas de vulcão em contato com sedimentos ricos em Al_2O_3 (as chamadas bauxitas ou bauxitas silimanita). Por vezes, pode ser também encontrada, em rochas transformadas em alta temperatura como a sandinita (Schneider & Komarneni, 2005; Schneider *et al.* 2008).

Apesar de sua rara ocorrência em rochas naturais, atualmente, a mulita é certamente um dos materiais cerâmicos mais proeminentes, como uma fase importante tanto para a indústria de cerâmicas tradicional quanto para as cerâmicas avançadas. A importância da mulita, como um material cerâmico, foi somente reconhecida no século passado pelo trabalho pioneiro de Browen e Greig em meados de 1924. Este tardio reconhecimento pode ser atribuído a dois fatores: a rara ocorrência de mulita na natureza e a identificação equivocada como silimanita em alguns estudos iniciais (Schneider & Komarneni, 2005; Minatti, 2009; Souto *et al.*, 2009).

A importância técnica e científica da mulita pode ser explicada a partir das suas propriedades químicas, físicas e mecânicas. Possuindo densidade de ($3,17\text{ g/cm}^3$), baixa constante dielétrica (6,5 em 1 MHz); alta estabilidade térmica, baixa expansão térmica ($20/200\text{ C} = 4 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) e baixa condutividade térmica ($k = 2,0\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$) o que garante resistência a altas temperaturas de uso; além de apresentar resistência ao choque térmico; transparência ao infravermelho; e resistência ao desgaste. Estas propriedades da mulita são dependentes da microestrutura alcançada (tamanho de poros, uniformidade dos grãos e quantidade de material vítreo nos contornos de grãos) e do método de síntese a ser empregado (Schneider *et al.*, 2008, Minatti 2009; Braga *et al.* 2014; Bai *et al.*, 2015).

Outro fato interessante em relação à mulita é que as matérias-primas para sua produção, como por exemplo: alumina, sílica, silicatos de alumínio, folhas de silicatos

ricos em Al_2O_3 , argilas, entre outros, estão disponíveis e encontrados em grande quantidade na natureza. Além disso, pode-se dizer que a mulita exibe uma grande variedade de estruturas cristalinas, e é uma fase cristalina estável no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, sob pressão atmosférica, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1880°C . É importante o conhecimento do diagrama Al_2O_3 - SiO_2 , (Figura 7), para a fabricação e aplicação técnica de compostos cerâmicos a base de mulita, uma vez que normalmente a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), é a única fase estável neste sistema binário acima de 700°C . A mulita forma uma série de solução sólida entre as composições $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita 3:2) com 72% em massa de alumina, e $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (mulita 2:1) com 78% em massa de alumina. (Schneider *et al.* 2008; Rosário 2013; Lü *et al.* 2014).

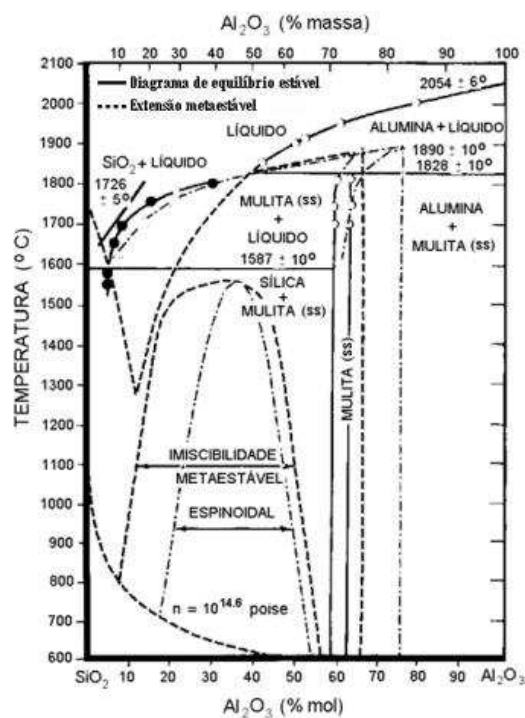


Figura 7- Representação Diagrama de fases Al_2O_3 - SiO_2 (Minatti, 2009).

A fase cristalina mulita pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal. A mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ - 71,8 % em massa de Al_2O_3), com $x=0,25$ e densidade $3,16\text{ g/cm}^3$, rica em sílica, apresenta uma estrutura ortorrômbica (mulita- α), enquanto que a mulita 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ - 77,3 % em massa de Al_2O_3), com $x=0,40$ e densidade $3,22\text{ g/cm}^3$, rica em alumina, apresenta uma estrutura tetragonal (mulita- β). A estrutura ortorrômbica corresponde a uma

célula unitária com parâmetros 29 iguais a: $a=0,76$ nm, $b=0,77$ nm e $c=0,29$ nm, e o cristal apresenta um desdobramento do pico no difratograma de raios X próximo a 26° (2θ - $\text{CuK}\alpha$), referente aos planos cristalinos [120] e [210]. Normalmente a mulita preparada em temperaturas próximas de 1.000°C apresenta uma estrutura tetragonal ($a=b$), resultando em um único pico no difratograma de raios X em 26° (2θ - $\text{CuK}\alpha$) (Minatti, 2009; Rosário, 2013).

2.4.1 Síntese de Mulita

A mulita é uma das fases mais importantes tanto em cerâmica tradicional quanto na avançada com vastas aplicações tecnológicas, devido suas excelentes propriedades químicas e físicas. Em função das condições de formação, ou seja, altas temperaturas e baixas pressões, os depósitos atuais não são suficientes para abastecer um mercado crescente em função das novas aplicações encontradas. Sua raridade mineralógica aliada ao aumento da demanda torna importante o estudo de métodos de síntese da mulita (Schneider *et al.*, 2008; Rosário, 2013).

Os estudos, mostrando os importantes métodos de obtenção da mulita, vem crescendo nos últimos anos. A composição, pureza dos reagentes e os processos de síntese utilizados ditam as propriedades de todos os materiais cerâmicos. Portanto, a escolha de um determinado processo de síntese de mulita é um passo fundamental para obter-se mulita com propriedades e aplicações desejadas (Brasileiro *et al.* 2008).

Como forma de atender o mercado crescente, a mulita sintética tem sido estudada e produzida por vários métodos. Segundo Minatti (2009) os métodos de síntese de mulita podem ser agrupados em 3 categorias: pós reativos, fase líquida e processos químicos, sendo este último o que permite obter mulita com mais elevado grau de pureza. Dentre os métodos mais utilizados podemos citar: sinterização simples de pós de alumina e sílica, processos químicos como sol-gel, hidrólise, precipitação, processos hidrotérmicos, processos de deposição de vapor químico, pulverização, pirólise, e síntese por microondas. Vários materiais têm servido de matéria-prima para obtenção de mulita, tais como minerais de alumina-sílica, silicatos, hidróxidos, alcóxido, alcóxido de alumínio. O processo convencional de preparação da mulita é a sinterização de pós reativos em altas temperaturas. Frequentemente,

tem sido usados como pós reativos as misturas de óxidos, hidróxidos, sais e aluminossilicatos (Sahraoui *et al.*, 2016; Zhu, *et al.* 2016; Das *et al.* 2016).

Os mecanismos das reações para a formação da mulita podem variar consideravelmente de acordo com os precursores e os métodos empregados. Precursores quimicamente sintetizados se convertem em mulita em uma faixa de temperatura entre 850 e 1350°C, sendo que a sua escala de homogeneidade química é quem determina o mecanismo de formação da mulita e, conseqüentemente, a sua temperatura de cristalização. Quando o precursor apresenta alto grau de homogeneidade, a temperatura de início de formação da mulita é baixa, no entanto, quando há heterogeneidade ou segregações, mesmo utilizando precursores químicos, a temperatura de formação da mulita é consideravelmente aumentada, podendo atingir temperaturas superiores a 1400°C. Como forma de reduzir os custos de produção, faz-se necessário, a utilização de precursores mais viáveis economicamente, destacando a potencialidade dos resíduos que contém sílica para essa função, assim como, a utilização de processos eficientes de sinterização rápida, a fim de, reduzir tempo de processamento e gastos com energia (Schneider *et al.*, 2008, Braga *et al.*, 2014; Serra *et al.*, 2016).

A temperatura de reação da síntese da mulita pode ser modificada por alguns fatores como: distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas utilizadas; condições de mistura; tratamentos térmicos; e relação de alumina/sílica. Já os fatores como morfologia, estequiometria, tamanho e forma dos cristais de mulita são controlados pela viscosidade do líquido onde eles se formam e crescem, e também pelo tipo de processamento. As aplicações da mulita são justificadas pelas suas propriedades que, por sua vez, são dependentes: da microestrutura alcançada após aplicação do método de síntese, da composição, da pureza dos reagentes e da homogeneidade da mistura das substâncias que irão reagir para formar a cerâmica mulita (Lee *et al.*, 2001; Brasileiro *et al.*, 2008; Braga *et al.*, 2014).

Segundo Gonçalves *et al.*, (2009) a maior dificuldade na síntese de mulita monofásica ocorre devido às incertezas e controvérsias a respeito das relações de equilíbrio de fases nas regiões ricas em alumina do diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, e a escala de homogeneidade química é limitada pelo tamanho das partículas.

A mulita de tem sido preparada a partir de uma grande variedade de matérias-primas naturais ou sintéticas, no qual diferentes processos e temperaturas de mulitização são observadas. A maior preocupação em relação à síntese de mulita está na escolha de processo e das matérias primas, onde ambos devem ser economicamente viáveis. Processos convencionais, mais economicamente viáveis, a partir de matérias-primas de maior pureza, como quartzo, sílica amorfa, alumina, caulinita, estão sendo estudados com a finalidade de produzir mulita (Schneider e Komarneni, 2005; Minatti, 2009; Braga *et al.*, 2014).

2.4.2 Fontes alternativas de Mulita

Atualmente, a fase cerâmica de mulita para produção de membranas é comumente obtida por misturas de pós contendo alumina e sílica utilizando a sinterização direta da mistura de pós, que ocorre durante a produção das membranas. Vários métodos têm sido utilizados e desenvolvidos para preparar os suportes porosos para as membranas de mulita, tais como: extrusão, pressão isostática, replica, ligação reacional, inversão de fase, *slip casting*, método *freeze casting*, gelcasting. Com o intuito de permitir melhores propriedades mecânicas, porosidade e maior fluxo (Liu *et al.*, 2013; Deng *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2015; Serra *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2016; Sahraoui *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2016; Lü *et al.*, 2014).

As pesquisas apontam várias formas de sinterização da mulita, seja através de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 , ou a partir de minerais que apresentam alumina e/ou sílica em suas composições, destacando-se: alumina-sílica, hidróxidos, sílica, alcóxido, alcóxido de alumínio (Sahraoui *et al.*, 2016). Dentre os estudos abordando novas fontes para obtenção de mulita, podemos destacar aqueles em que os autores fazem uso de matérias-primas de baixo custo ou de materiais provenientes de resíduos, agregando valor autossustentável a pesquisas. Como no caso de Serra *et al.* (2016) e Menezes *et al.* (2008), que estudaram a obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz. Menezes *et al.* (2007) estudaram a síntese de mulita por resíduo de caulim; Guo *et al.* (2016) que estudou a obtenção por cianita; Bai *et al.* (2015) utilizaram a bauxita para obter mulita. Assim como, Brasileiro *et al.*, (2008) estudaram a argila, em particular a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e afirmam essa como

sendo a fonte alternativa mais econômica para obter mulita devido ao seu baixo custo. Lü *et al.* (2014) desenvolvem membranas cerâmicas de mulita a partir de ganga de carvão e bauxita da ganga de carvão, que é um resíduo sólido industrial, um dos subprodutos durante a mineração de carvão, que gera problemas ao meio ambiente. Zhu, L. *et al.* (2016) pesquisaram pela primeira vez, a reciclaram dos resíduos da cinza do carvão carvão não só para resolver os problemas ambientais deixados por este resíduo, mas também para produzir mulita para o desenvolvimento de membranas de fibra oca, revestida por uma camada TiO_2 por meio do método de imersão.

Por causa da grande quantidade de sílica presente em algumas argilas, como é o caso do resíduo de quartzito, maior que a encontrada na mulita, é necessário adicionar óxido de alumínio em determinada quantidade observando a estequiometria da mulita, o que é feito ou pela alumina ou pelo hidróxido de alumínio (Brasileiro *et al.*, 2008).

2.4.3 Membranas de mulita

A mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) tornou-se um candidato em potencial para aplicação como membrana cerâmica porosa, devido à alta resistência mecânica e resistência à fluência, baixo coeficiente de expansão térmica e boa estabilidade química e térmica. As membranas cerâmicas porosas de mulita têm sido extensivamente estudadas e utilizadas como suportes catalisadores, filtros e suportes cerâmicos para membranas de filtração (Zhu, Z. *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016).

Uma das preocupações em relação ao uso de mulita para desenvolvimento de membranas está no custo das matérias primas precursoras desta fase cerâmica. Neste sentido, as pesquisas recentes abordam materiais de baixo custo garantindo viabilidade econômica e possível aplicação industrial. Dentre os estudos abordando novas fontes para obtenção de mulita para desenvolvimento de membranas, podemos destacar aqueles em que os autores fazem uso de matérias-primas de baixo custo ou de materiais provenientes de resíduos, permitindo uma reciclagem e agregando valor autossustentável a pesquisas (Zhu, Z. *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016.; Sahraoui *et al.*, 2016; Zhu, L. *et al.*, 2016).

Chen *et al.*, (2008), estudaram a preparação de suportes porosos de mulita para membranas, a partir do caulim por uma reação de sinterização direta. O caulim foi combinado com $\text{Al}(\text{OH})_3$ e AlF_3 para preparar os suportes. Foi observado que o excesso de SiO_2 do caulim foi consumido rapidamente pela adição dos precursores de alumina com a formação da mulita secundária na faixa de temperatura de 1300 a 1500°C. Os suportes para membranas, obtidos no estudo, apresentaram elevada porosidade e elevada resistência mecânica, sendo possível, desta maneira, a obtenção dos mesmos, a partir da sinterização do caulim com os precursores de alumina.

Lü *et al.* (2014) desenvolveram membranas cerâmicas de mulita a partir de ganga de carvão e bauxita da ganga de carvão, que é um resíduo sólido industrial, um dos subprodutos durante a mineração de carvão. A produção de ganga de carvão varia em razão de 10% a 15% de carvão bruto, a maioria dos resíduos de ganga de carvão é empilhada na terra, o que pode causar sérios impactos ambientais, especialmente a poluição atmosférica causada por combustão espontânea e poluição da água por lixiviação e liberação de íons de metais pesados. Portanto, a utilização abrangente da ganga de carvão é absolutamente necessária.

Zhu, Z. *et al.* (2016) preparam uma membrana cerâmica porosa de mulita através da reação *in situ* utilizando bauxita grosseira e pós caulim finos como materiais de partida. Foram estudados em detalhe o efeito da temperatura de sinterização da fase, o percentual de contração, a microestrutura, propriedades mecânicas, e a porosidade.

Guo *et al.* (2016) estudaram o desenvolvimento de membrana cerâmica porosa de mulita a baixo custo, e os suportes foram preparados por sinterização e reação de vazamento usando como matéria-prima mineral natural o cianite, e $\text{Al}(\text{OH})_3$ como o agente porogênico. Foram investigados os efeitos da temperatura de sinterização na evolução da fase de acordo com a composição, a microestrutura e as propriedades (incluindo a porosidade aparente, distribuição de tamanho de poro, contração linear, bem como a resistência mecânica) dos suportes.

Zhu *et al.* (2016) pesquisaram pela primeira vez, a reciclaram dos resíduos da cinza do carvão não só para resolver os problemas ambientais deixados por este resíduo, mas também para produzir mulita para o desenvolvimento de membranas de

fibra oca, e em seguida, a membrana foi revestida por uma camada TiO_2 por meio do método de imersão. Segundo os autores os resultados deste estudo indicam uma maneira fácil de utilizar os resíduos derivados do carvão para o desenvolvimento de membranas de fibras oca para o tratamento de emulsão (água e óleo), garantindo a reciclagem deste resíduo e agregando alto valor devido a fabricação de mulita à baixo custo seguido das membranas para o tratamento econômico e altamente eficiente na separação de água oleosa para uma potencial produção simultânea de água pura e óleo.

A pesquisa com uso de resíduo fino de quartzito é inovadora, uma vez que não foram realizados estudos com esta matéria-prima como precursora de mulita para fabricação de membranas. Além de ser importante uma vez que os resíduos de quartzito geram problemas ao meio ambiente.

2.5 Tratamento de efluentes com membranas

A população humana mais que dobrou desde a década de 1960, e juntamente com isso, houve um aumento na taxa de consumo global de água. A alta demanda de água está associada principalmente com atividades como a agricultura, o uso industrial e doméstico, colocando considerável pressão sobre as fontes de água limpa. Ações como: aumentar a conscientização sobre a poluição da água, legislações mais rigorosas e o aumento do preço da água doce levaram a redução do desperdício de água (Mallada & Menéndez, 2008)

O setor industrial além de responsável por grande desperdício de água é sujeito ativo da poluição ambiental. Para muitas indústrias, a reciclagem de água pode ajudar a reduzir significativamente os custos operacionais. Para isso, são necessários métodos avançados de tratamento de águas residuais que sejam eficazes, econômicos e ecológicos, a fim de alcançar um estado ideal de “desperdício zero”. Um método de tratamento avançado e promissor é o processo de separação por membrana. (Lee *et al.*, 2014).

O desenvolvimento de membranas econômicas e adequadas para tratamentos de águas residuais se tornou cada vez mais atraente desde 1960 e agora são amplamente utilizados para uma ampla variedade de finalidades, como: a remoção de

sólidos em suspensão, bactérias e vírus, metais pesados, separação de óleo e água, etc. (Mallada & Menéndez, 2008; Lens *et al.*, 2005).

O tratamento de efluentes por meio da separação por membrana está sendo amplamente utilizado por apresentar alta eficiência, economia de energia e ser uma tecnologia conveniente para o meio ambiente (Zhou *et al.* 2012).

As membranas podem ser aplicadas em uma ampla gama de indústrias, a qualidade da água tratada é mais consistente, independentemente das variações no efluente.

Aplicações que enquadram os processos de separação por membranas utilizando tanto as membranas orgânicas quanto as inorgânicas estão em indústrias como: alimentos e bebidas, ambiental e farmacêutica. No que se refere a alimentos e bebidas, podem ser exemplificados: a clarificação de suco e cerveja, concentração de suco, esterilização do leite e soro de leite, separação e fracionamento de leite, desidratação de produtos e purificação de água potável. Quanto ao meio ambiente: redução de DQO e DBO, separação óleo/água, recuperação de pesticidas, retenção de microorganismos, retenção de metais pesados e substâncias radioativas e reciclagem de águas residuais. Na área farmacêutica, em vacinas, antibióticos e cultura de células. (Mallada & Menéndez, 2008; Zhou *et al.* 2012; Lee *et al.*, 2014).

Os processos baseados em membrana estão entre os mais promissores candidatos à concentração de espécies e contaminantes na água, e neles incluem-se: osmose reversa (RO), concentração de osmose direta (DOC), destilação por membrana (MD), destilação osmótica (OD) e destilação de membrana por energia solar direta (DSMD) (Chen *et al.*, 2018).

Microfiltração e ultrafiltração são processos que se baseiam nos tamanhos dos poros das membranas que variam de micrômetros a nanômetros, e demandam menor consumo de energia. Estes processos de separação exigem condições operacionais leves e podem ser utilizados de forma eficaz na separação de espécies nas águas residuais, mas sem alterá-la fisicamente ou quimicamente. Eles podem ser usados como processos independentes ou combinados com outras tecnologias para formar sistemas híbridos (Lee *et al.*, 2014).

2.5.1 Membranas para tratamento de efluentes da indústria petrolífera

Quando ocorre um grande derramamento de óleo na água, os dois tendem a se misturar em uma suspensão de gotículas minúsculas, chamada de emulsão, que é extremamente difícil de separar. O desperdício de recursos e danos ao ecossistema causados por derramamento de óleo e misturas de óleo/água é uma preocupação significativa para a organização global ambiental por ser um problema voltado para a sobrevivência da humanidade e o desenvolvimento da sociedade (Varanasi, 2014; Ju *et al.*, 2015).

O tratamento de águas residuais oleosas de águas industriais, águas dos oceanos poluídas e misturas de derramamento de óleo, especialmente as estabilizadas por surfactantes, é um desafio mundial para a reutilização da água e tem impulsionado várias pesquisas científicas. Devido as complexas configurações destes efluentes, as habilidades de separação convencionais são limitadas a misturas imiscíveis de óleo/água, mas são ineficazes para emulsões óleo / água, especialmente para nano-emulsões estabilizadas com surfactante (Chen *et al.* 2016; Yagoub *et al.*, 2019).

A resolução CONAMA 393/2007 estabelece os parâmetros com as características dos efluentes a serem descartados pelas plataformas marítimas. De acordo com esta norma, apenas os compostos orgânicos suspensos, contabilizados como óleos e graxas, necessitam ser removidos. Por outro lado, quando a finalidade é o reuso, torna-se necessária a remoção simultânea de sólidos suspensos, óleos e graxas (Weschenfelder *et al.*, 2015).

Técnicas Tradicionais de tratamento de água, como separação por gravidade, desnatação, coagulação e flutuação, não são eficazes para a separação de emulsões de óleo / água (Yagoub *et al.*, 2019)

A tecnologia de filtração por membrana é explorada para ser um dos métodos mais promissores para separação de petróleo / água devido à sua alta eficiência de separação e realização direta da separação óleo-água devido à sua capacidade de remover eficazmente as gotículas de óleo quando comparado com as atuais tecnologias convencionais (Deng *et al.*, 2019; Zeng *et al.*, 2018; Ju *et al.*, 2015).

Membranas de filtração baseadas em nanomateriais atraíram atenções significativas para separação de águas residuais oleosas devido às propriedades da alta área de superfície que leva ao alto fluxo e rejeição na filtração por membrana. Entretanto, as maiores limitações são o alto custo das matérias-primas, e a complexidade no processo de preparação (Zeng *et al.*, 2018; Yagoub *et al.*, 2019).

O uso das membranas cerâmicas em aplicações ambientais foi limitado devido as considerações de custo, embora as membranas cerâmicas tenham mostrado vantagens exclusivas nessa área, como estabilidade química e térmica e estabilidade estrutural robusta. Nos últimos anos, muitos trabalhos têm focado no desenvolvimento de membranas cerâmicas de baixo custo e alto desempenho para aplicações ambientais (Chen *et al.* 2016; Nandi *et al.*, 2010; Padaki *et al.*, 2015).

Nandi *et al.* (2010) desenvolveram membranas cerâmicas preparadas com precursores inorgânicos de baixo custo, incluindo caulim, quartzo, feldspato, carbonato de sódio, ácido bórico e silicato de sódio e metal para avaliar o desempenho e a modelagem da separação de emulsões de óleo em água (a/o). As membranas cerâmicas exibiram rejeição de óleo de 98,8% e permeado de fluxo de $5,36 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, após 60 minutos de execução experimental a uma pressão transmembrana de 68,95 kPa e concentração inicial de óleo de 250 mg /L. Os resultados experimentais revelaram a adequação da membrana cerâmica fabricada no processamento de emulsões o/a para produzir fluxos de permeado que podem atender às legislações ambientais mais rigorosas (10 mg /L).

Aziz *et al.* (2019) estudaram resíduos de escória de alumínio pré-tratados como fonte de alumina-espínélio para desenvolver membranas cerâmicas de fibra oca para pré-tratamento de água salina oleosa. Como resultado observaram que a fibra oca sinterizada a 1275 °C ofereceu 92,41% de rejeição de óleo, após 50 minutos de fluxo estável, as membranas de fibra oca composta de alumina-espínélio foram consideradas como ferramenta alternativa para o pré-tratamento de água salina oleosa.

2.5.2 Membranas para tratamento de efluentes da indústria têxtil

A caracterização da poluição causada pela indústria têxtil é complexa devido à variedade de fibras e aos métodos de produção utilizados. Os diferentes processos realizados na indústria têxtil geram resíduos gasosos, líquidos e sólidos. Portanto, a indústria têxtil tem dois grandes problemas: seu alto consumo de água (estima-se que 100L de água é necessário para produzir um quilograma de produto têxtil) e a complexidade e variabilidade de suas águas residuais (Hasanbeigi & Price, 2012; Buscio, & Gutiérrez-Bouzán, 2017).

As principais características das águas residuais têxteis dependem principalmente do processo e das máquinas utilizadas pela empresa. Os efluentes geralmente contêm como subprodutos: corantes residuais, sais, ácidos/ álcalis, surfactantes e solventes. O processo é caracterizado por altos valores de coloração, demanda biológica de oxigênio, demanda química de oxigênio (DQO), pH e salinidade (Savin & Romen, 2008)

Diferentes técnicas já foram investigadas para tratar efluentes têxteis. A maioria dos estudos publicados são focados na remoção de corantes, pois este envolve grande dificuldade (Robinson *et al.*, 2001).

A Figura 8 ilustra um diagrama com os principais métodos utilizados para tratamento dos efluentes têxteis.

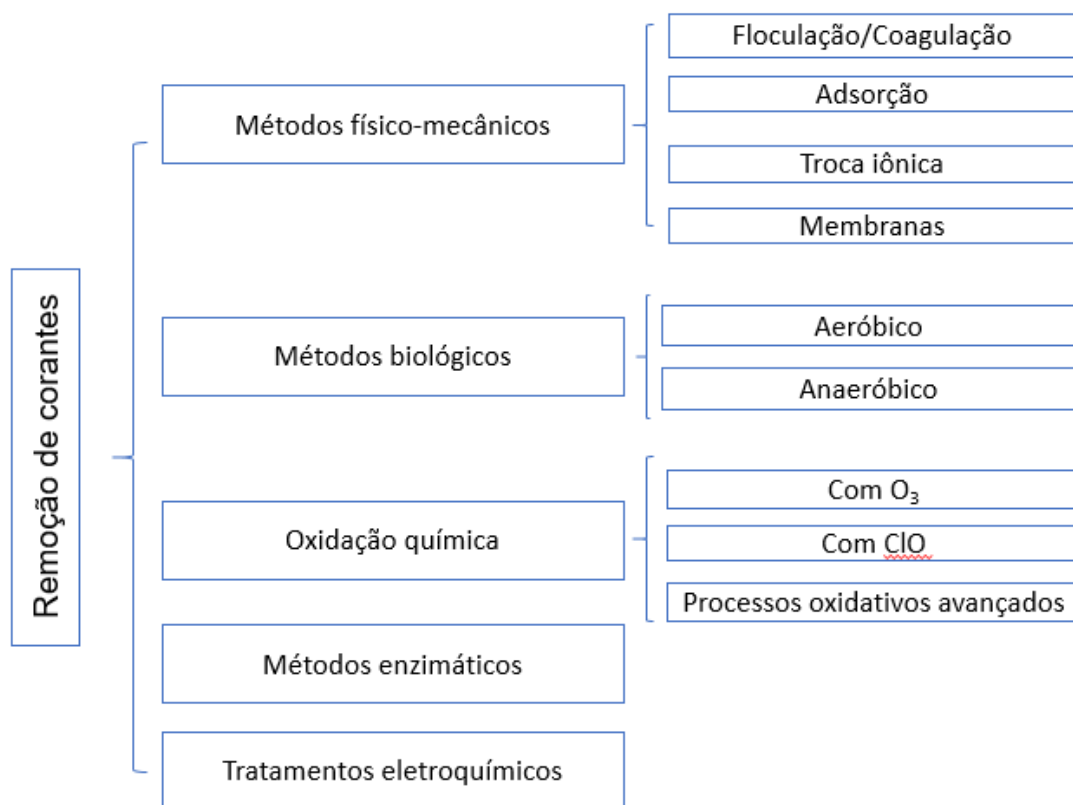


Figura 8 - Tratamentos para remoção de corantes de efluentes têxteis. (Fonte: Adaptado de Buscio & Gutiérrez-Bouzán, 2017).

O tratamento mais comum para as águas residuais têxteis é o processo biológico aeróbico com lodo ativado. Estes tratamentos são capazes de remover matéria orgânica biodegradável, presente em maior proporção nas águas residuais têxteis. Contudo, a remoção total de corantes por métodos biológicos não é possível porque a maioria tem baixa biodegradabilidade. A salinidade residual também é uma preocupação importante. A alta salinidade da água tem notório impacto ambiental e pode até ser tóxico para plantas e animais.

Técnicas de separação com membranas são particularmente interessantes para o tratamento de águas residuais contendo compostos insolúveis em água porque eles podem ser facilmente separados dos efluente. É o caso de índigo (ou outros corantes de barril) e corantes de enxofre. Além disso, técnicas com membranas permitem que o corante concentrado seja recuperado (Buscio & Gutiérrez-Bouzán, 2017)

Tratamento de efluentes têxteis contendo corante índigo por meio de membranas inorgânicas cerâmicas foram estudados pela primeira vez na década de 1980. A empresa denominada TIA na Bélgica realizou um estudo para recuperar o índigo após os processos de filtração por membrana, e como resultado conseguiu recuperar até 98% do corante índigo.

Tratamento de águas residuais têxteis contendo índigo usando diferentes técnicas de produção de membranas foram estudadas por vários autores. Novos tipos de membranas e materiais surgiram, permitindo a realização de estudos com base na recuperação do corante índigo. Os resultados desses estudos demonstraram que a tecnologia de membrana é uma técnica promissora no tratamento desse tipo de águas residuais (Buscio *et al.*, 2015)

Buscio *et al.* (2015), fizeram um estudo para o tratamento de efluentes reais de tingimento de índigo por meio de membranas de ultrafiltração de Polifluoreto de vinilideno (PVDF) para recuperar e reutilizar o corante em novos processos de tingimento. Quatro membranas diferentes foram selecionadas para este trabalho. Os efluentes foram tratados e o índigo foi concentrado até 20g / L. Em seguida, 100% do corante recuperado foi reutilizado em novos procedimentos de tingimento. Posteriormente, os tecidos tingidos com o índigo recuperado foram avaliados em relação aos tecidos tingidos com corante comercial em termos de diferenças de cor, testes de resistência à fricção e lavagem. O tratamento com membrana mostrou retenção de 99% de corante índigo. Além disso, 80% de remoção de DQO foi alcançado.

Para remover sais é necessário um tratamento adicional, como a osmose reversa. Uma das principais limitações do uso de membranas de ultrafiltração para tratar águas residuais é a incrustação, que ocorre quando as partículas presentes no efluente são depositadas sobre ou dentro dos poros da membrana. Afeta a permeabilidade da membrana, aumentando o custo de manutenção da membrana e reduzindo sua vida útil (Qu *et al.*, 2015; Buscio & Gutiérrez-Bouzán, 2017).

No estudo de Buscio *et al.* (2015), a retrolavagem foi capaz de manter o valor inicial do fluxo da membrana. Além disso, a membrana permitiu que um efluente concentrado contendo 20g/L de corante índigo fosse obtida, a concentração mínima de corante necessária para um processo de tingimento automatizado. Este resultado

evidenciou a viabilidade da aplicação de uma configuração de membrana submersa recuperar corante índigo.

Silva *et al.* (2015) fabricaram membranas cerâmicas tubulares com matérias-primas naturais de baixo custo, caulim e ball clay, para aplicação na indústria têxtil. Os autores mostraram em seus resultados que as diferentes temperaturas de queima avaliadas (900, 1000 e 1100°C) para as membranas não foram suficientes para afetar de maneira significativa os resultados apresentados quando a rejeição do *índigo blue* pelas membranas.

Zangh *et al.* (2019) estudaram membranas de fibras de vidro reutilizáveis para adsorção de azul de metileno. A membrana composta como PVDF/vidro foi preparada pelo método de inversão de fase e usada para adsorver o corante azul de metileno. Os resultados mostraram que a eficiência de adsorção da membrana de vidro permaneceu basicamente 85% após oito ciclos repetidos de adsorção-calcinação. As membranas obtidas podem ser reutilizadas para remoção do azul de metileno com alta eficiência por tempos de multiplicação.

A pesquisa com uso de resíduo de quartzito como precursora de membranas tubulares e/ou fibra oca é inovadora, uma vez que não foram realizados estudos para tal aplicação com esta matéria-prima. O intuito de caracterizar e avaliar a capacidade de aplicação destas membranas em processos de separação de águas oleosas e efluentes da indústria têxtil com *índigo blue* permite o uso do resíduo com um enfoque econômico e sustentável.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 9 ilustra esquematicamente o fluxograma experimental da pesquisa.

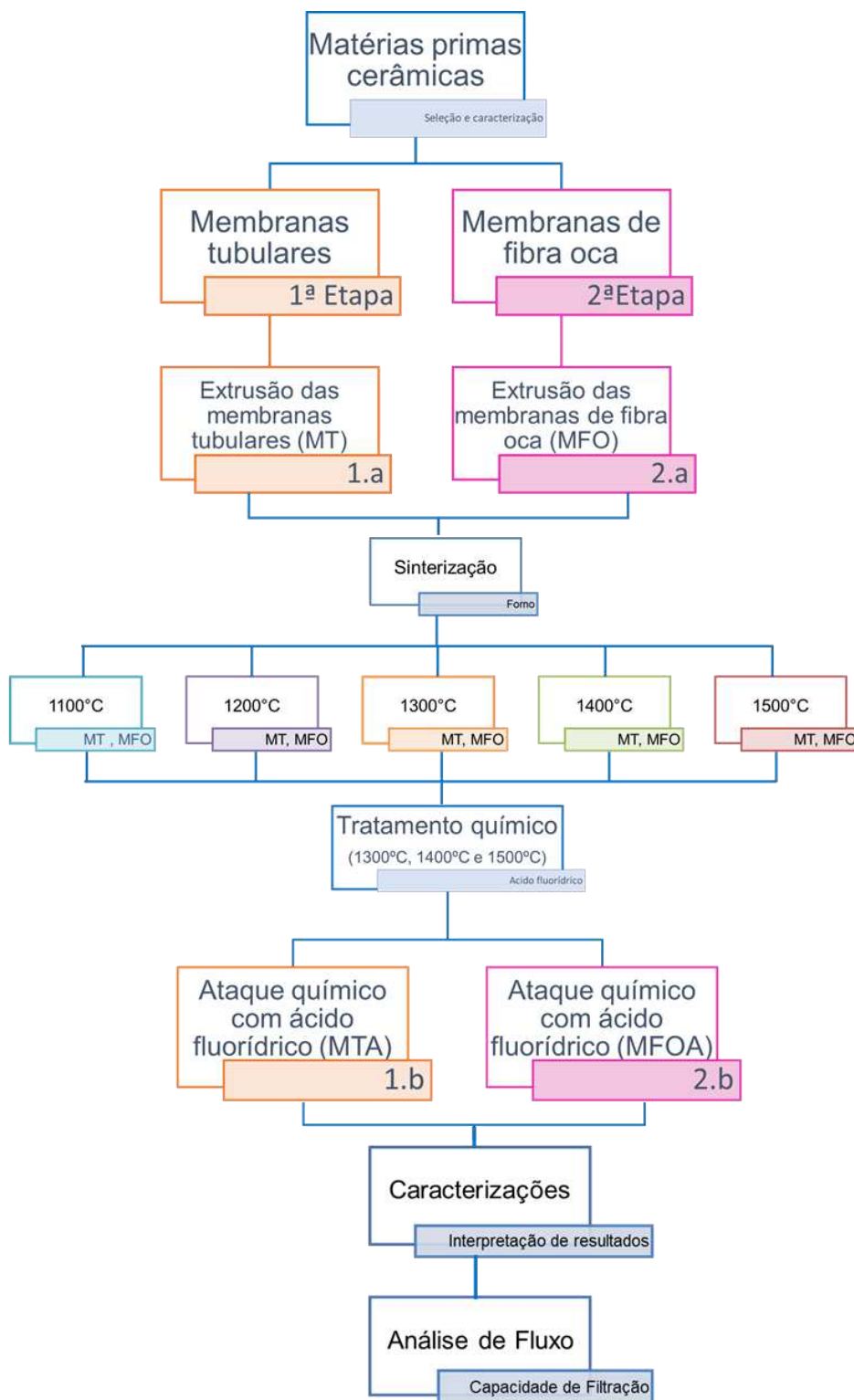


Figura 9 - Fluxograma experimental da pesquisa.

A primeira etapa da pesquisa consistiu na confecção das membranas tubulares, suas caracterizações e testes de separação, e subdividiu-se em: confecção das membranas tubulares (MT) e ataque químico com ácido fluorídrico (MTA). A segunda etapa correspondeu à obtenção das membranas de fibra oca, suas caracterizações e testes de separação, e subdividiu-se em: confecção das membranas de fibra oca (MFO) e ataque químico com ácido fluorídrico (MFOA).

3.1 Materiais

3.1.1 Etapa 1

Etapa 1.a: Na formação da massa cerâmica para obtenção das membranas tubulares, foram utilizados os seguintes materiais:

- Alumina comercial adquirida pela Imerys Fused Minerals;
- Resíduo de quartzito fino fornecido por indústria de quartzito, localizada no estado da Paraíba;
- Carboximetilcelulose (CMC) adquirido pela Synth;
- Óleo diesel S10 - Ipiranga.

Etapa 1.b: Na etapa de ataque químico das membranas tubulares, além dos materiais utilizados em 1.a, foi utilizado:

- Ácido fluorídrico em gel com concentração de 10%, de marca Maquira.

3.1.2 Etapa 2

Etapa 2.a: Para produção das membranas em formato de fibra oca foram utilizados:

- Alumina comercial adquirida pela Imerys Fused Minerals;
- Resíduo de quartzito fino fornecido por indústria de quartzito, localizada no estado da Paraíba;
- Polietersulfona (PES) adquirida pela Solvay;
- 1-Metil-2-Dipirrolidona (C₅H₉NO), PM= 99,13, adquirida pela Dinâmica;

- Polivinilpirrolidona (PVP) K-30, (C₆H₉NO), PM= 40000, adquirido pela Dinâmica.

Etapa 2.b: Na etapa de ataque químico das membranas tubulares, além dos materiais utilizados na Etapa 2.a, foi utilizado:

- Ácido fluorídrico em gel com concentração de 10%, de marca Maquira.

3.1.3 Aplicação das membranas

As membranas tubulares e de fibra oca desenvolvidas nesta pesquisa foram direcionadas a aplicações para separação de diferentes espécies. Para tanto, foram utilizados os seguintes materiais:

3.1.3.1. Materiais para separação de óleo em emulsão água-óleo

Para aplicação das membranas no tratamento de efluente petrolífero foi utilizado uma emulsão óleo-água, sendo o óleo proveniente do Campo de Piranema, localizado na bacia Sergipe/Alagoas a 37Km ao sul da UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural) de Atalaia, especificações estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificações do óleo do Campo de Piranema.

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

Fonte: Informações cedidas pela UPGN de Atalaia.

3.1.3.2 Materiais para separação de índigo blue

No tratamento do efluente têxtil foi utilizada uma solução preparada com o índigo blue, cedido pela empresa Santana Textiles S/A, situada no município de Horizontes-CE.

3.2 Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida, desde sua parte experimental até as caracterizações, em Laboratórios pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, localizada na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na cidade de Campina Grande - PB, Brasil.

3.2.1 Etapa 1 – Desenvolvimento das membranas tubulares

3.2.1.1 Beneficiamento e caracterização das matérias-primas

A alumina e resíduo de quartzito foram submetidos a um beneficiamento, composto por moagem e peneiramento, utilizando o moinho periquito da marca CT-242 da Servitech e peneira ABNT 200 (abertura 0,074 mm). O pó do resíduo de quartzito foi submetido à moagem a seco em moinho periquito trabalhando nos tempos de 15, 30 e 45 minutos, e a alumina durante 45 minutos. Após a moagem, os pós foram submetidos a peneiramento ABNT 200 (abertura 0,074 mm). Em seguida, foram caracterizados pelas técnicas: análise granulométrica, análise química por fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

3.2.1.2 Massa cerâmica para obtenção dos suportes tubulares

O resíduo de quartzito e a alumina, após beneficiamento, foram pesados em quantidades de acordo com a estequiometria para formação da fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), na proporção correspondente a 60% em peso de Al_2O_3 e 40% em peso de SiO_2 , para formação da massa.

Com os parâmetros definidos, pesou-se a massa para moldagem das membranas tubulares, com as quantidades adequadas de alumina e resíduo de quartzito. A massa seca foi homogeneizada em moinho de bolas a 30 rpm por um período de 24 horas. Após essa mistura inicial, foram adicionados água e aditivos até a obtenção da massa homogênea com plasticidade e umidade adequadas ao

processo de extrusão. Foram adicionados como aditivos: Carboximetilcelulose – CMC (0,4% em peso), utilizado como ligante; óleo diesel (3% em peso), como lubrificante e água. A umidade de processamento ficou em torno de 24%.

3.2.1.3 Etapa 1.a - Produção das membranas tubulares

A confecção dos suportes para formação das membranas tubulares foi realizada por meio de uma extrusora de bancada de fabricação própria, tipo RAM. A matriz da extrusora tem formato anelar, com diâmetro externo do anel 10,9 mm e com um pino cilíndrico no centro, de diâmetro 7,7 mm, que deu as peças extrudadas o formato tubular. Após conformação, os tubos foram submetidos a duas etapas de secagem, conforme estudos preliminares de Silva *et al.* (2013), na primeira etapa as peças ficaram expostas a secagem natural em temperatura ambiente, 25°C, durante 2 dias. Na segunda etapa, foram levadas a estufa com temperatura controlada de 110°C durante 24 horas.

Após secagem, os tubos foram submetidos à queima em forno elétrico Maitec seguindo cinco temperaturas finais de queima, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C. A Figura 10 ilustra a curva de queima para sinterização das membranas. As taxas de aquecimento durante o processo de queima das membranas foi de 2°C/min de 0 a 500°C, permanecendo em 500°C por intervalo de 1 hora, e taxa de 5°C/min de 500°C até a temperatura máxima (1100°C a 1500°C), permanecendo por 1 hora nesta temperatura máxima. Tais taxas foram baseadas na curva TG da massa cerâmica.

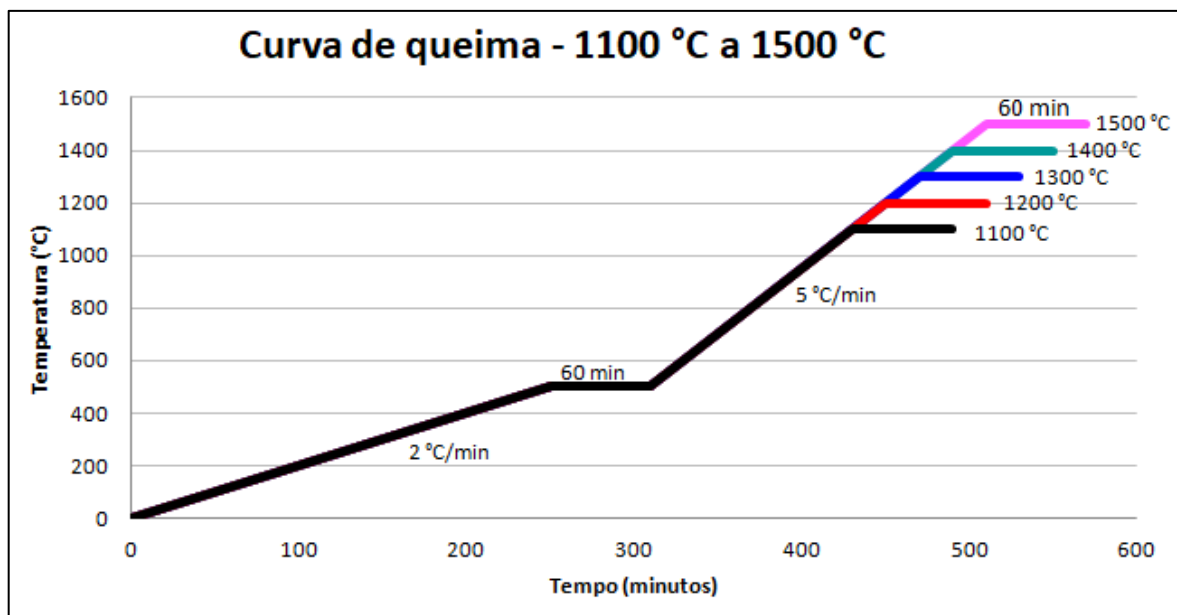


Figura 10- Curva de queima para sinterização das membranas.

Após confecção, as membranas tiveram suas extremidades impermeabilizadas formando assim os módulos para análise de fluxo do permeado. As membranas desenvolvidas na Etapa 1.a foram nomeadas conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Nomenclatura das membranas tubulares desenvolvidas na Etapa 1.a.

Tipo de membrana	Temperatura de sinterização	Nomenclatura
Tubular	1100°C	MT – 1100°C
Tubular	1200°C	MT – 1200°C
Tubular	1300°C	MT – 1300°C
Tubular	1400°C	MT – 1400°C
Tubular	1500°C	MT – 1500°C

3.2.1.4 Etapa 1.b – Ataque químico nas membranas tubulares

Para promover maior porosidade nas membranas tubulares preparadas na seção 3.2.1.3, e sinterizadas nas temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C, foi

realizado um ataque químico com ácido fluorídrico (condicionador de porcelana). Para realização deste ataque foi utilizado um planejamento experimental.

Para avaliar a influência das variáveis de entrada (concentração e tempo de exposição) sobre as propriedades mecânicas e capacidade de tratamento das membranas, foi utilizado um planejamento fatorial do tipo 2^2 com três experimentos no ponto central, totalizando 7 corridas experimentais (Neto *et al.*, 2009). A regressão dos dados experimentais foi realizada utilizando o software Statistica, versão 7.0, 2000.

Os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada empregados no planejamento encontram-se na Tabela 6. Esses valores foram estabelecidos após testes iniciais feitos no laboratório e de acordo com a literatura.

Tabela 6 – Valores codificados e reais das variáveis de entrada.

Variáveis de entrada	Níveis codificados		
	-1	0	+1
Concentração (%)	2	5	10
Tempo de exposição (min)	7,5	15	30

Neste ataque, as membranas tubulares foram imersas no ácido em três diferentes concentrações em tempos distintos como apresentado na Tabela 6, passado o tempo disposto, as membranas foram submetidas a três lavagens com água destilada, e em seguida, foram mantidas submersas em água por 24 horas. Após lavagem, foram secas em estufa a 120°C por 24 horas. Depois do tratamento químico, as membranas tiveram suas extremidades impermeabilizadas formando assim os módulos para análise de fluxo do permeado.

As membranas tubulares submetidas ao ataque químico com ácido fluorídrico foram nomeadas conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Nomenclatura das membranas tubulares desenvolvidas na Etapa 1.b.

Tipo de membrana	Temperatura de sinterização	Concentração do ácido	Tempo de ataque (min)	Nomenclatura
Tubular	1300°C	2%	30	2% MTA – 1300°C - 30
			7,5	2% MTA – 1300°C - 7,5
		5%	15	5% MTA – 1300°C - 15
			10%	30
		7,5		10% MTA – 1300°C - 7,5
			Tubular	1400°C
7,5	2% MTA – 1400°C - 7,5			
5%	15	5% MTA – 1400°C - 15		
	10%	30		
7,5		10% MTA – 1400°C - 7,5		
	Tubular	1500°C		
7,5			2% MTA – 1500°C - 7,5	
5%			15	5% MTA – 1500°C - 15
			10%	30
7,5				10% MTA – 1500°C - 7,5

3.2.2 Etapa 2 – Desenvolvimento das membranas de fibra oca

3.2.2.1 Preparo da dispersão

Para confecção das membranas de fibra oca, inicialmente, foi necessário preparar uma dispersão, e em seguida submeter ao processo extrusão formando as fibras ocas.

A dispersão foi composta por polietersulfona e solvente 1-metil-2-pirrolidona, que foram misturados em agitador mecânico com velocidade de 1000 rpm durante 1 hora, em seguida foram adicionados a Al_2O_3 e o resíduo de quartzito correspondentes a massa cerâmica juntamente com polivinilpirrolidona (PVP), onde permaneceram por mais 30 minutos em agitação a 1000 rpm. A Tabela 8 apresenta a formulação com os valores em massa utilizados para a confecção da dispersão das membranas de fibra oca.

Tabela 8 – Formulação para preparo da dispersão para membranas de fibra oca.

Composição da Dispersão	Massa (g)
Al ₂ O ₃	159,9
Resíduo de quartzito	106,6
NMP	200
PES	53,3
PVP	13,3

Após o preparo, a dispersão permaneceu em repouso por um período de 24 horas, com o intuito de eliminar eventuais bolhas que possam ter ficado na dispersão após a mistura.

3.2.2.2 Etapa 2.a - Preparação das membranas de fibra oca

Após 24 horas, a dispersão foi colocada no sistema *dry-wet spinning* onde foram formadas as membranas de fibra oca por meio da técnica de precipitação por imersão em água destilada. A Figura 11 ilustra a representação esquemática do sistema (*dry-wet spinning*) que foi utilizado para a produção das membranas cerâmicas do tipo fibra oca.



Figura 11 - Sistema *dry-wet spinning* com detalhe das fibras ocas produzidas na pesquisa. (Adaptado de Luiten *et al.*, 2011).

Os parâmetros utilizados durante o processo de extrusão estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições de processamento para preparação das membranas de fibra oca.

Condição	Valor
Líquido interno	H ₂ O
Banho para precipitação	H ₂ O
Pressão	3 bar
“Gap”	5, 10, 15, 20, 25 e 30 cm
Temperatura da dispersão	25,5 °C
Vazão do líquido interno	250 mL/h
Vazão da solução	250 mL/h
Viscosidade da dispersão	16.109 mPa.s
Diâmetros da extrusora	DE=2,35 mm; DI= 1,17 mm

DE: Diâmetro externo; DI: Diâmetro interno.

Após conformação, os tubos de fibra oca foram submetidos à secagem em temperatura ambiente. Em seguida, as membranas foram sinterizadas em forno elétrico Maitec com temperaturas máximas de queima de 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C, conforme descrito para as membranas tubulares e ilustrado na Figura 10.

Após a sinterização, as fibras foram cortadas no comprimento médio de 44mm e foram agrupadas em 3 para a montagem dos módulos para análise de fluxo do permeado. Os módulos foram compostos por um suporte plástico e três membranas de fibra oca que foram impermeabilizadas nas extremidades por meio de resina epóxi, da marca Araldite (10 minutos), conforme esquematiza a Figura 12.

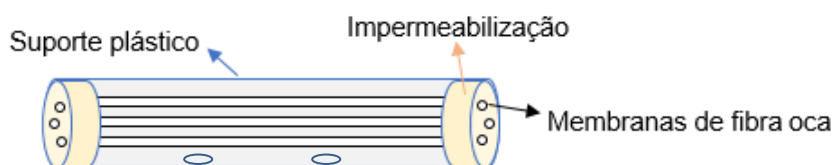


Figura 12 - Módulo das membranas de fibra oca.

As membranas de fibra oca desenvolvidas na Etapa 2.a foram nomeadas conforme apresenta a Tabela 10.

Tabela 10 – Nomenclatura das membranas de fibra oca desenvolvidas na Etapa 2.a.

Tipo de membrana	Temperatura de sinterização	Nomenclatura
Fibra oca	1100°C	MFO – 1100°C
Fibra oca	1200°C	MFO – 1200°C
Fibra oca	1300°C	MFO – 1300°C
Fibra oca	1400°C	MFO – 1400°C
Fibra oca	1500°C	MFO – 1500°C

3.2.2.3 Etapa 2.b – Ataque químico nas membranas de fibra oca

As fibras ocas preparadas na seção 3.2.2.2, sinterizadas com temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C foram submetidas a um ataque químico com ácido fluorídrico (condicionador de porcelana), com o intuito de aumentar a porosidade destas fibras.

Foi utilizado um planejamento fatorial do tipo 2² com três experimentos no ponto central, totalizando 7 corridas experimentais. A regressão dos dados experimentais foi realizada utilizando o software Statistica, versão 7.0, 2000.

Os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada empregados no planejamento encontram-se na Tabela 6, foram os mesmos utilizados para as membranas tubulares. O ataque químico foi testado com três diferentes concentrações em tempos distintos, como disposto na Tabela 11, para facilitar o entendimento em relação ao tempo e concentração.

Tabela 11 – Concentração e tempo de ataque do ácido fluorídrico nas membranas fibra oca.

Concentração do ácido fluorídrico	Tempo (min)
2%	30
5%	7,5
	15
10%	30
	7,5

As membranas foram imersas no ácido com as concentrações e tempos dispostos na Tabela 11, e em seguida foram submetidas a três lavagens com água destilada, onde foram mantidas submersas por 24 horas. Passado este tempo, as fibras foram secas em estufa a 120°C por 24 horas. Após o tratamento químico, as fibras foram cortadas no comprimento médio de 44 mm e foram agrupadas em 3 para a montagem dos módulos, conforme esquematizado na Figura 12.

As membranas de fibra oca submetidas ao ataque químico com ácido fluorídrico foram nomeadas conforme apresenta a Tabela 12.

Tabela 12 – Nomenclatura das membranas de fibra oca desenvolvidas na Etapa 2.b.

Tipo de membrana	Temperatura de sinterização	Concentração do ácido	Tempo de ataque (min)	Nomenclatura
Fibra oca	1300°C	2%	30	2% MFOA – 1300°C - 30
			7,5	2% MFOA – 1300°C - 7,5
		5%	15	5% MFOA – 1300°C - 15
			10%	30
		10%		7,5
			Fibra oca	1400°C
7,5	2% MFOA – 1400°C - 7,5			
5%	15	5% MFOA – 1400°C - 15		
	10%	30		
10%		7,5		
	Fibra oca	1500°C		
7,5			2% MFOA – 1500°C - 7,5	
5%			15	5% MFOA – 1500°C - 15
			10%	30
10%				7,5

3.3 Caracterização das Amostras

As matérias-primas cerâmicas para obtenção das membranas foram caracterizadas em sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura, sua granulometria por um analisador de tamanho de partículas por difração a laser, sua composição química por análise química por fluorescência de raios X, técnica de difração de raios-X, e propriedades térmicas por termogravimetria (TG). As membranas tubulares e de fibra oca, foram avaliadas pelas técnicas de caracterização: análise química por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, MEV, porosimetria por intrusão de mercúrio (membranas tubulares), porosidade aparente, resistência à flexão, e análise de fluxos de permeado com água, água/óleo e índigo blue.

As caracterizações foram realizadas na Universidade Federal de Campina Grande, nos laboratórios pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, sendo estes: Laboratório de desenvolvimento de membranas (LDM/UAEMa/UFCG), Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM/UAEMa/UFCG) e Laboratório de tecnologia dos materiais (LTM/UAEMa/UFCG). A análise de porosimetria por intrusão por mercúrio das membranas tubulares foi realizada no Laboratório do Instituto de Catalisis y Petroleoquímica em Madri, Espanha.

3.3.1. Análise química por fluorescência de raios X

A análise química foi realizada para as massas cerâmicas utilizadas na síntese da mulita e na confecção dos suportes das membranas, a fim se conhecer a composição química destes materiais. A análise foi realizada em amostras com geometria de discos com diâmetro de 10 mm, por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, utilizando o equipamento EDX 700 da marca Shimadzu.

3.3.2. Termogravimetria

A termogravimetria foi realizada nos componentes da massa cerâmica utilizadas para confecção dos suportes tubular e de fibra oca, o objetivo da análise térmica é auxiliar na compreensão do comportamento térmico durante o aquecimento, identificando onde predominam perdas de peso e, portanto, transformações de fases, como também permitir a definição de parâmetros da curva de queima. As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento TGA-50/50H, fabricado pela empresa Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1300°C.

3.3.3. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada tanto nas matérias-primas utilizadas para obtenção da mulita, quanto para a massa cerâmica utilizada na confecção dos suportes e, posteriormente, para os suportes confeccionados para assim detectar a formação das fases formadas após sinterização. Para procedimento experimental por meio desta técnica, foi utilizado um difratômetro de raios X, modelo XRD-6000, de marca Shimadzu com radiação α do cobre, a varredura utilizada foi de 10 a 80° (2 θ - grau).

3.3.4. Distribuição granulométrica

Para realização da análise de distribuição granulométrica foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro) Mastersizer da marca Malvern instrumentos, modelo 2000. Neste método foi combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas, permitindo o conhecimento da granulometria das partículas das massas cerâmicas utilizadas na confecção dos suportes.

3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia das membranas tubulares e de fibra oca, bem como para analisar o efeito do ataque químicos nestas membranas, ou seja foi utilizado nas membranas da 1ª e 2ª etapa experimental da pesquisa. Para essa técnica foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo SSX-550, de marca Shimadzu, foram utilizados aumentos variando de 40x, 150x, 500x e 1500x.

3.3.6. Porosidade aparente

A porosidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes, e definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra.

Sua medição foi feita pelo método gravimétrico, seguindo a Equação 1.

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

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

3.3.7. Porosimetria por intrusão ao mercúrio

A porosimetria foi utilizada para caracterizar os poros e sua distribuição nas membranas cerâmicas. O ensaio de porosimetria de mercúrio para as membranas tubulares foi realizado no porosímetro de mercúrio modelo Auto Pore IV 9500 V1.09, da marca Micromeritics localizado no Laboratório do Instituto de Catalisis y Petroleoquímica em Madri, Espanha.

3.3.8 Resistência à flexão

A resistência à flexão das membranas foi determinada usando uma máquina universal, de marca EMIC, com ensaio de flexão de três pontos com uma célula de carga de 5kN. As membranas foram posicionadas horizontalmente em uma base plana, e uma cruzeta plana é abaixada a uma velocidade de 0,5 mm / min até a ocorrência da fratura, o ensaio foi realizado em triplicata (três corpos de prova) (Fung & Wang, 2014; Aziz *et al.*, 2019). A resistência à flexão foi medida de acordo com a Equação 2.

$$\sigma_F = \frac{8FLD_0}{\pi(D_0^4 - D_i^4)} \quad (2)$$

Onde: F é a força na qual a fratura da amostra ocorre; L é a extensão, que foi mantida em 40,3 mm; e D₀ e D_i são o diâmetro externo e interno das membranas, respectivamente.

3.3.9 Análise de fluxo do permeado

Os ensaios para medida de fluxo foram inicialmente realizados com água destilada em pressões de 0,5 e 1,0 bar para as membranas tubulares e de fibra oca. A análise de fluxo foi realizada em escala laboratorial, a temperatura ambiente, 25°C. Devido à geometria tubular das membranas, o escoamento foi tangencial às amostras. Para as medidas de fluxo, foi usado um sistema montado no LTM na UFCG, esquematizado na Figura 13. No sistema para coletar o fluxo permeado foi utilizado um reservatório contendo água destilada, com capacidade máxima para 10 litros, uma bomba centrífuga, marca Procon, série 5, 1725 rpm, pressão máxima de 17,34 kgf/cm², com vazão ajustada em 300 L/h, um reator e dois manômetros, com escalas de 0 a 14 kgf, para medir a pressão de água no sistema.

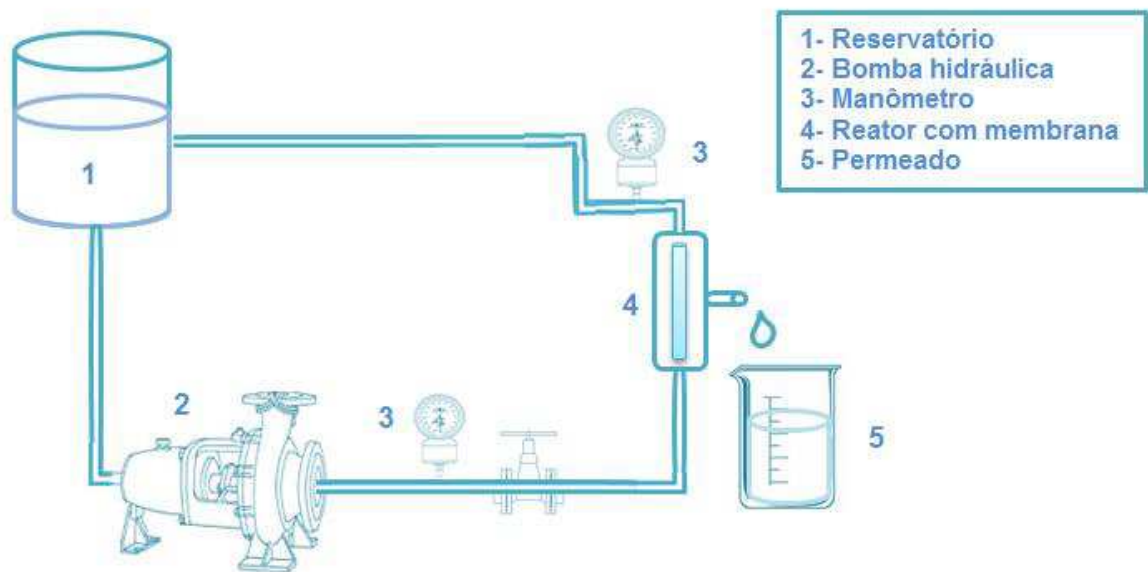


Figura 13 - Esquema do sistema utilizado para análise de fluxo permeado nas membranas de fibra oca e tubulares.

A medida para a coleta do fluxo permeado foi realizada a cada 3 minutos durante a análise e o tempo total de coleta foi em torno de 45 minutos, tempo suficiente para que a medida do fluxo mantivesse estabilizado.

Para o cálculo do fluxo permeado através das membranas (J_0) foi utilizada a Equação 3.

$$J_0 = \frac{m_{\text{água}}}{t_c \cdot A} \quad (3)$$

Onde: $m_{\text{água}}$ – quantidade da água permeada durante o intervalo de tempo t_c (em kg); t_c – intervalo de tempo da coleta de água permeada pela membrana (em h); A – área útil da membrana (m^2).

A área útil 'A' das membranas confeccionada foi calculada pela Equação 4:

$$A = d \cdot \ell \cdot \pi \quad (4)$$

Onde: d – diâmetro da membrana; ℓ - comprimento útil da membrana.

Para as membranas de fibra oca o valor da área foi multiplicado por três, uma vez que cada módulo continha três fibras ocas.

3.3.10 Fluxo com efluentes

A metodologia utilizada para coleta do permeado utilizando os efluentes de água/óleo e de índigo *blue* aplicados na pesquisa foi a mesma metodologia utilizada para o permeado de água destilada pelas membranas, seção 3.3.9.

Os testes de separação da emulsão de água/óleo foram realizados usando o óleo bruto do Campo de Piranema. Foram preparadas emulsões de óleo em água, com concentração de 600 ppm, em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 1 hora.

Os testes com o índigo Blue foram realizados preparando uma solução com concentração de 500 ppm, em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 1 hora.

3.3.11 Rendimento das membranas na separação da emulsão de água/óleo

A análise das concentrações de óleo presente nas amostras dos permeados foram medidas, utilizando o equipamento espectrofotômetro (UV-Vis), da marca Bel Photonics, modelo UV-M51, localizado no Laboratório de desenvolvimento de membranas (LDM), na Universidade Federal de Campina Grande.

A metodologia utilizada para medida da concentração de óleo no permeado coletado foi desenvolvida pelo CENPES-Petrobras (MANUAL PETROBRAS, 2000). Para isso o volume coletado foi transferido para um funil de 250 mL, e aos poucos, foram adicionados 10 mL de clorofórmio no funil. Esse procedimento foi repetido até que todo o óleo fosse removido da água. No funil (Figura 14) são verificadas duas fases: inferior de clorofórmio + óleo e superior com a água da amostra coletada. A fase inferior foi transferida para o balão de 50 mL, passando por funil com papel de

filtro contendo em torno de 1 grama de sulfato de sódio (para evitar a passagem de água da interface).



Figura 14 – Separação do óleo coletado, funil com duas fases: fase superior, cor clara, contendo água coletada; e fase inferior, coloração mais escura, contendo óleo + clorofórmio.

Concluída a etapa de extração, a amostra do balão contendo óleo foi transferida para célula do espectrofotômetro para leitura em 400 nm e a concentração de óleo presente na amostra foi calculada, tomando-se por base, o valor da absorbância medida no equipamento.

A seletividade foi estimada pelo coeficiente de rejeição (R%) ou rejeição, calculado com base no quociente das concentrações de óleo no permeado (C_p) e na alimentação (C_0), expresso através da Equação 5:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

Onde: R –rejeição; C_p – concentração de óleo permeado; C_0 – alimentação.

3.3.12 Rendimento das membranas na separação de índigo blue

A análise das concentrações de índigo blue presente nas amostras dos permeados foram medidas, utilizando o equipamento espectrofotômetro (UV-Vis), da marca Bel Photonics, modelo UV-M51, localizado no Laboratório de desenvolvimento de membranas (LDM), na Universidade Federal de Campina Grande.

A amostra contendo o índigo foi transferida para célula do espectrofotômetro para leitura em 400 nm e a concentração de índigo presente na amostra foi calculada, tomando-se por base, o valor da absorbância medida no equipamento.

A seletividade foi estimada pelo coeficiente de rejeição (R%), expresso através da Equação 5, do mesmo modo que foi calculado para as amostras de separação de água/óleo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da massa cerâmica para confecção das membranas

4.1.1 Análise química por fluorescência de Raios-X

A Tabela 13 apresenta a composição química da alumina, do resíduo de quartzito e da formulação da massa cerâmica utilizada para fabricação das membranas tubulares e de fibra oca.

Tabela 13- Composição química (% óxidos) das matérias primas: Alumina e resíduos de quartzito (RQ) e da formulação da massa cerâmica.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	SO ₃	Outros Óxidos
Alumina	0,27	99,60	-	-	0,037	-	-	-	0,093
RQ-15	79,57	12,47	1,05	4,42	1,08	0,67	0,13	0,37	0,24
Massa cerâmica	32,34	63,56	1,54	1,52	0,49	0,28	-	-	0,27

RQ – Resíduo de quartzito.

Para a alumina, verifica-se que a composição se resume ao óxido de alumínio (Al₂O₃) com teor de 99,60%, contendo apenas um total de 0,4% de outros componentes que resultam de contaminação durante processo de obtenção. Estes valores estão de acordo com a ficha técnica do fabricante da Alumina.

O resíduo de quartzito apresentou 79,5% de SiO₂ devido a predominância da sílica, seguido da alumina (≤12%). Os elevados teores de SiO₂ e Al₂O₃ são típicos de rochas ornamentais metamórficas. A sílica presente nos resíduos vem da sílica livre, do feldspato e da mica (KMg₃(Si₃Al)O₁₀(OH)₂). Em menores proporções, tem-se os óxidos fundentes, normalmente presentes nos resíduos de quartzito como impurezas na forma de feldspato e mineral micáceo. O teor de K₂O (≤ 4%), provavelmente relacionado com os picos de mica e microclina. Quanto aos óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO), podem estar associados à minerais como a dolomita

(CaMg(CO₃)₂). O baixo percentual de óxido de ferro (Fe₂O₃), em torno de 1,0%, é fundamental para a produção de cerâmica branca, pois em teores superiores a 5%, este óxido pode desenvolver coloração avermelhada na peça durante a queima (Carreiro *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2018).

Outros pesquisadores estudaram a incorporação de resíduos de rochas ornamentais, e até mesmo o quartzito, em massas cerâmicas e na análise química destes foram detectados teores de sílica, alumina e óxidos fundentes similares aos encontrados neste trabalho (Taguchi *et al.*, 2014; Carreiro *et al.*, 2016; Alves *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2018).

O resultado da análise química da massa cerâmica das membranas (60 % alumina e 40% de resíduo de quartzito) indica que a mistura resulta em teores de 32,35% de óxido de silício proveniente dos resíduos de quartzito e 63,56% de óxido de alumínio (Al₂O₃). Percebe-se que 4,1% da composição é formada por outros óxidos que estão relacionados à presença de mica, feldspato e ferro, oriundos do resíduo de quartzito como citado anteriormente.

4.1.2 Difração de raios-X

A Figura 15 ilustra o resultado da difração de raios-X da alumina. O padrão de DRX apresenta picos característicos das fases alumina identificados através do padrão da carta de α-alumina (JCPDS: 10-0173). Este resultado está de acordo com a composição da análise química indicada pelo fornecedor da alumina e corrobora com a análise química da alumina na Tabela 13.

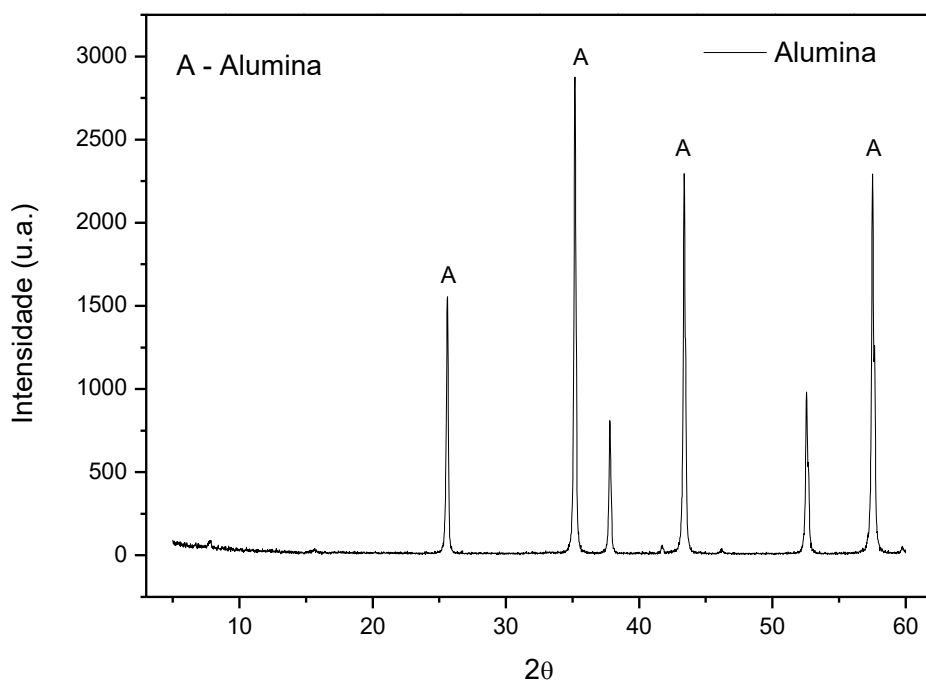


Figura 15 - Padrão de difração de raios-X da alumina.

A Figura 16 ilustra os padrões da difração de raios-X do resíduo de quartzito.

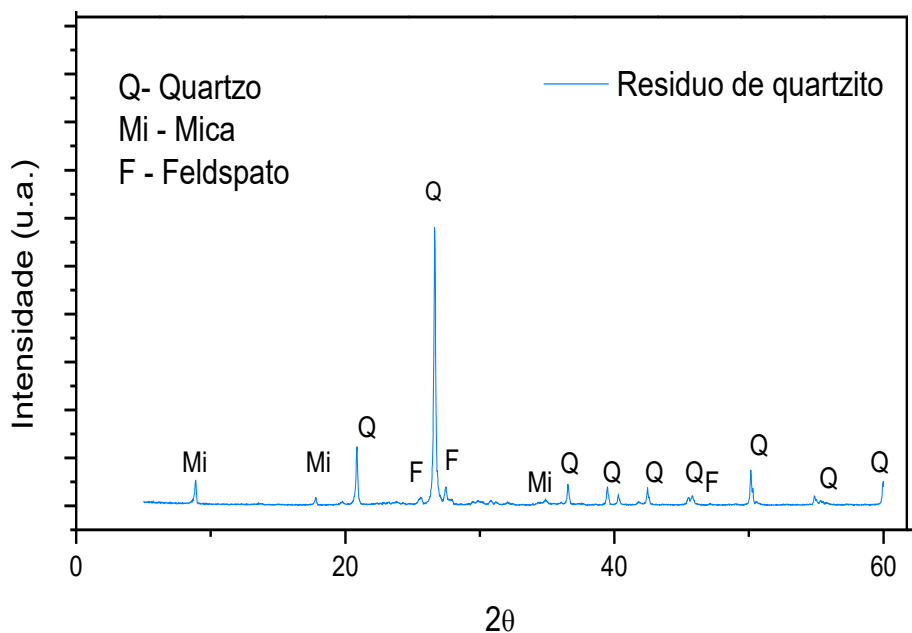


Figura 16 - Padrão de difração de raios-X do resíduo de quartzito.

O resíduo de quartzito, Figura 16, apresenta as seguintes fases mineralógicas: quartzito (JCPDS 46-1045); mica (JCPDS 83-1808) e feldspato (JCPDS 84-0710). É

possível observar que as fases mineralógicas mica e microclina aparecem de forma menos intensa que o quartzo, o que corrobora com os resultados da análise química, Tabela 13, comprovando que as micas e os feldspatos encontram-se entre os minerais que também são importantes na composição dos quartzitos, porém, ocupam um lugar menos importante em relação ao quartzo. Os minerais feldspato e mica atuam como fundentes, devido à presença de óxidos alcalinos, favorecendo a formação das primeiras fases líquidas durante a queima (Alves, *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2018).

As fases encontradas no resíduo utilizado neste trabalho são similares aos encontrados por outros pesquisadores que trabalharam com resíduo de quartzito (Alves *et al.*, 2016; Carreiro *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2018).

4.1.3 Distribuição granulométrica

A Figura 17 ilustra a distribuição granulométrica da alumina.

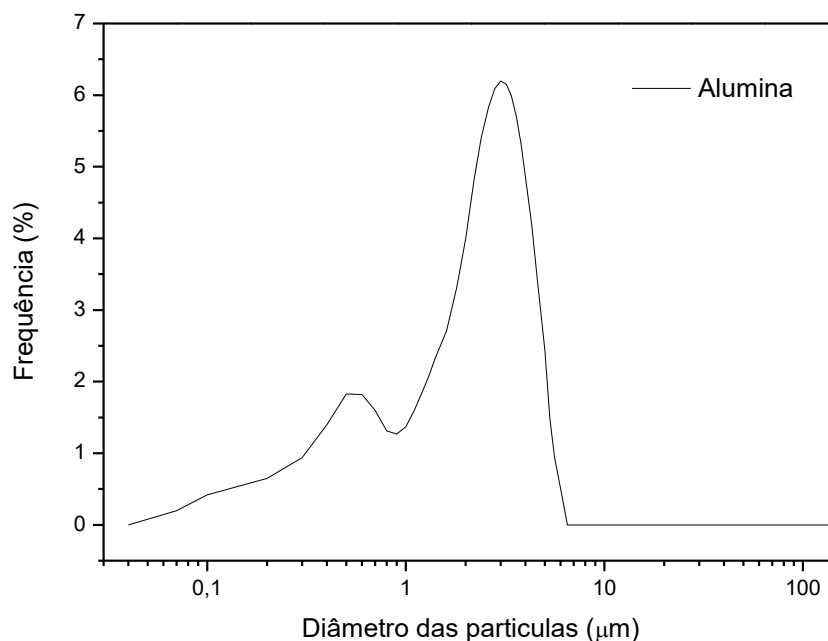


Figura 17 - Distribuição granulométrica da alumina.

A curva de distribuição granulométrica da alumina, moída por 45 minutos, Figura 17, demonstra uma curva de distribuição estreita, bimodal, com maior concentração na faixa de partículas com tamanhos de 0,4 a 8 μm , com tamanho médio de 2,03 μm .

A Figura 18 ilustra a distribuição granulométrica dos resíduos de quartzito.

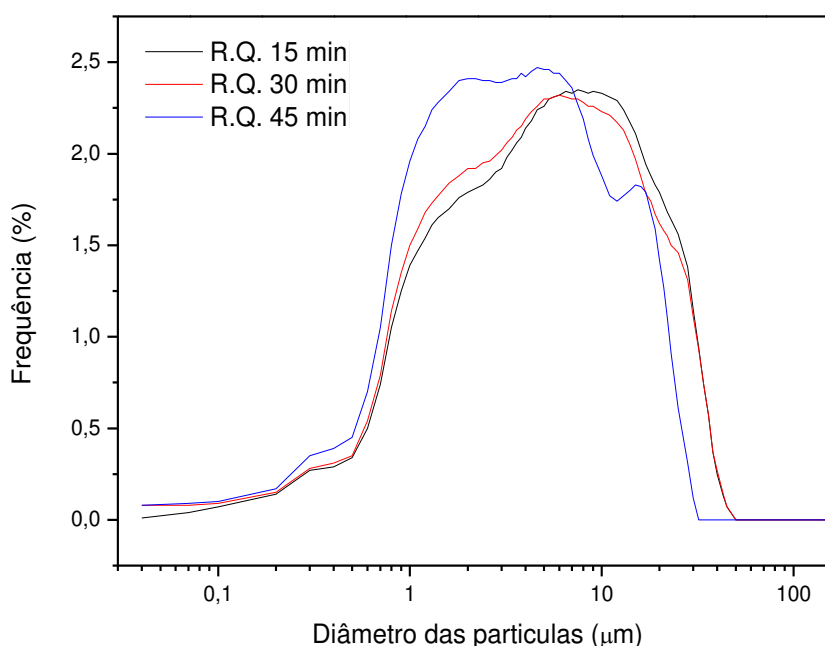


Figura 18 - Distribuição granulométrica dos resíduos de quartzito moídos em 15, 30 e 45 minutos.

Os resultados da análise granulométrica dos resíduos de quartzito, Figura 12, indicam que as três amostras (15, 30 e 45 minutos de moagem), apresentam curva de distribuição larga, com aspecto multimodal. Os dados desta análise revelam que os resíduos são compostos por partículas com diâmetros que variam entre aproximadamente 0,40 e 40 μm . Os resíduos de quartzito podem conter partículas de tamanhos variados, isso ressalta, a necessidade de um beneficiamento prévio, considerando a moagem como processo eficiente no controle da granulometria (Babisk *et al.*, 2012).

A Tabela 14 contém a distribuição granulométrica da alumina e dos resíduos de quartzito com os valores do diâmetro médio (D_M) e diâmetros para 10 (D_{10}), 50 (D_{50}) e 90% (D_{90}) de massa acumulada.

Tabela 14 - Distribuição granulométrica da alumina e dos resíduos de quartzito.

Amostra	D_M (μm)	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)
Alumina	2,03	0,26	2,01	3,96
RQ 15	7,79	0,82	4,79	19,94
RQ 30	6,93	0,77	4,36	19,35
RQ 45	5,35	0,67	3,13	14,21

RQ – Resíduo de quartzito.

Conforme a Tabela 14, na amostra RQ 15 o diâmetro médio das partículas foi de 7,79 μm; na amostra RQ 30 foi 6,93 μm; e na amostra RQ 45 tem-se 5,35 μm, percebe-se uma redução significativa de mais de 30% neste último quando comparada com RQ 15 e, conclui-se que quanto maior o tempo de moagem menor o diâmetro médio das partículas. Silva, *et al.* (2018) utilizaram o resíduo de quartzito moído em tempo de 60 minutos e obteve partículas com faixa de diâmetros similares aos encontrados com moagem de 45 minutos, desta pesquisa.

Com isso, é possível afirmar que a moagem reduziu o diâmetro médio das partículas. Portanto, escolheu-se o resíduo de quartzito moído em 45 minutos para dar continuidade à pesquisa e produzir as membranas tubulares e de fibra oca, por apresentar menor diâmetro médio das partículas, com maior área específica, podendo ser mais reativa no processo de obtenção da fase mulita.

A Figura 19 ilustra a distribuição granulométrica da formulação da massa cerâmica das membranas.

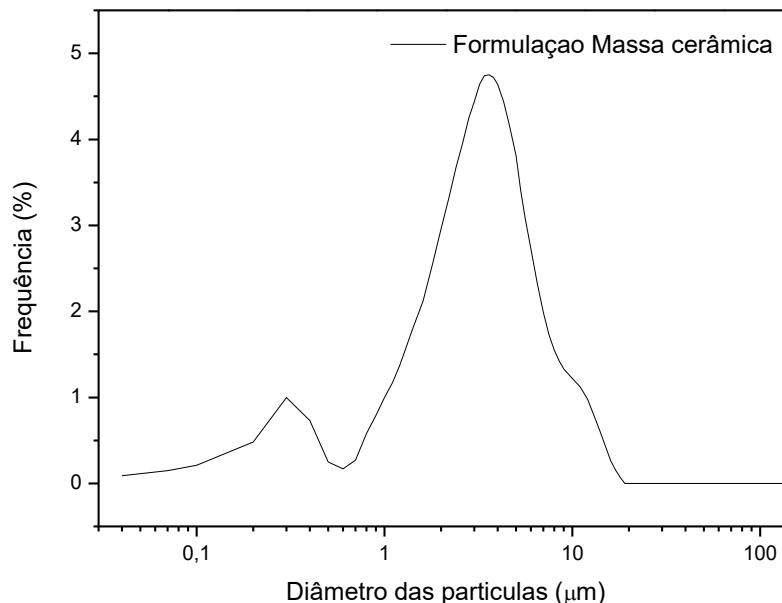


Figura 19- Distribuição granulométrica da formulação da massa cerâmica.

O resultado da análise granulométrica da formulação da massa cerâmica, Figura 19, indica um comportamento bimodal, no qual 10% das partículas tem diâmetro inferior a 0,9 μm ; 50% mostraram diâmetro abaixo de 3,69 μm ; 90% das partículas tiveram diâmetro equivalente inferior a 18,30 μm ; e o diâmetro médio encontrado foi de 2,85 μm . A mistura da alumina juntamente com o resíduo de quartzito permitiu que o diâmetro médio da mistura de 2,85 μm fosse menor que o do resíduo de quartzito 45 minutos isolado de 5,35 μm . A redução da granulometria deve-se a mistura dos pós em moinho de bola.

A análise da distribuição granulométrica das partículas antes da sinterização pode interferir no tamanho dos poros que podem se formar quando se dá a queima das partículas. Quanto mais estreita a distribuição apresentada pela curva para diâmetro de partículas, maior homogeneidade no que se refere à distribuição, tamanho e geometria dos poros da membrana (Silva *et al.*, 2014).

4.1.4 Curva termogravimétrica

A análise térmica foi utilizada para identificar a evolução estrutural dos compostos da massa cerâmica das membranas, onde predominam perdas de peso e,

portanto, transformações de fases. A Figura 20 ilustra as análises termogravimétrica (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) da massa cerâmica utilizada para confecção das membranas.

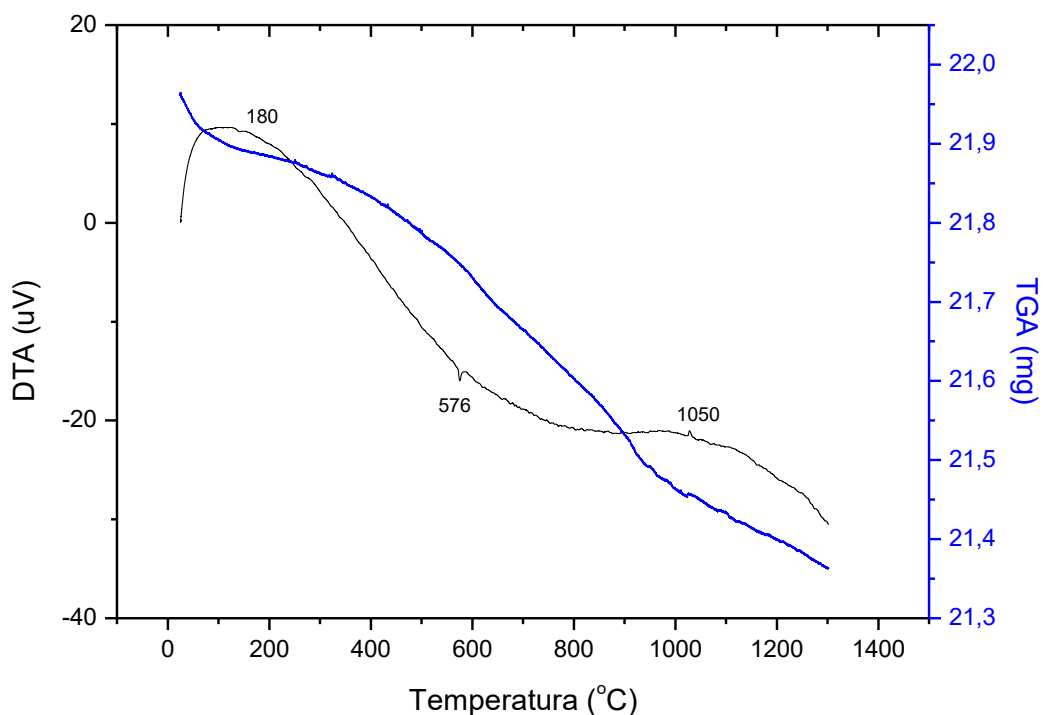


Figura 20 - Curva TG / DTA da matéria-prima cerâmica para confecção das membranas.

A partir da análise térmica podemos identificar que a massa cerâmica exibe praticamente um pico exotérmico e dois picos endotérmicos, Figura 20.

O primeiro pico ocorre em aproximadamente, 180°C, e pode corresponder à perda de água residual ou à evaporação de água adsorvida, durante esse processo houve uma perda de 0,46% de massa da amostra. O segundo pico em, aproximadamente 576°C, decorrente da transformação do quartzo α em quartzo β , presente no resíduo de quartzito. O pico exotérmico em aproximadamente 1050°C, gerou pequena perda de 0,59% de massa, alguns pesquisadores atribuem essa reação a formação de espinélio, enquanto outros a nucleação de mulita. (Torres, *et al.*, 2007; Deng *et al.*, 2015; Ghouil *et al.*, 2015; Ke *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2018).

A perda total de massa até a temperatura final de 1300°C foi de 2,73%, sendo correspondente a 0,6mg.

4.2 Caracterização das membranas tubulares

4.2.1. Difração de raio X

4.2.1.a DRX das membranas tubulares

A Figura 21 ilustra os padrões de difração de raios-X das membranas tubulares sinterizadas em temperaturas de 1200, 1300, 1400 e 1500°C.

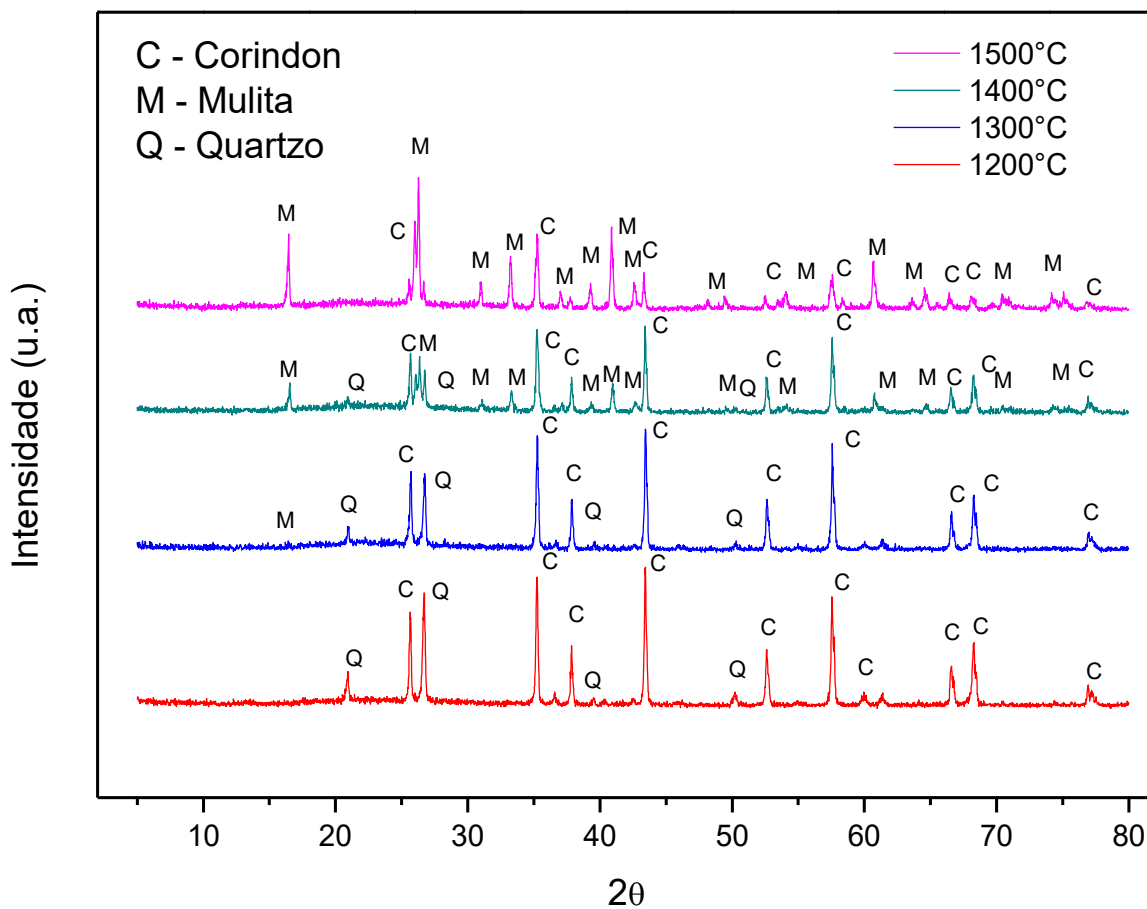


Figura 21 - Padrões de difração de raios-X das membranas tubulares.

A partir dos padrões de difração de raios-X das membranas tubulares sinterizadas em diferentes temperaturas, Figura 21, pode-se identificar que as principais fases presentes são: mulita carta (JCPDS: 79 -1276), coríndon, Al_2O_3 romboedro (JCPDS: 10-0173), e quartzo (JCPDS: 46-1045).

Nas membranas MT-1200 coexistem as fases de coríndon (Al_2O_3 , sistema romboedro) e quartzo (SiO_2). A partir da MT-1300 começa a aparecer a fase mulita, pois quando a amostra foi sinterizada a 1300°C , a reação entre a sílica e alumina para formar a fase mulita se torna evidente. Quando a temperatura aumentou, a quantidade de picos de mulita e a intensidade destes aumentaram, sendo evidente a influência da temperatura para que ocorresse a difusão dos íons e formação de fases. Destaca-se também que, para a temperatura de 1500°C mulita e coríndon foram as fases primordiais.

A Tabela 15 apresenta a quantidade de fases cristalinas e o grau de cristalinidade das membranas tubulares.

Tabela 15 - Quantidade de fases cristalinas e cristalinidade nas membranas tubulares.

Amostra	Cristalinidade (%)	Coríndon (%)	Quartzo (%)	Mulita (%)
MT-1200°C	95,25	76,86	15,12	3,27
MT-1300°C	87,99	73,98	10,85	3,17
MT-1400°C	78,45	51,70	5,77	20,98
MT-1500°C	79,12	13,11	2,06	63,93

MT - Membrana tubular

A partir da Tabela 15, percebe-se que a fase de quartzo diminuiu acentuadamente a partir de 1300°C . Isto é indicativo de que a sílica foi transformada em uma fase vítrea líquida já que, de fato, a cristalinidade diminui com o aumento da temperatura, até 1400°C , possivelmente associada a sílica vítrea.

Na temperatura de sinterização de 1500°C a amostra apresenta essencialmente mulita, com relativa quantidade de coríndon. Observando-se a cristalinidade, Tabela 15, percebe-se que nesta temperatura tem-se o valor de 79,12%, dos quais a mulita representa 63,93%, representando ~80% da fase cristalina. Além disso, é notável a presença da fase vítrea estando representada pela fração não cristalina da amostra sendo cerca de ~20%. A formação de fase mulita nas temperaturas de 1400 e 1500°C corrobora com as pesquisas de Chen et al., (2015) e Guo *et al.*, (2015), que combinaram matérias-primas de sílica e alumina para

obtenção de membranas de mulita, e observaram formação de mulita em temperaturas acima de 1300°C.

4.2.1.b DRX das membranas tubulares após ataque químico

A Figura 22 ilustra os padrões de difração de raios-X das membranas tubulares submetidas ao ataque químico com ácido fluorídrico (MTA -1300, MTA -1400 e MTA1500) em concentrações e tempos diferentes.

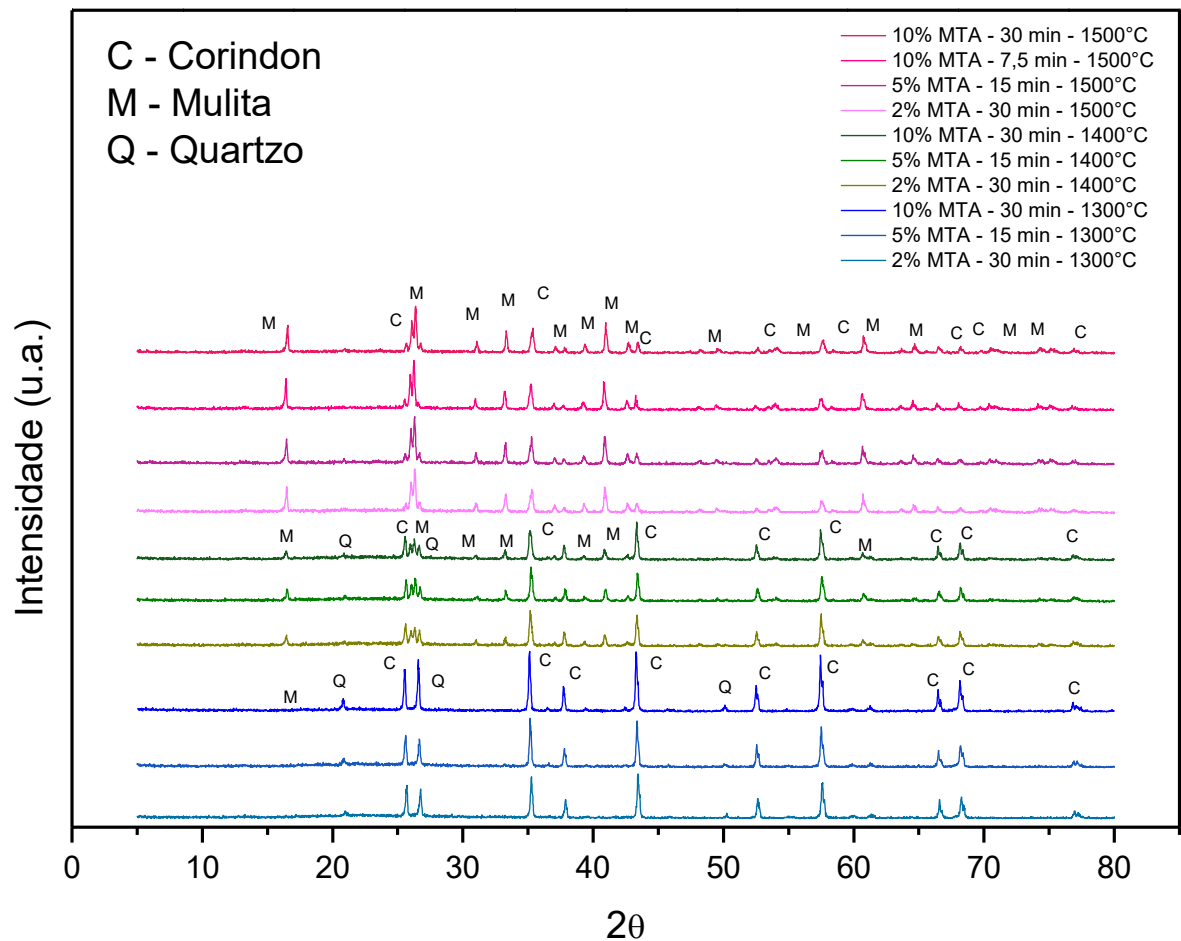


Figura 22- Difratoograma de raios-X das membranas tubulares submetidas a ataque químico.

A partir dos padrões de difração de raios-X das membranas tubulares após ataque químico (MTA), Figura 22, pode-se identificar que, assim como nas membranas tubulares (MT), os principais padrões de DRX identificados nas amostras são das fases: mulita (JCPDS: 79 -1276), coríndon, Al_2O_3 romboedro (JCPDS: 10-0173), e quartzo (JCPDS: 46-1045).

Nas membranas MTA-1300 coexistem as fases de coríndon (Al_2O_3 , sistema romboedro) e quartzo (SiO_2), com uma pequena fração da fase mulita. Quando a temperatura aumenta para 1400°C a reação entre a sílica e alumina para formar a fase mulita se torna evidente, e esta reação é crescente conforme aumenta-se a temperatura para 1500°C .

Os picos cristalinos da fase de mulita identificados nas temperaturas de 1400 e 1500°C apresentam-se mais intensos, nas membranas MTA devido ao fato de que durante o ataque químico, o ácido fluorídrico agiu na decomposição das frações vítreas presentes nas membranas. Essa observação se torna mais evidente, ao comparar-se as amostras das mesmas temperaturas de sinterização em função do tempo e da concentração do ácido, e de fato, nas maiores concentrações e maiores tempos de exposição os picos cristalinos se mostram levemente mais intensos e definidos.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.2.2.a MEV das membranas tubulares

A Figura 23 ilustra as imagens de MEV das membranas tubulares sinterizadas a 1200°C , 1300°C , 1400°C e 1500°C , respectivamente, com aumentos de 30x, 500x e 1500x.

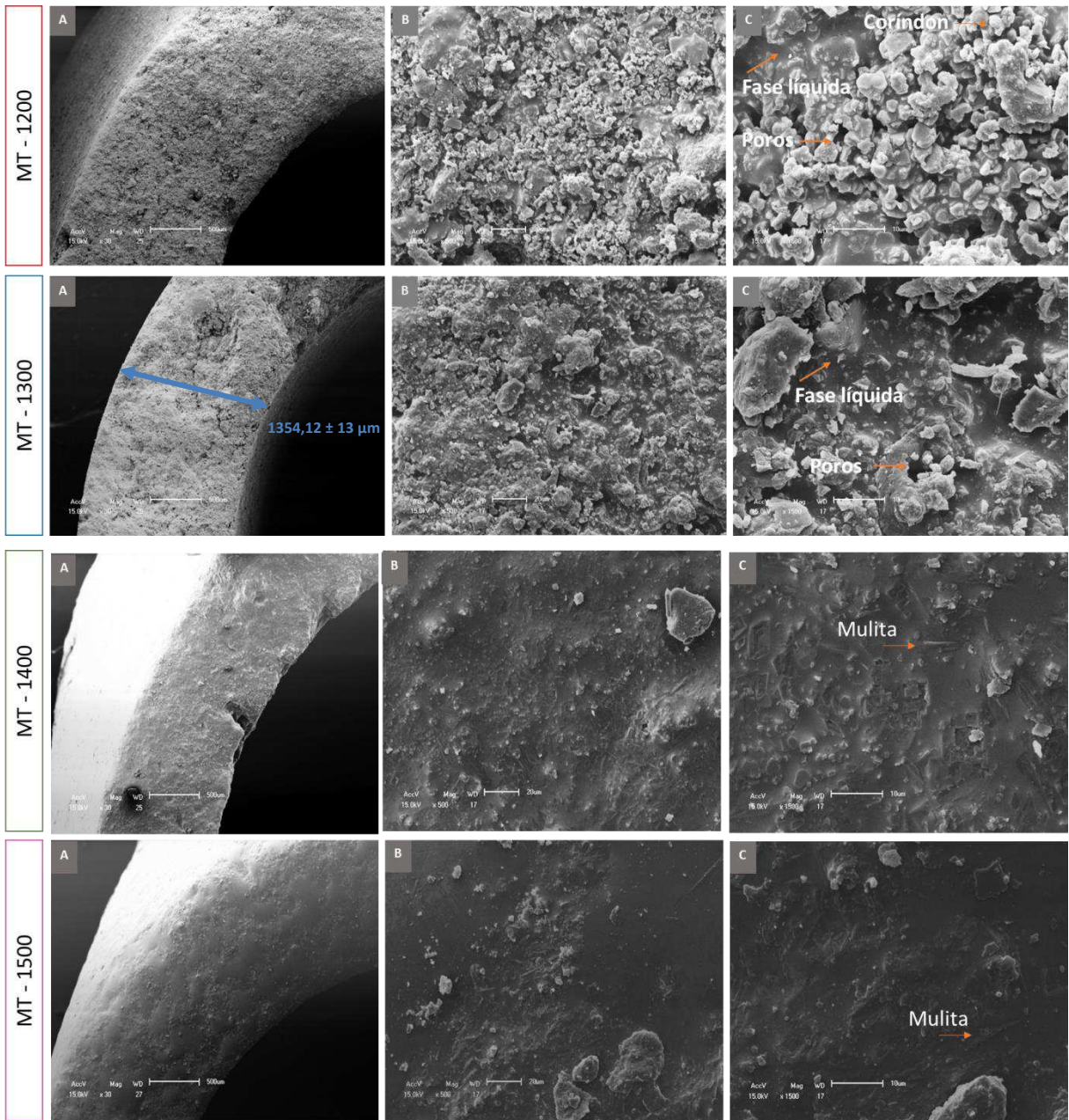


Figura 23 – Imagens de MEV das membranas tubulares com aumentos de: 30x, 500x e 1500x.

A partir das imagens de MEV, Figura 23, pode-se investigar a evolução da microestrutura das membranas durante o processo de sinterização, em diferentes temperaturas. Com isso, pode-se perceber que as membranas MT-1200°C são porosas (Figura MT-1200(c)), é perceptível a presença de poros, com variação de tamanho e formatos preferencialmente esféricos distribuídos de maneira não uniforme, além disso é observa-se grãos de coríndon, e algumas regiões com fase vítrea.

A partir das membranas MT-1300°C (Figura 8 – MT1300(c)), é perceptível o aumento da fase vítrea e são vistos apenas alguns poucos poros. Os aglomerados fundiram e fluíram sob forças capilares, umedecendo e revestindo a superfície da alumina ou preenchendo algumas lacunas, o que promoveu o rearranjo das partículas de alumina de 1200 a 1400°C.

Quando a temperatura aumenta para 1400°C (Figura 8 – MT1400(c)), a quantidade de cristais de mulita em forma de agulha e a fase vítrea aumentam consideravelmente. Em MT-1500, a quantidade de cristais de mulita em forma de agulha aumenta e passa a coexistir cristais que crescem mais espessos e mais longos e se entrelaçam. Isso pode ser atribuído ao fato de que, quando a amostra é sinterizada em temperaturas mais baixas (1300°C), resulta em menos e menores cristais de mulita. Com o aumento da temperatura de sinterização (1400°C), é gerada mais fase vítrea na amostra, que se distribui em torno da mulita formada e partículas de coríndon, enquanto isso, a reação entre Al_2O_3 e SiO_2 continua, o que é benéfico para o aumento da quantidade e tamanho de cristais de mulita em forma de agulha. (Sahraoui *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2015). No entanto, a intensidade da sinterização de mulita foi discreta, resultando em decréscimo da porosidade, que foi causado pelo domínio da densificação sobre a mulitização (Ma *et al.*, 2019).

Além das matérias-primas cerâmicas outro componente que pode contribuir para a formação de fase vítrea nas membranas tubulares é o CMC utilizado como aditivo para extrusão destes tubos. Esses resultados corroboram com a pesquisa de Zhou *et al.*, (2018), que indicaram que o CMC se decompõe em altas temperaturas e o Na_2O se dissolve aumentando a formação de fase vítrea, diminuindo a viscosidade do líquido formado e como consequência diminuiu a fração da área de poros de suas membranas.

4.2.2.b MEV das membranas tubulares após ataque químico

As Figuras 24 e 25 ilustram as imagens de MEV das membranas tubulares submetidas ao ataque químico com ácido fluorídrico (MTA -1300, MTA -1400 e MTA1500) em concentrações e tempos diferentes.

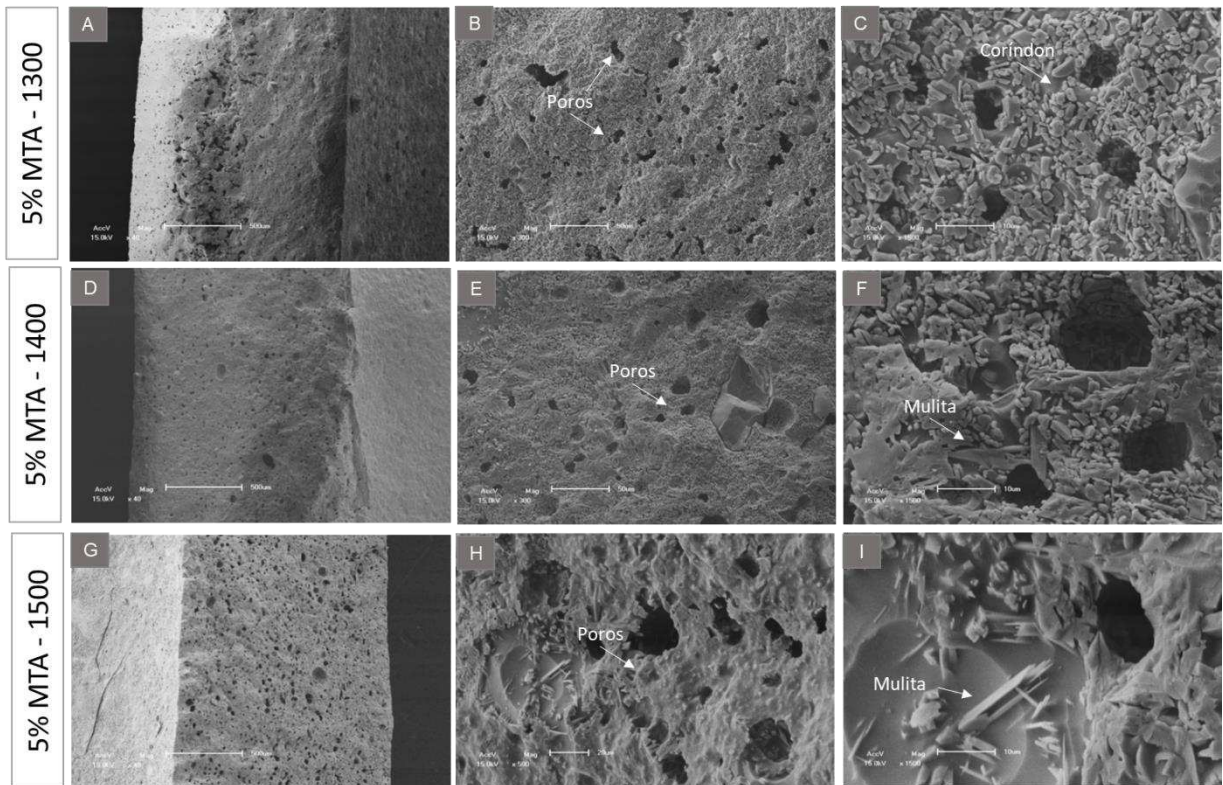


Figura 24 - Imagens de MEV das membranas submetidas a ataque químico com 5% de ácido fluorídrico durante 15 minutos de exposição com aumentos de: 30x,150x e 300x.

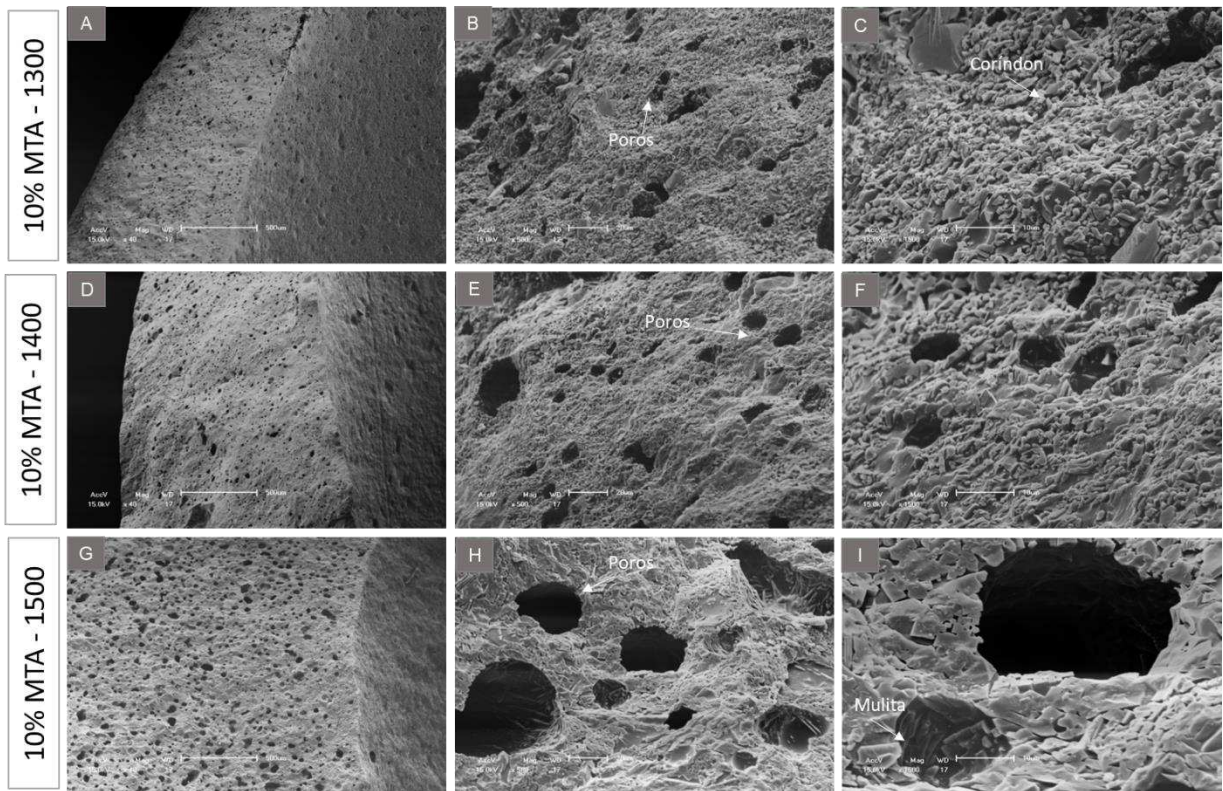


Figura 25 - Imagens de MEV das membranas submetidas a ataque químico com 10% de ácido fluorídrico durante 7,5 minutos de exposição, com aumentos de: 30x,150x e 300x.

A partir das imagens pode-se observar a interferência do ataque químico na morfologia das membranas expostas a concentrações e tempos diferentes, como mostrado na Figura 24, MTA submetida a 5% de ácido em 15 minutos de exposição, e na Figura 25 com 10% de ácido e 7,5 minutos de exposição. O ataque químico foi eficiente para eliminar a fase vítrea, e assim promover poros esféricos distribuídos no interior de todas as membranas. Além disso, com o aumento da concentração do ácido (10%MTA), Figura 25, provavelmente mais fase vítrea foi eliminada pois foi observado aumento da quantidade de poros.

As membranas MTA produzidas nesta pesquisa possuem frações que são sensíveis ou não ao ácido fluorídrico, também chamadas de condicionáveis e não condicionáveis, respectivamente. As frações cerâmicas condicionáveis ou ácido sensíveis são formada pelos materiais que contém de silicatos e são compostos por cristais de feldspato, mica, em que é formada uma matriz vítrea em altas temperaturas, cuja matriz vítrea é degradada na presença do ácido fluorídrico (Amoroso et al., 2012; Brentel et al., 2007).

As frações de coríndon (grãos arredondados) e as frações de mulita (em formato de agulha ou colunar) são as frações das cerâmicas ácido-resistentes, ou não condicionáveis das membranas, ou seja, são as frações cerâmicas que não são afetadas pelo tratamento de superfície com ácido fluorídrico por apresentarem baixo ou nenhum conteúdo de sílica vítrea, conseqüentemente sofrem pouca ou nenhuma degradação superficial na presença do ácido fluorídrico (Della Bona, 2004; Amoroso et al., 2012).

O ácido atuou na dissolução exclusiva da matriz vítrea, expondo os cristais de mulita e coríndon e criando microporosidades na estrutura. O ácido ataca, preferencialmente, a fronteira entre a matriz de vidro/cristal (Brentel et al., 2007).

Essa observação fica clara ao compararmos as imagens das Figuras 24 e 25 com a das membranas tubulares, Figura 23, onde investigou-se a evolução da microestrutura das membranas durante o processo de sinterização, em diferentes temperaturas. Nas membranas MT-1300°C (Figura 23 – MT1300(c)), foi perceptível o aumento da fase vítrea. Quando a temperatura aumentou para 1400 °C (Figura 23 – MT1400(c)), a quantidade de cristais de mulita em forma de agulha aumentou consideravelmente, embora encoberta pela fase vítrea. De maneira similar em MT-

1500, os cristais de mulita foram encobertos pela fase vítrea, apresentando densificação da membrana. Com o ataque ácido, Figuras 24 e 25, a presença das fases de mulita em forma de agulha se tornou mais nítido, devido a degradação da fase vítrea, ocorrendo também o surgimento de poros que nas membranas MTA - 1300, MTA-1400 e MTA -1500.

4.2.3 Porosidade aparente

4.2.3.a Porosidade aparente das membranas tubulares

A porosidade é uma das características mais importantes para as membranas. A porosidade aberta foi determinada pelo método de Arquimedes. A Tabela 16 apresenta os valores de porosidade aparente das membranas tubulares sinterizadas de 1200°C, 1300°C, 1400°C a 1500°C.

Tabela 16 – Porosidade aparente e absorção de água das membranas tubulares.

Amostra	Porosidade aparente (%)
MT-1100°C	25,32 ± 0,51
MT-1200°C	24,06 ± 0,80
MT-1300°C	6,37 ± 0,70
MT-1400°C	4,93 ± 0,20
MT-1500°C	2,51 ± 0,40

MT - Membrana tubular

A partir da Tabela 16, pode-se observar que o aumento da temperatura de sinterização das membranas tubulares promoveu diminuição da porosidade aparente. Esta relação pode ser explicada pela formação de fase vítrea, a partir de fração feldspática presente no resíduo de quartzito, garantindo a coalescência das partículas de alumina, conforme ilustrado no esquema da Figura 26, gerando o fechamento dos poros abertos das membranas.

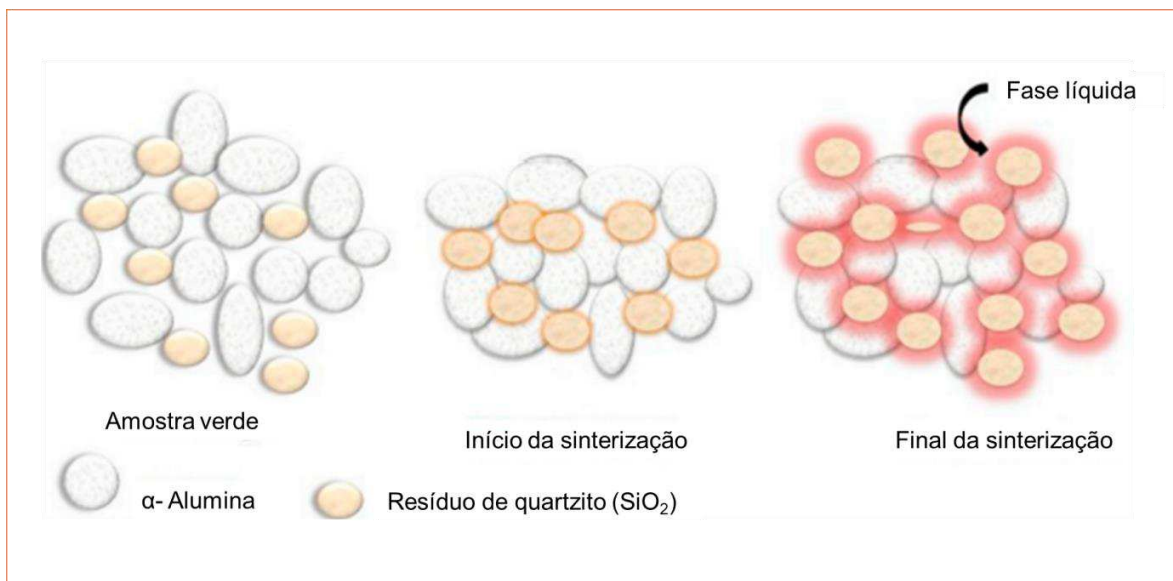


Figura 26 - Demonstração esquemática da formação de fase vítrea nas membranas tubulares. (Fonte: Adaptado de Guesmi *et al.*, 2020).

Os resultados revelam uma correlação negativa entre a porosidade aberta e a temperatura. A porosidade permaneceu praticamente constante entre 1100 e 1200 °C, por causa da baixa intensidade de sinterização, passando de ~25,32% para ~24,06%.

Com o aumento da temperatura para 1300°C, a porosidade foi drasticamente reduzida (~6,37%), até atingir o valor de ~2,51% para temperatura máxima de 1500 °C. Essa redução foi provocada por pelo menos dois mecanismos: (i) processo de densificação, causando encolhimento por sinterização induzida pela fase vítrea e (ii) reação de multização, resultando em expansão de volume. Portanto, a diminuição significativa da porosidade com o aumento da temperatura deve-se ao domínio da densificação sobre o processo de multização (Dong *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2019).

Os valores de porosidade aparente abaixo de 25% são considerados baixos para promover uma boa permeabilidade das membranas (Ma *et al.*, 2019). Por isso foi realizado o tratamento químico com ácido fluorídrico.

As amostras MT-1100 °C, MT-1200 °C e MT1300 °C foram selecionados para o teste de porosimetria por intrusão de mercúrio. A distribuição do tamanho dos poros das amostras está representada na Figura 27, que contém ainda uma lista com os valores de porosidade, diâmetro médio dos poros e área total de poros medidos pelo equipamento.

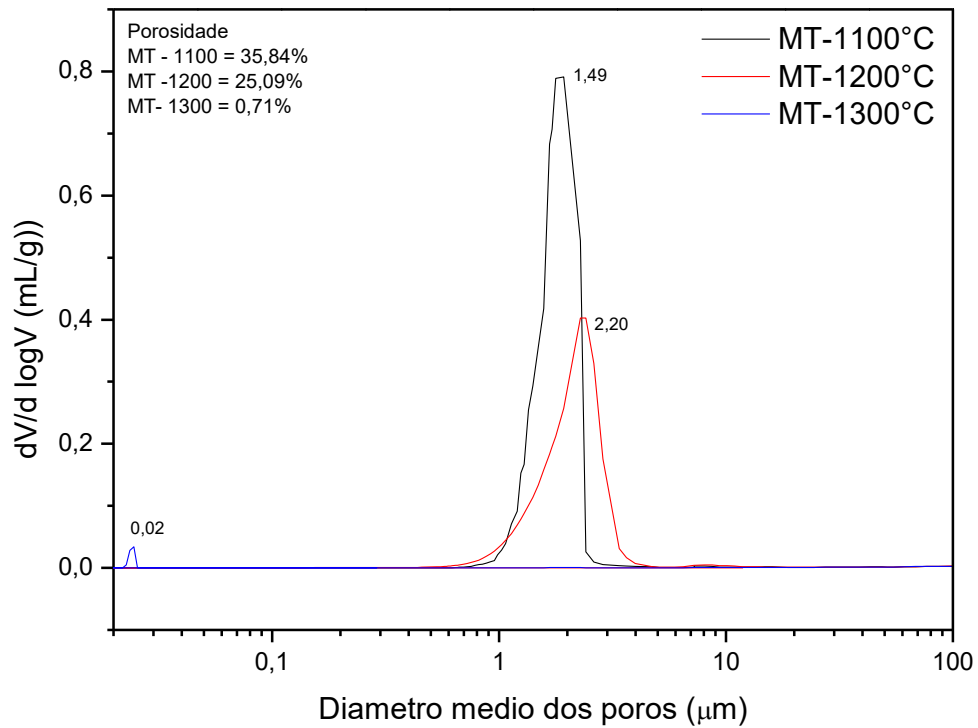


Figura 27 - Gráfico contendo o diâmetro médio dos poros das membranas: MT1100°C, MT1200 °C e MT-1300 °C.

A distribuição do tamanho dos poros das membranas tubulares como ilustrado na Figura 27, é monomodal o que é uma indicação de que as amostras têm uma distribuição uniforme do tamanho dos poros (Ghouil *et al.*,2015). A Tabela 17 contém os dados da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Tabela 17 - Dados da análise de porosimetria das membranas tubulares.

Amostra	Porosidade	Diâmetro médio.	Área Total de Poros
MT-1100	35.8479 %	1,5 µm	0.543 m ² /g
MT-1200	25.0925 %	2,5 µm	0.221 m ² /g
MT-1300	0,7122 %	0,02 µm	0.001 m ² /g

MT - Membrana tubular

A partir da Tabela 17, pode-se ver a dinâmica dos diâmetros médios dos poros de acordo com a temperatura de sinterização das membranas tubulares, que corrobora com as observações morfológicas, Figura 23. O diâmetro médio dos poros das membranas MT-1100°C está em torno de 1,49 μ m, nas membranas MT -1200°C em torno 2,20 μ m, que foi normalmente gerado pelos vazios produzidos pelo empacotamento de partículas. Verifica-se ainda que estas membranas (MT-1100°C e MT-1200°C) apresenta uma distribuição de tamanhos de poros bastante estreita, o que pode colaborar para uma maior seletividade destas membranas. Já nas membranas MT- 1300°C os poros apresentam tamanhos de 0,02 μ m percebe-se que nestas membranas houve uma redução na quantidade e tamanho dos poros quando comparada com as demais, devido a densificação da amostra.

No Tabela 17, é possível observar os valores de porosidade apurados pelo equipamento de intrusão de mercúrio. Esses valores corroboram com o ensaio de porosidade aparente a partir do princípio de Arquimedes, e é possível ressaltar a relação da diminuição da porosidade com o aumento da temperatura. Com destaque para a porosidade das membranas MT-1300 que é praticamente nula (0,71%).

Os valores de porosidade ($\leq 25\%$) são considerados baixos para promover uma permeabilidade adequada das membranas (Ma *et al.*, 2019). Por isso foi realizado o tratamento químico com ácido fluorídrico, para melhorar as propriedades (porosidade, tamanho dos poros, permeabilidade) das membranas, observando o comprometimento com a resistência mecânica mínima para aplicação em processos de separação.

4.2.3.b Porosidade aparente das membranas tubulares após ataque químico

As membranas tubulares após ataque químico (MTA) foram submetidas ao ensaio de porosidade aparente pelo princípio de Arquimedes e seus resultados estão na Tabela 18.

Tabela 18 - Porosidade aparente das membranas tubulares submetidas a ataque químico.

Amostra	P. A. (%) 1300°C	P. A. (%) 1400°C	P. A. (%) 1500°C
2% MTA - 7,5 min	10,0 ± 1,14	7,58 ± 0,55	5,21 ± 0,28
2% MTA - 30 min	13,6 ± 0,98	7,7 ± 0,68	6,3 ± 0,35
5% MTA- 15 min	14,75 ± 0,45	8,3 ± 0,72	7,8 ± 0,69
10% MTA - 7,5 min	15,47 ± 0,82	9,34 ± 0,64	8,79 ± 0,86
10% MTA - 30 min	17,58 ± 1,49	10,71 ± 1,34	9,27 ± 0,92

P. A. - Porosidade parente

A partir dos dados da porosidade aparente das membranas tubulares submetidas a ataque químico (MTA), percebe-se que assim como para as membranas MT, Tabela 18, a porosidade diminui quando a temperatura de sinterização aumenta. Além disso, os resultados revelam uma correlação proporcional entre a porosidade aberta, a concentração e o tempo de exposição ao ácido.

O ácido atuou na dissolução exclusiva da matriz vítrea, expondo os cristais de mulita e coríndon e criando microporosidades na estrutura, como ilustra a Figura 28. O ácido ataca, preferencialmente, a fronteira entre a matriz de vidro/cristal (Brentel *et al.*, 2007).

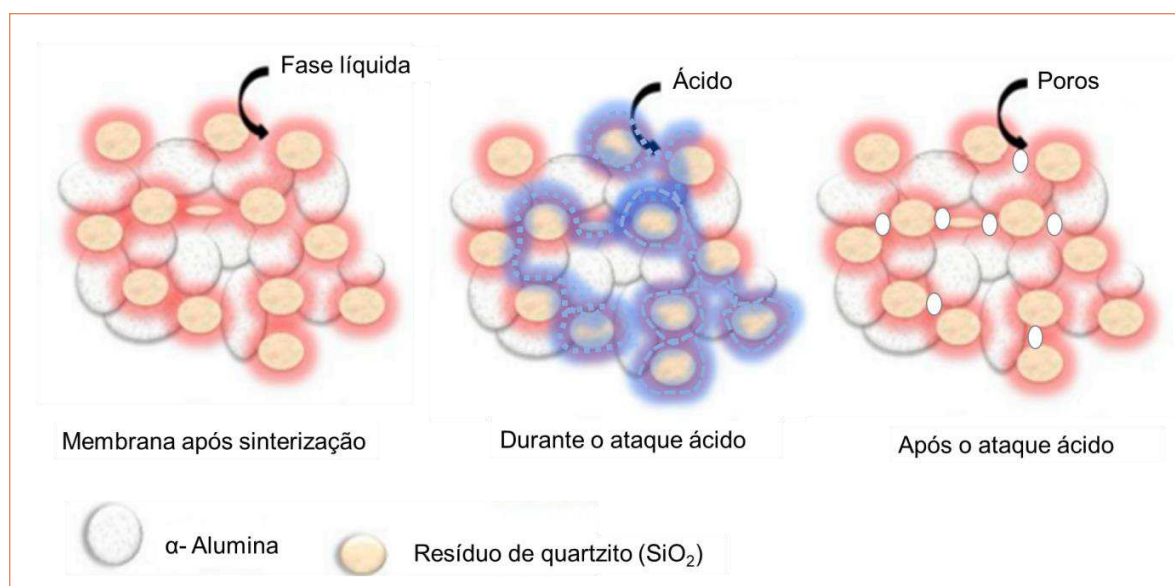


Figura 28 - Demonstração esquemática da ação do ácido fluorídrico durante ataque nas membranas tubulares (Fonte: Adaptado de Guesmi *et al.*, 2020).

Quanto maior a concentração e o tempo de exposição ao ácido maior porosidade nas membranas. Assim, as membranas que apresentaram maior porosidade aparente, Tabela 18, foram as 10% MTA - 30min -1300°C com ~17,58%. E, as membranas que apresentaram menor valor de porosidade foram 2% MTA – 7,5min -1500°C com ~5,21%, por apresentarem maior frações de cerâmicas ácido-resistentes (cristais de coríndon e mulita), corroborando com as considerações morfológicas. Mesmo com o ataque químico, estes valores de porosidade são considerados baixos para membranas, uma vez que a permeabilidade se tornará baixa e conseqüentemente apresentará baixos valores de fluxo.

4.2.4 Resistência à flexão

4.2.4.a Resistência à flexão das membranas tubulares

A resistência da membrana à pressão hidráulica durante o processo de filtração é uma característica fundamental (Guesmi *et al.*, 2020). Para avaliar a resistência mecânica, as membranas tubulares (MT) foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão de três pontos e seus resultados estão dispostos na Figura 29.

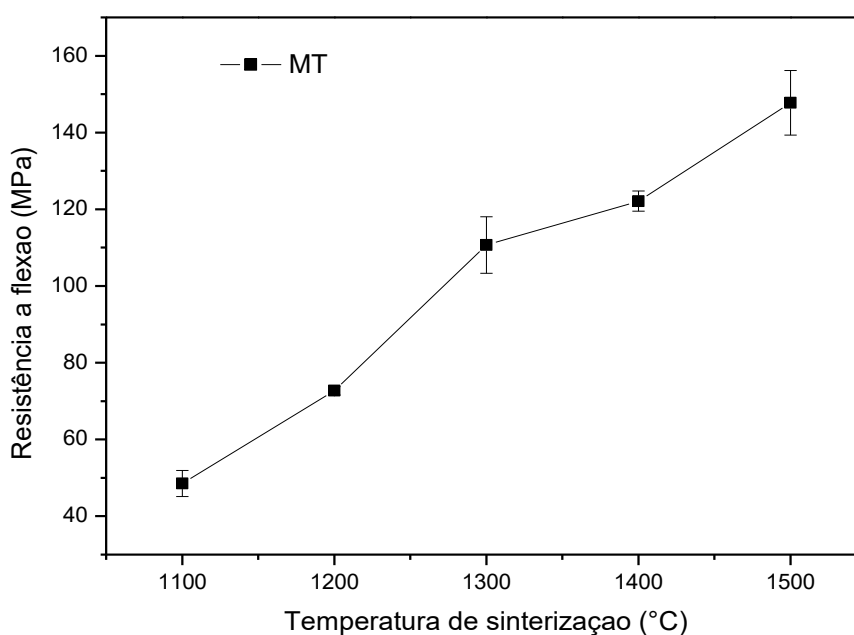


Figura 29 – Resistência à flexão versus temperatura de sinterização das membranas MT.

A resistência à flexão das membranas MT, Figura 29, tem relação direta com o aumento da temperatura de sinterização. Geralmente, os principais fatores que controlam a resistência mecânica é a densificação (Guesmi *et al.*, 2020) e as fases formadas. O aumento da resistência à flexão pode ser atribuído a formação de fases cristalinas e vítrea e aumento da densificação deixando a membrana com cristais densos e interligados, que corrobora com a diminuição da porosidade aberta, como mostrado na Figura 23.

A partir de 1300°C a resistência aumenta consideravelmente, isso pode ser justificado tanto pela densificação da amostra quanto e pela formação dos cristais de mulita, que se apresentam de maneira crescente e mais intensa até a maior temperatura de sinterização (1500°C). A presença da mulita na cerâmica, pode aumentar sua resistência ao choque térmico, bem como sua estabilidade mecânica e química. (Li *et al.*, 2007).

Os valores de resistência à flexão obtidos pelas MT estão na faixa de 47 a 148 MPa, sendo considerados adequados para membranas e corroboram com pesquisas contendo alumina e sílica com possibilidade de gerar mulita. Ma *et al.*, (2019), estudaram misturas de Al_2O_3/SiO_2 em proporções de 83,6/16,4 em temperatura de sinterização de 1550°C e obtiveram resistência de 115 MPa. Nesta pesquisa as amostras sinterizadas a 1500°C conseguiram obter resistência de 148 Mpa sendo superior aos resultados obtidos por Ma *et al.* (2019).

4.2.4.b Resistência à flexão das membranas tubulares após ataque químico

As membranas tubulares após ataque químico (MTA) foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão de três pontos e seus resultados estão na Figura 30.

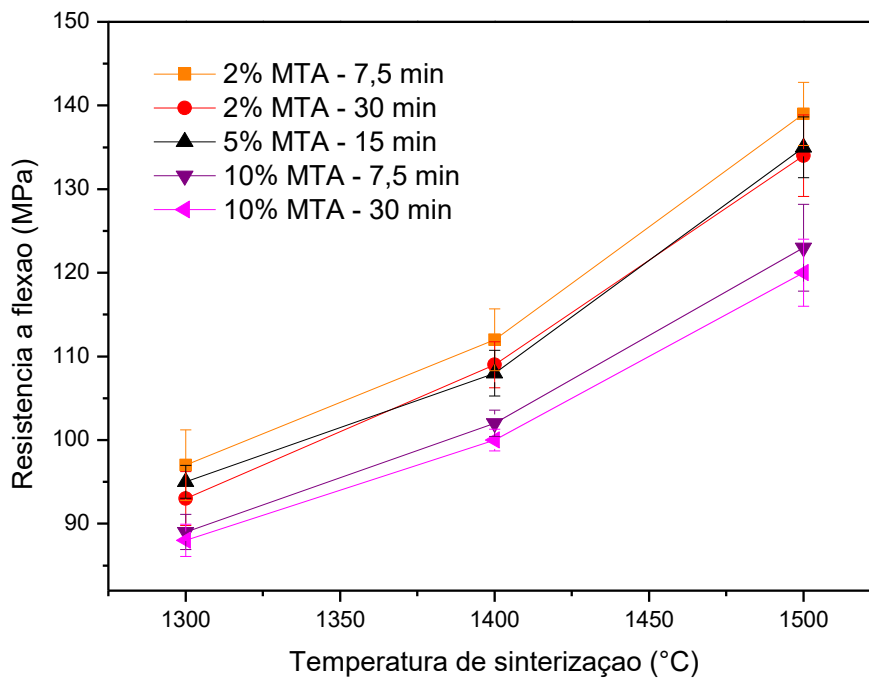


Figura 30 - Resistência à flexão versus a temperatura de sinterização das membranas MTA.

A concentração do ácido e o tempo de exposição interferiram de maneira inversamente proporcional a resistência à flexão, Figura 30, pois quanto maior a concentração e maior o tempo de exposição menor a resistência à flexão das membranas. Esse fenômeno ocorre devido a ação do ácido na cerâmica, que atua na degradação da fase vítrea.

Os valores de resistência à flexão das membranas com maior concentração de ácido (10%) e maior tempo de exposição (30min), foram os menores obtidos para todas as membranas estudadas.

As membranas MTA que foram sinterizadas a 1300°C apresentam maior resposta a essa redução, uma vez que são os menos valores de resistência obtido, como podemos ver na membrana 10% MTA 1300 – 30min que apresentou 86MPa de resistência, que representam uma redução de quase 30% do valor da resistência antes do ataque químico. Este comportamento pode ser justificado pela menor quantidade de fase de mulita e maior quantidade de fases de coríndon e sílica livre, quando comparado com as membranas MTA – 1400 e MTA-1500. Segundo Della

Bona (2004) e Amoroso *et al.*(2012) o menor percentual de fase cristalina confere às cerâmicas uma reduzida resistência à fratura.

Para as membranas sinterizadas nas temperaturas de 1400 e 1500°C, percebe-se que a presença da fase de mulita pode ter resultado na sua estabilidade mecânica e química. (Li *et al.*, 2007). Estabilidade química, pois os cristais de mulita não são atacados pelo ácido, e por isso se mantem estáveis após o ataque. Mesmo com o aumento da concentração do ácido, não houve diferenças bruscas nos valores da resistência a flexão para as concentrações 2%, 5% e 10%, ou seja, não houve mudança nos cristais de mulita, garantindo assim sua estabilidade mecânica.

4.2.5 Análise de fluxo com água destilada

A Figura 31 ilustra as medidas de fluxo permeado de água pelas membranas tubulares sinterizadas em 1100°C e 1200°C, nas pressões 0,5 e 1,0 bar.

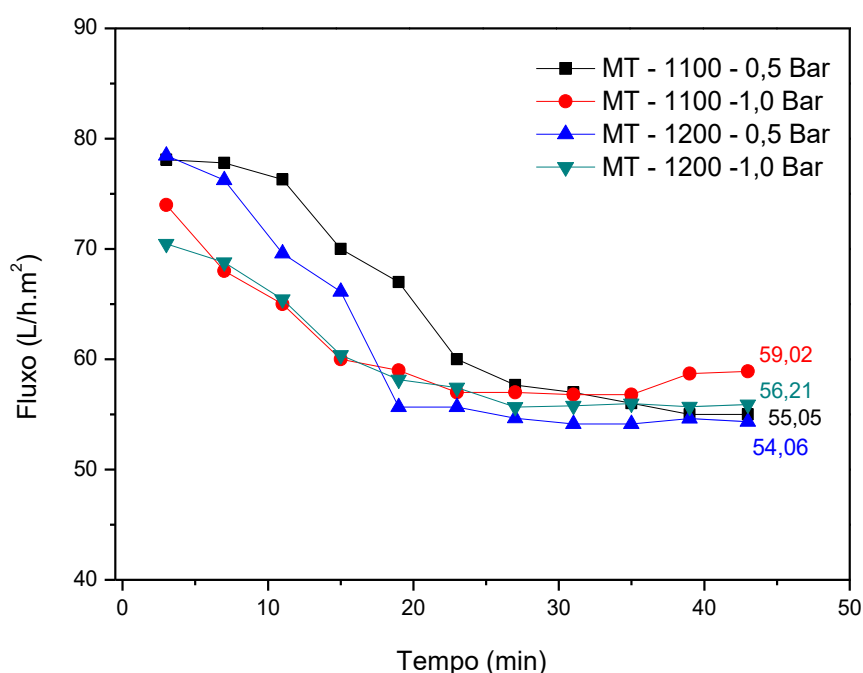


Figura 31 – Fluxo permeado de água destilada pelas membranas tubulares sinterizadas a 1100°C e 1200°C.

As medidas de fluxos permeados com água destilada, Figura 31, diminuíram ao longo do tempo até atingir um valor constante a partir de aproximadamente 33 minutos de operação, para ambas membranas. Esse decaimento em função do tempo pode estar associado à hidratação das membranas (Silva *et al.*, 2013).

No ponto a partir do qual os valores para o fluxo se mantiveram constantes, ou seja, o valor no qual as membranas atingiram um fluxo estável, foi de 59,02 L/h.m² à pressão de 1,0 bar, para MT 1100°C; e de 56,21 L/h.m² à pressão de 1,0 bar, para MT 1200°C. As membranas sinterizadas a 1100°C apresentaram maior valor de fluxo estável quando comparado com MT 1200°C, devido a maior porosidade aparente, como apresentado na Tabela 16. Os resultados desta pesquisa corroboram com a pesquisa de Chen *et al.* (2015), indicando que na mesma pressão, a taxa de fluxo de água das amostras diminuiu com a sinterização. Durante a sinterização, o número de poros abertos diminuiu e a porosidade diminuiu à medida que a temperatura de sinterização aumentou. Os resultados com as membranas tubulares MT-1300°C, MT-1400°C e MT-1500°C foram suprimidos devidos aos valores baixos de fluxo permeado, justificada pela baixa porosidade.

4.3 Caracterização das membranas de fibra oca

4.3.1 Difração de raios-X

A Figura 32 ilustra as curvas de difração de raios-X da composição utilizada para produzir as membranas de fibra oca antes da sinterização.

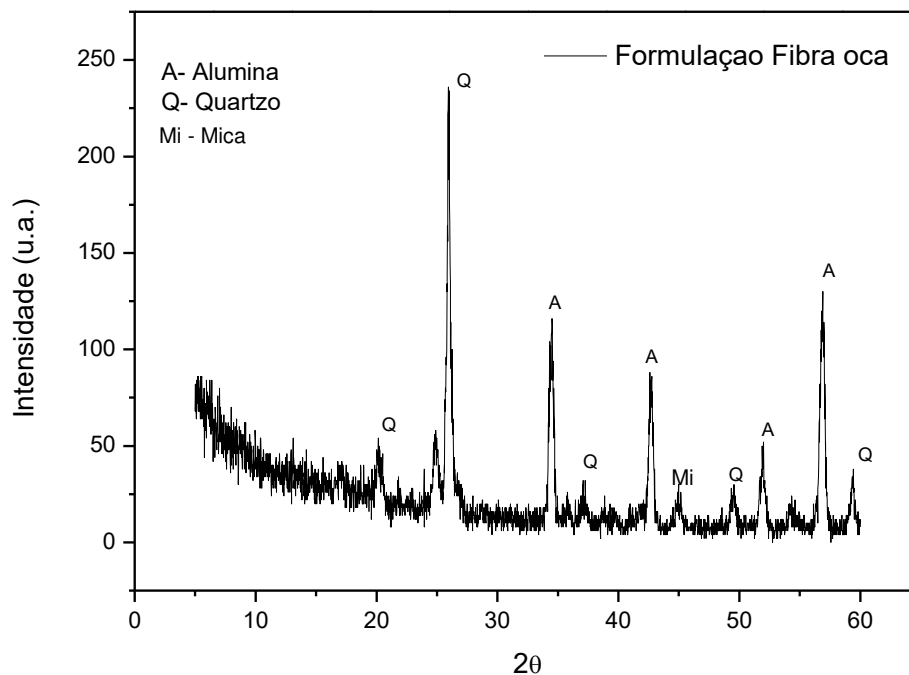


Figura 32 - Padrão de difração de raios-X da composição das membranas de fibra oca antes da sinterização.

O padrão DRX das membranas de fibra oca antes da sinterização mostra que o principal elemento ou fase cristalina detectada é a fase de quartzo (carta JCPDS 46-1045), seguida pela presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (carta JCPDS: 10-0173), e picos de mica (JCPDS 83-1808), corroborando com a análise química, Tabela 5. Devido à presença do polímero polietersufona na mistura percebe-se que existe uma fase amorfa, representada por uma banda com baixa intensidade de difração, detectada no intervalo de 10 - 20° (Ge *et al.*, 2011).

A Figura 33 ilustra as curvas de difração de raios-X das membranas de fibra oca sinterizadas com temperaturas de queima de 1100, 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C.

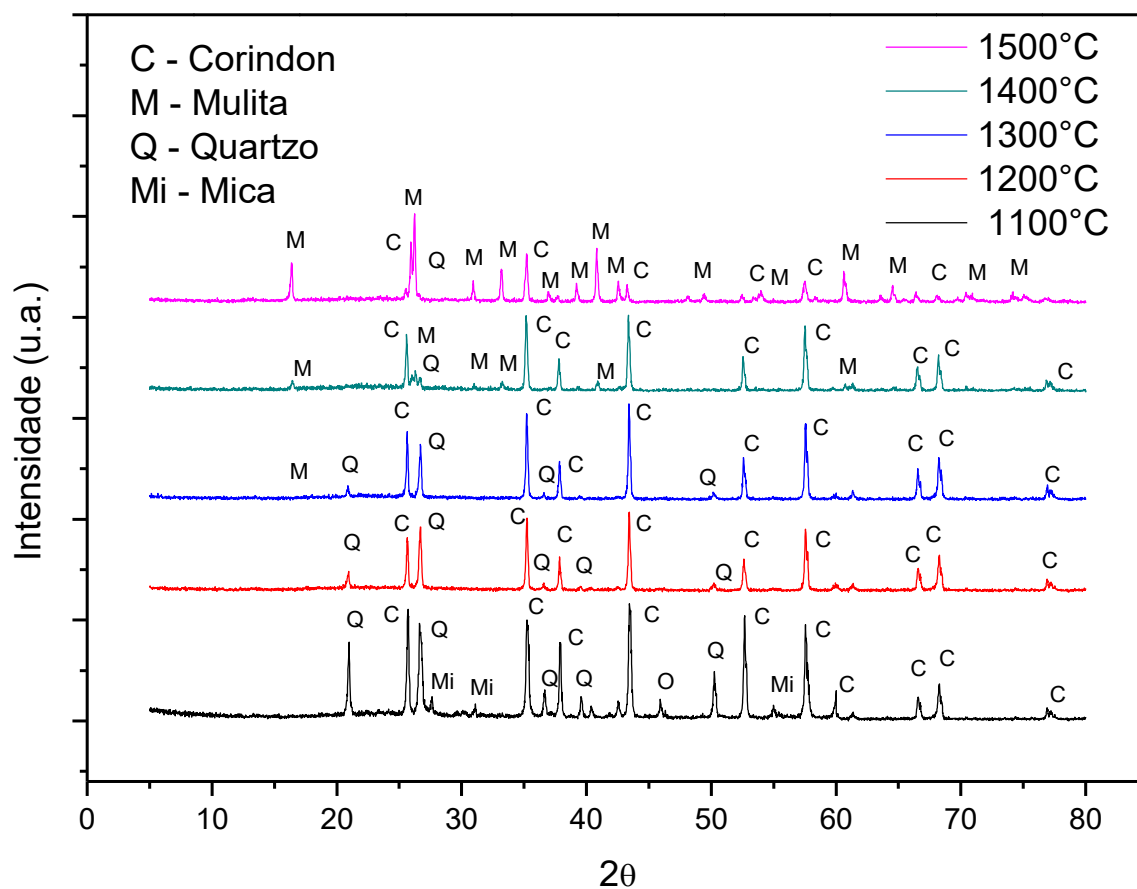


Figura 33 – Padrão de difração de raios-X das membranas de fibra oca sinterizadas em 1100 °C, 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C.

A partir dos padrões de difração de raios-X das membranas de fibra oca, Figura 33, pode-se observar que os principais picos característicos identificados foram os mesmos das membranas tubulares, sendo estes das fases de: mulita (JCPDS: 79 - 1276), corindon, α -Al₂O₃ (JCPDS: 10-0173), quartzo (JCPDS: 46-1045). A formação destes picos corrobora com a análise química e composição das membranas, incluindo o resíduo de quartzito e a alumina.

De acordo com os resultados do DRX, as composições da fase real de cada amostra foram calculadas, como listados na Tabela 19.

Tabela 19 – Quantidades de fases cristalinas e cristalinidade das membranas de fibra oca sinterizadas em 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C.

Amostra	C (%)	Coríndon (%)	Quartzo (%)	Mulita (%)
MFO-1100°C	90,62	61,13	28,74	-
MFO-1200°C	92,76	76,23	13,22	3,31
MFO-1300°C	85,06	69,93	8,31	3,56
MFO-1400°C	79,21	51,41	6,33	21,47
MFO-1500°C	80,01	13,27	2,31	64,43

MFO - Membrana fibra oca; C – Cristalinidade.

A partir da Tabela 19, verificou-se que com um aumento da temperatura de sinterização, houve um aumento da quantidade da fase mulita e diminuição das quantidades das fases de quartzo e coríndon, como também se percebeu-se que a cristalinidade diminuiu, indicando que o conteúdo de fase vítrea aumentou.

O aumento da temperatura de sinterização nas membranas MFO 1100°C para MFO 1200°C gerou o desaparecimento da fase cristalina da mica, que é composta por alguns óxidos fundentes, e uma diminuição da intensidade dos picos de coríndon e quartzo. Nas membranas MTA-1300 coexistem as fases de coríndon (Al_2O_3 , sistema romboedro) e quartzo (SiO_2), e começa a surgir fase mulita, se torna evidente as reações entre a sílica e alumina para formar a fase mulita (Guesm *et al.*, 2020). Esta reação é crescente conforme aumenta-se a temperatura para 1400 e 1500°C, respectivamente. Conforme discutido para as membranas tubulares.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.2.2.a MEV das membranas de fibra oca

As figuras 34 a 38 ilustram as imagens de MEV realizadas nas membranas de fibra oca sinterizadas de 1100 a 1500°C, respectivamente, com os seguintes *Gap* de 5, 10 e 20 cm, que foram as distâncias da saída da solução até encontrar o banho de não solvente.

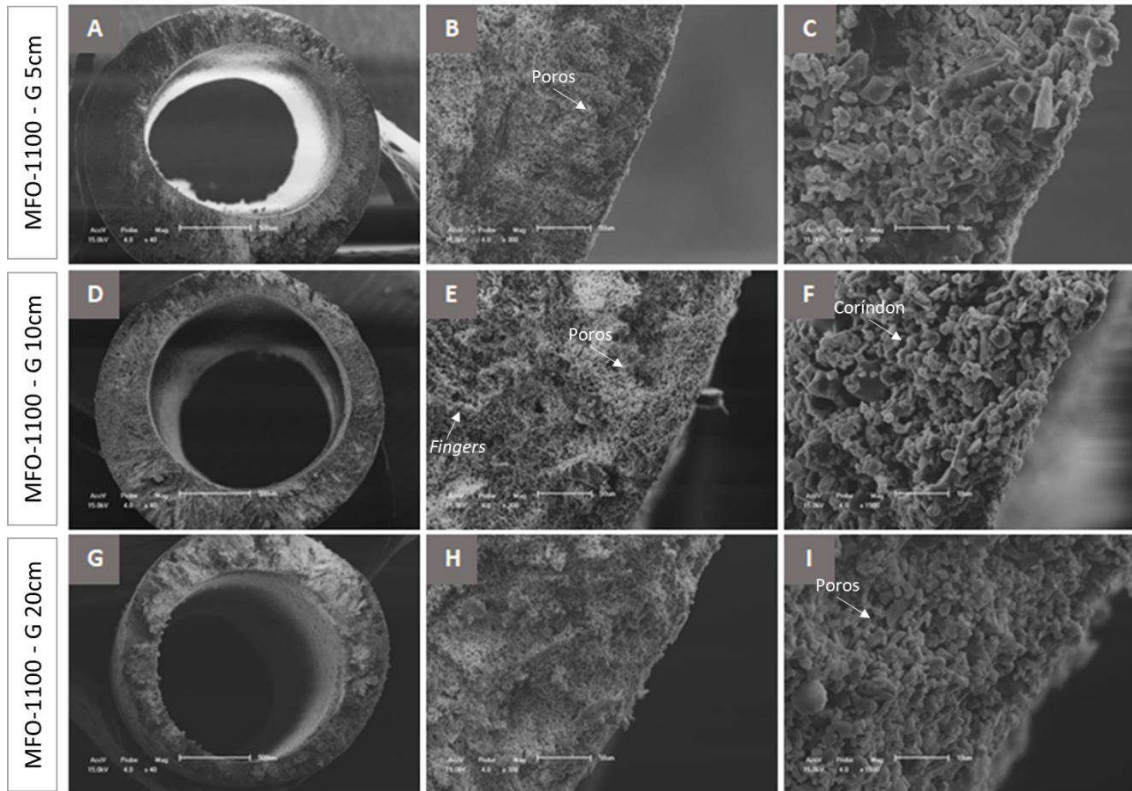


Figura 34 - Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1100°C, com *Gap* 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.

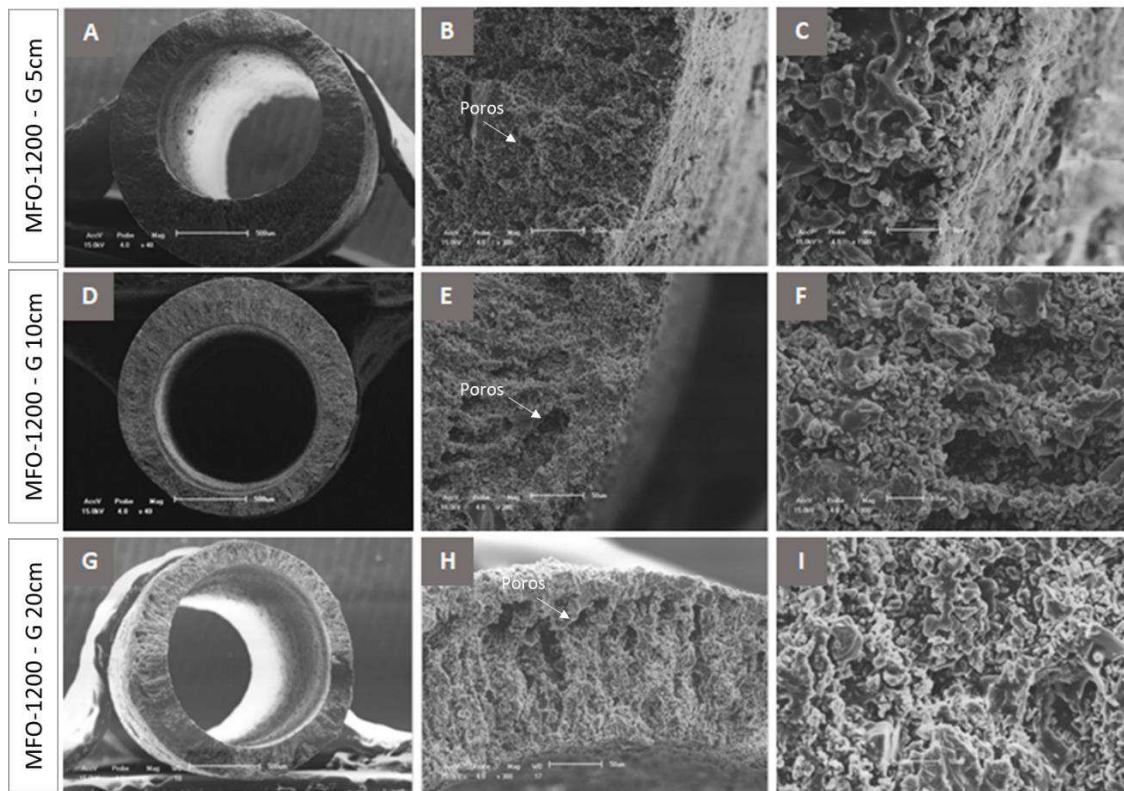


Figura 35 - Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1200°C, com *Gap* 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.

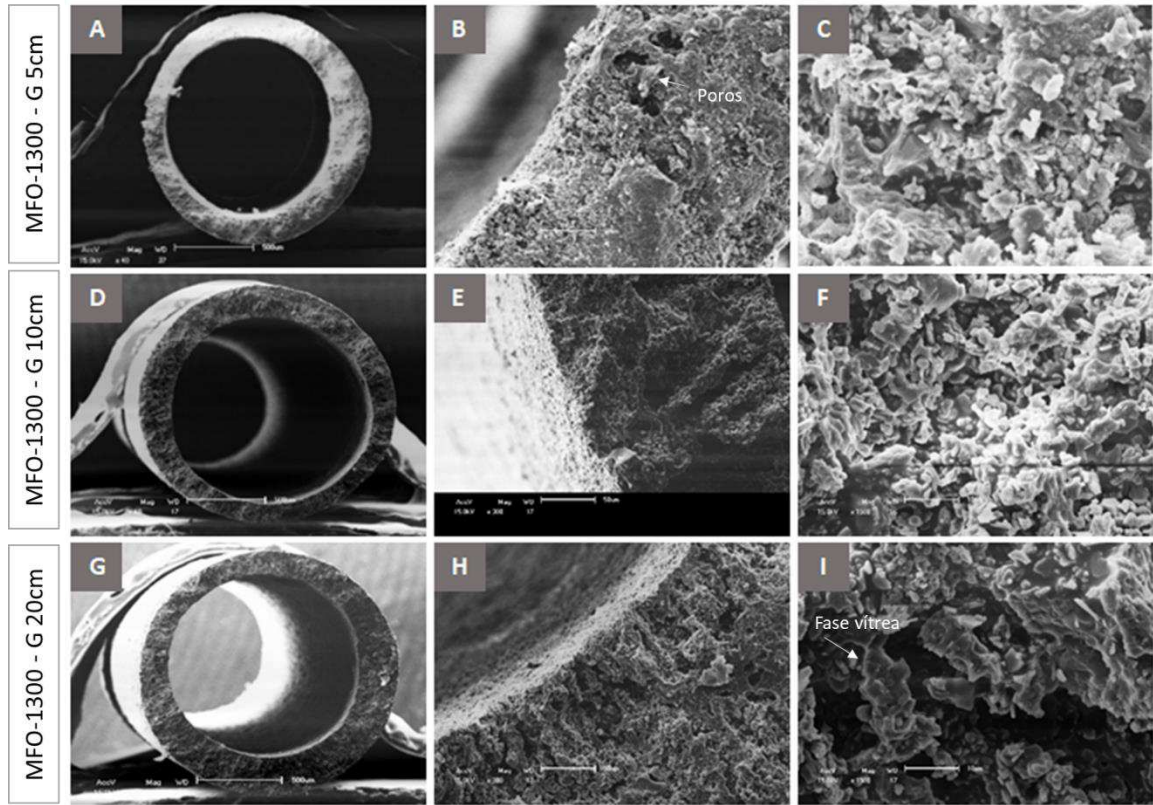


Figura 36 – Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1300°C, com *Gap* 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.

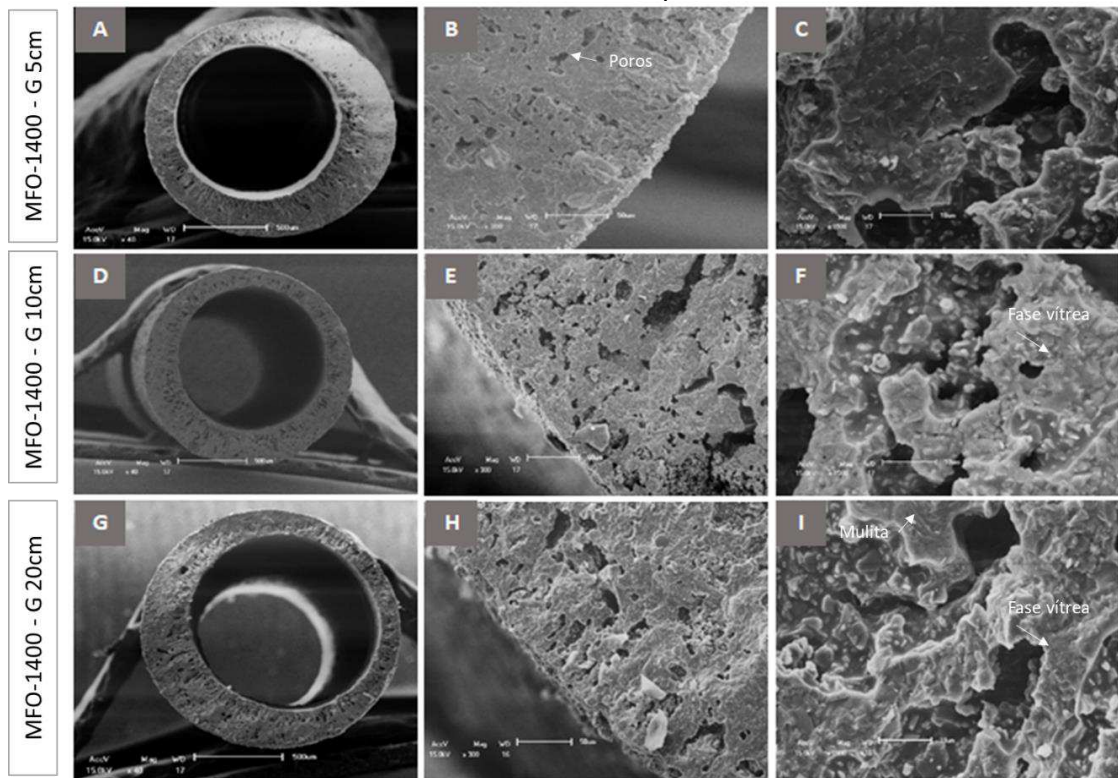


Figura 37 - Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1400°C, com *Gap* 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.

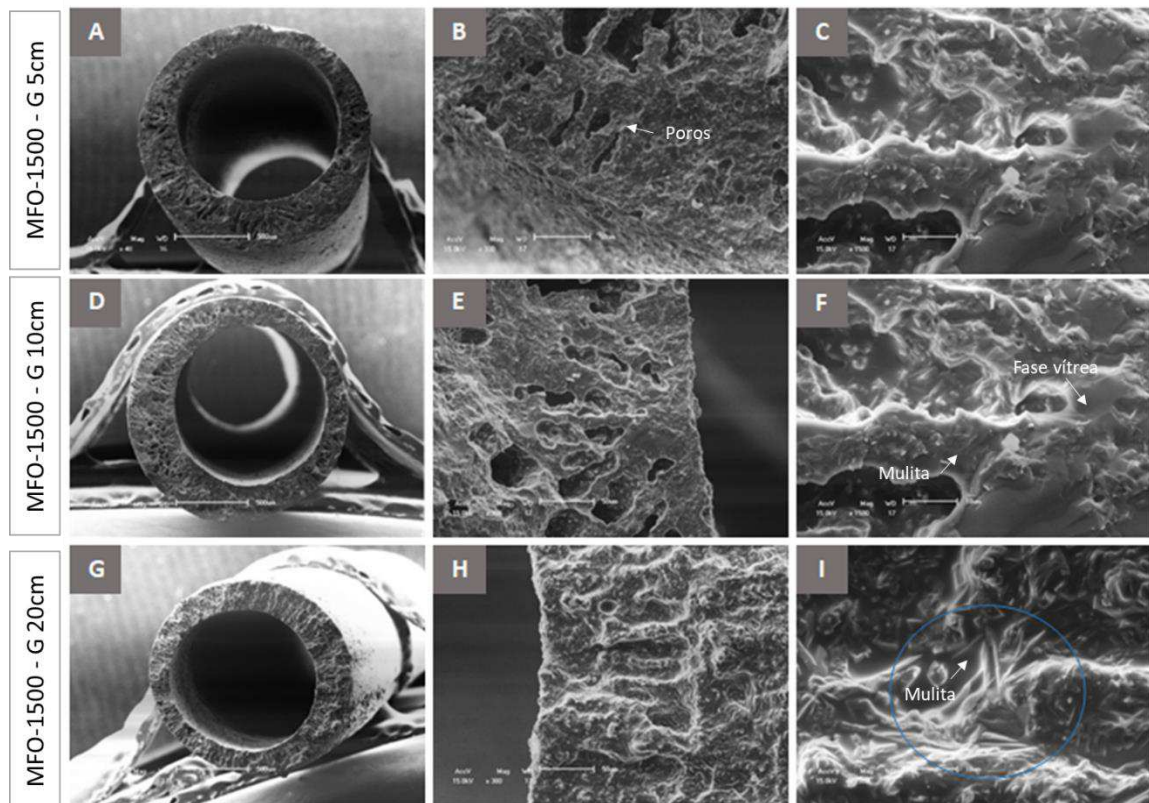


Figura 38 – Imagens de MEV das membranas de fibra oca sinterizadas a 1500°C, com Gap 5, 10 e 20cm com aumentos de 40x, 300x, 1500x, respectivamente.

As imagens de MEV permitiram avaliar a morfologia e microestrutura das membranas de fibra oca, e percebe-se que assim como nas membranas tubulares, as temperaturas de sinterização têm influência nestas características.

De maneira geral, para as fibras ocas observa-se uma estrutura assimétrica constituída por uma região semelhante a uma esponja e por vazios semelhantes a dedos (do inglês *fingers*), que é uma estrutura típica para as fibras ocas preparadas pelo método de fiação e inversão de fase. A estrutura semelhante a um dedo originou-se da superfície interna, e ocupa cerca de metade da seção transversal. Durante o processo de fiação, os vazios semelhantes a dedos foram gerados devido à troca rápida entre solvente (NMP) e não solvente (água) (Tan *et al.*, 2008; Luiten *et al.*, 2011). A estrutura de macro-vazios é resultado das instabilidades interfaciais entre a suspensão cerâmica e o coagulante durante o processo de inversão de fases. Ainda segundo Li *et al.* (2006) a formação de estruturas assimétricas, pode ser atribuída à rápida precipitação que ocorre tanto nas paredes internas quanto nas externas próximas aos coagulantes (não solventes), resultando em estruturas de “dedos”, mas

a lenta precipitação no centro da fibra dá uma estrutura do tipo “esponja”. Esse fenômeno ocorre naturalmente e pode ser atribuído a muitos mecanismos diferentes, como resultado da diferença de viscosidade, densidade ou tensão interfacial entre dois fluidos, o que desestabiliza a interface devido à aceleração na interface durante o processo de inversão de fase (Tan *et al.*, 2008; Luiten *et al.*, 2011; Kingsbury e Benjamin, 2009).

A partir das imagens de MEV das membranas MFO 1100°C e MFO 1200°C, além da estrutura esponjosa e das estruturas em forma de “dedo” localizadas na região interna da seção transversal, é perceptível a presença de grãos, possivelmente de coríndon, apresentando-se como partículas arredondadas e poros com tamanhos diferentes e formatos preferencialmente esféricos, distribuídos de maneira não uniforme.

Quando a temperatura de sinterização é aumentada para temperaturas acima de 1300°C percebe-se uma mudança na característica morfológica na parte interna das membranas, em que os aglomerados fundiram e fluíram sob forças capilares, umedecendo e revestindo a superfície da alumina ou preenchendo algumas lacunas, sendo perceptível o aumento da fase vítrea e diminuição na presença e tamanho de poros, mesmo fenômeno que foi observado para as membranas tubulares. Essa diferença na morfologia está provavelmente relacionada ao aumento da quantidade de fase vítrea formada durante a sinterização da alumina e do resíduo de quartzito. A presença dos componentes de quartzito (Fe_2O_3 e SiO_2), que não se combinaram com a alumina, tem uma forte influência sobre as propriedades de sinterabilidade da mulita nas membranas de fibra oca. Durante o processo de sinterização, essas impurezas favoreceram a ponte entre os grãos e densificação da membrana (Chen *et al.*, 2018).

A microestrutura das amostras MFO 1400°C e MFO 1500°C, Figuras 37 e 38, percebe-se a presença de mulita (agulhas) como fase primária e a presença de fase vítrea que se distribui em torno da nova mulita formada. Nestas condições ocorre a reação entre Al_2O_3 e SiO_2 aumentando a quantidade e tamanho de cristais de mulita em forma de agulha (Sahraoui *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2015). No entanto, a intensidade da sinterização de mulita foi discreta, resultando em decréscimo da porosidade, que foi causado pelo domínio da densificação sobre a mulitização (Ma *et al.*, 2019).

A mulita é formada na interface entre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e fase vítrea e o mecanismo de crescimento é controlado pela difusão de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 nessa interface (Guo et al., 2015). O excesso de SiO_2 pode aumentar a densificação da amostra, devido a formação de fase líquida durante a sinterização (Chen et al., 2015; Guo et al., 2015).

A partir das imagens de MEV das membranas MFO foi possível estimar os diâmetros médios (interno e externo) das fibras sinterizadas das membranas que estão dispostos nas Tabelas 20 e 21.

A Tabela 20 apresenta os diâmetros médios (interno e externo) das membranas de fibra oca sinterizadas a 1100°C em função do gap de extrusão.

Tabela 20 - Variação do diâmetro das membranas sintetizadas a 1100°C em função do *gap*.

GAP	Diâmetro interno (μm)	Diâmetro externo (μm)	Espessura (μm)
5 cm	1370	1824	227
10 cm	1405	1884	239,5
15 cm	1385	1873	244
20 cm	1370	1862	246
25 cm	1222	1680	229
30 cm	1350	1851	250,5

A Tabela 21 apresenta os diâmetros médios (interno e externo) das membranas de fibra oca sinterizadas a 1200°C em função do gap de extrusão.

Tabela 21 - Variação do diâmetro das membranas sintetizadas a 1200°C em função do *gap*.

GAP	Diâmetro interno (μm)	Diâmetro externo (μm)	Espessura (μm)
5 cm	1220	1802	291
10 cm	1320	1816	248
15 cm	1215	1705	245
20 cm	1213	1700	243,5
25 cm	1270	1740	235
30 cm	1210	1630	210

A partir das Tabelas 20 e 21, pode-se observar a influência da variação do *gap* nos diâmetros interno e externo das membranas. Esses valores são importantes para calcular a espessura, a área da membrana e o fluxo do permeado. De maneira geral, percebe-se que o *gap* teve leve influência no diâmetro médio externo destas membranas. Este comportamento pode estar associado ao elevado valor da viscosidade da suspensão.

É possível observar que com o aumento da distância (*gap*) os diâmetros da membrana diminuem, devido à tensão de alongamento que é exercida sobre as fibras. Além disso, a retração após a sinterização também influenciou para a redução dos diâmetros das membranas. Comportamento semelhante foi observado por Li *et al.*, (2016) e seus colaboradores para membranas de fibra oca de mulita.

4.2.2.b MEV das membranas de fibra oca após ataque químico

O ataque com o ácido fluorídrico foi realizado com o intuito de eliminar a fase vítrea, e assim promover porosidade. Foram selecionadas as membranas MFO sinterizadas nas temperaturas mais altas (1300, 1400 e 1500°C), e obtidas com *gap* de 10 cm. As Figuras 39, 40 e 41 ilustram as imagens de MEV da seção transversal das membranas de fibra após o tratamento químico (MFOA).

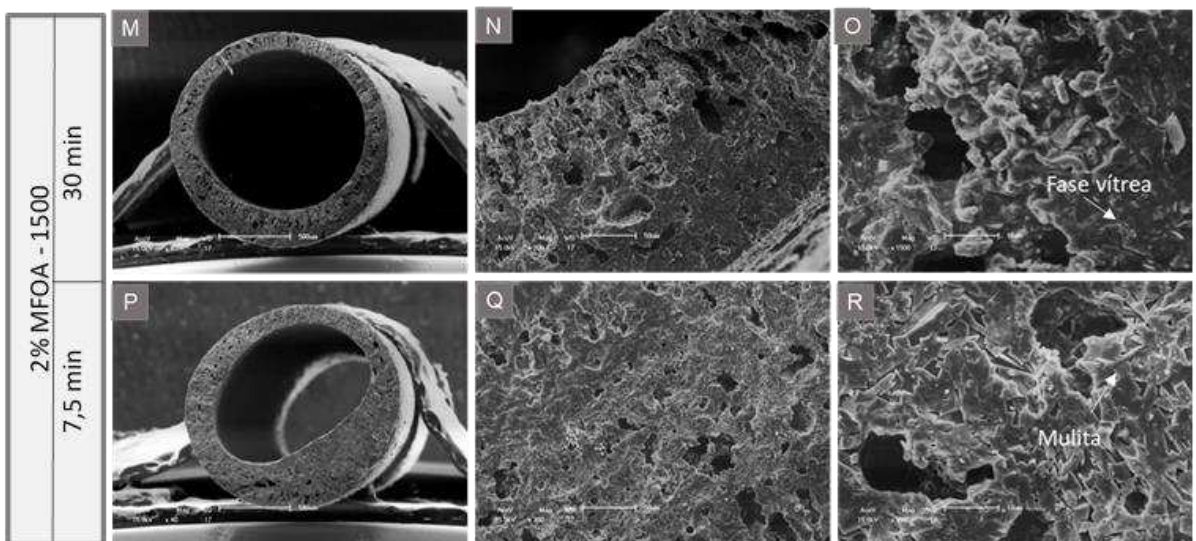
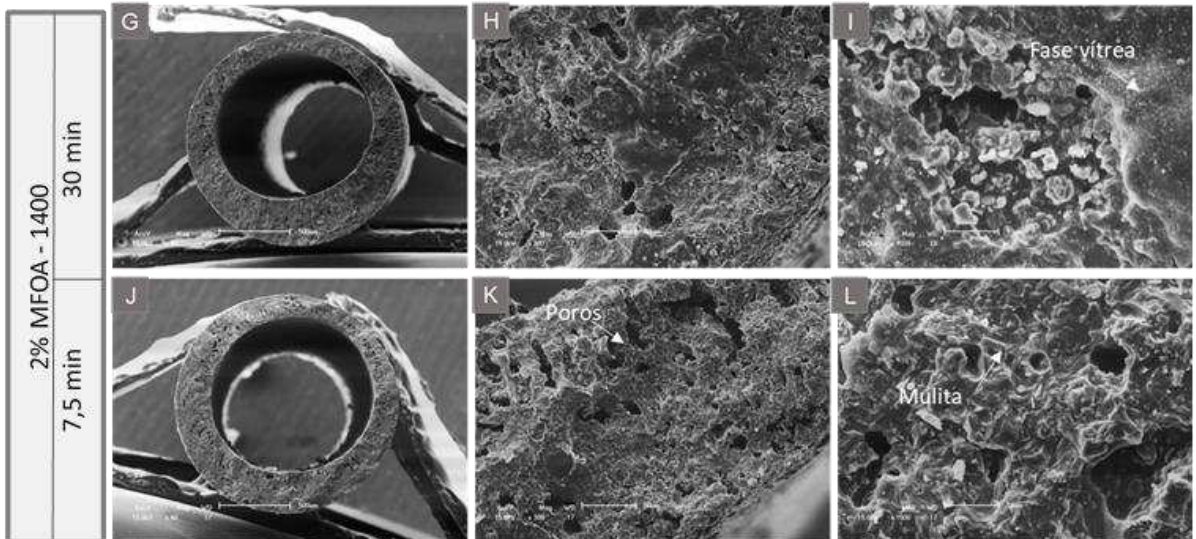
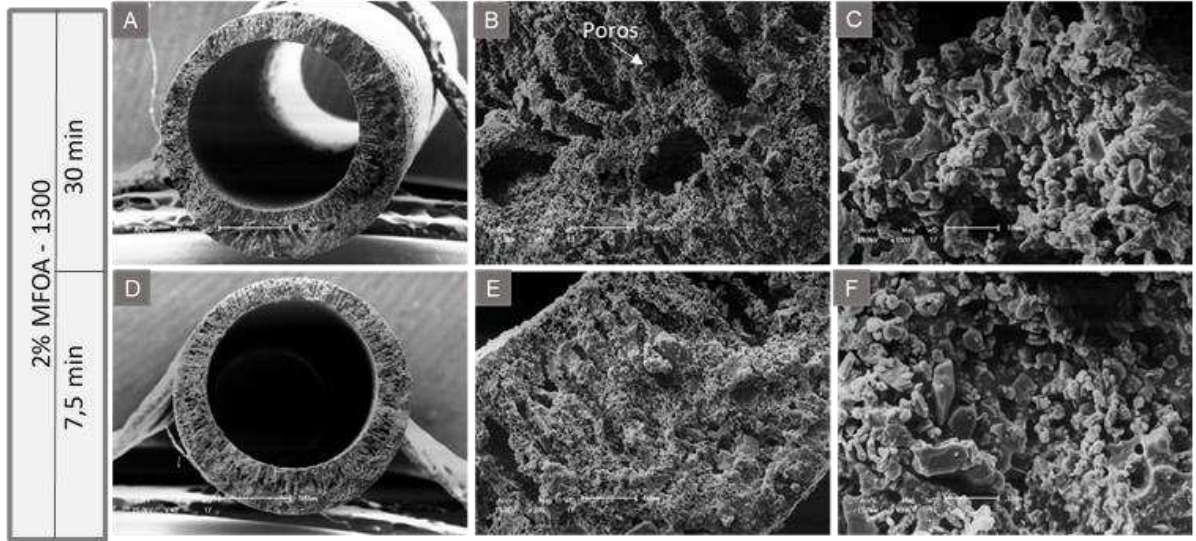


Figura 39 - Imagens de MEV das membranas 2% MFOA - 1300, 1400 e 1500°C com 7,5 e 30 minutos de exposição, em aumentos de 40x, 150x e 500x.

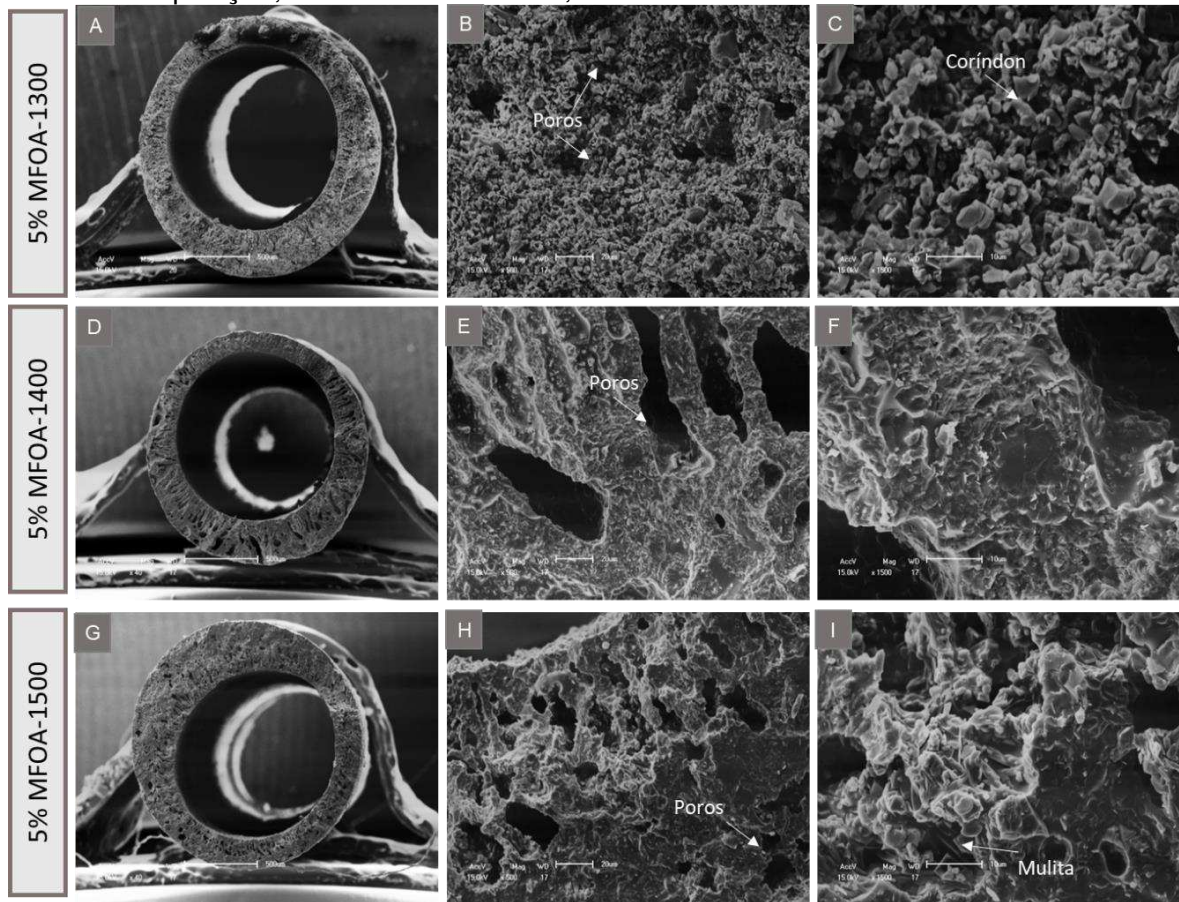


Figura 40 - Imagens de MEV das membranas 5% MFOA - 1300, 1400 e 1500°C com 15 minutos de exposição, em aumentos de 40x, 150x e 500x.

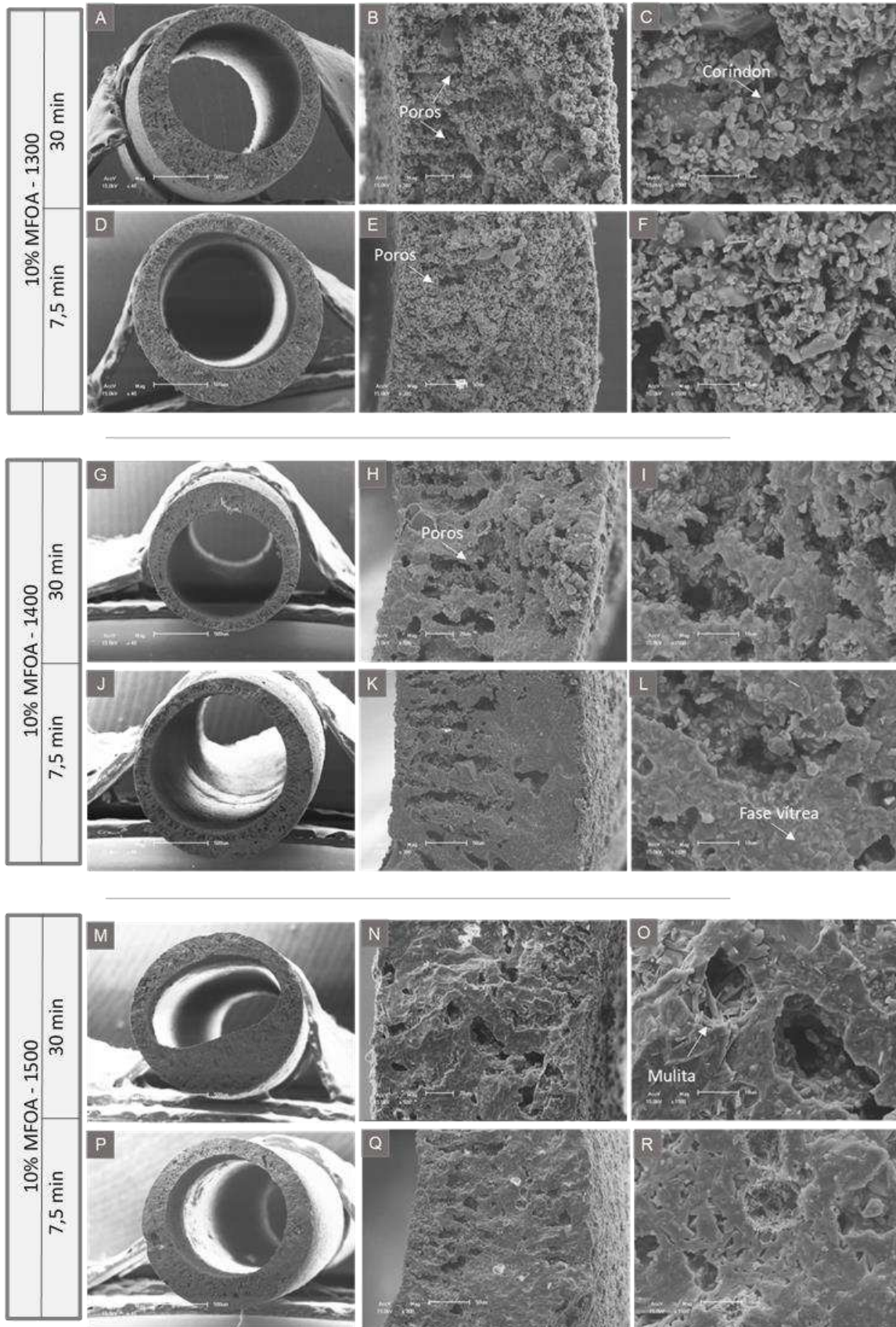


Figura 41 - Imagens de MEV das membranas 10% MFOA - 1300, 1400 e 1500°C com 7,5 e 30 minutos de exposição, em aumentos de 40x, 150x e 500x.

A partir das imagens de MEV, Figuras 39, 40 e 41, pode-se perceber que o ataque químico com o ácido fluorídrico gerou modificações visíveis na morfologia das membranas, e observa-se poros preferencialmente esféricos distribuídos no interior de todas as MFO.

Percebe-se que o aumento da concentração e do tempo de ação do ácido gera aumento da quantidade de poros. Assim como nas membranas MTA, as membranas MFOA produzidas nesta pesquisa possuem frações que são atacadas e outras que não são afetadas pelo ácido fluorídrico. As frações de coríndon (grãos arredondados) e as frações de mulita (em formato de agulha ou colunar) são as frações ácido-resistentes, ou seja, são as frações cerâmicas que sofrem pouca ou nenhuma degradação superficial na presença do ácido fluorídrico conseqüentemente, não são afetadas pelo tratamento de superfície com ácido (Della Bona, 2004; Amoroso *et al.*, 2012). O ácido atuou na dissolução exclusiva da matriz vítrea, expondo os cristais de mulita e coríndon e criando microporosidades na estrutura. A observação das agulhas de mulita é mais nítida nas membranas de fibra oca sintetizadas a 1400°C e 1500°C.

O ácido atacou, preferencialmente, a fronteira entre a matriz vítrea/cristal. Com destaque para as regiões dos *fingers*, onde os vazios ficaram mais evidentes, em todas as membranas MFOA.

O surgimento de poros foi proporcional as concentrações e ao tempo de exposição ao ataque químico. A maior concentração (10%) e o maior tempo de exposição (30 min) foram as variáveis que mais interferiram na morfologia. As membranas MFOA-1300 foram as mais sensíveis ao ataque químico, e como resposta a essa afirmativa percebe-se o aumento na concentração de poros por entre esta membrana, especialmente na maior concentração e maior tempo de exposição (10% e 30 minutos).

No entanto, a variável de tempo de ataque químico (7,5 e 30 minutos), visualmente, não gerou modificações tão abruptas na morfologia das membranas MTA quanto nas MFOA. Possivelmente esse fato deve-se a espessura das fibras ocas que são mais finas que as tubulares e, com isso durante o banho o ácido consegue penetrar por toda a parede das fibras ocas, o que deve requerer um tempo maior para atingir toda a espessura das membranas tubulares.

A irrelevância do tempo é mais nítida na maior concentração (10%) do ácido, possivelmente, o tempo de 7,5 minutos seja suficiente para o ataque da cerâmica e produzir uma interação completa com a MFOA, conseguindo destruir a quantidade de fase líquida possível para esta concentração.

4.3.3 Porosidade aparente

4.3.3.a Porosidade aparente das membranas fibra oca

A Figura 42 ilustra o gráfico da porosidade aparente obtida para as membranas de fibra oca sinterizadas de 1100 °C a 1500°C, respectivamente, com Gap de 5, 10, e 20cm.

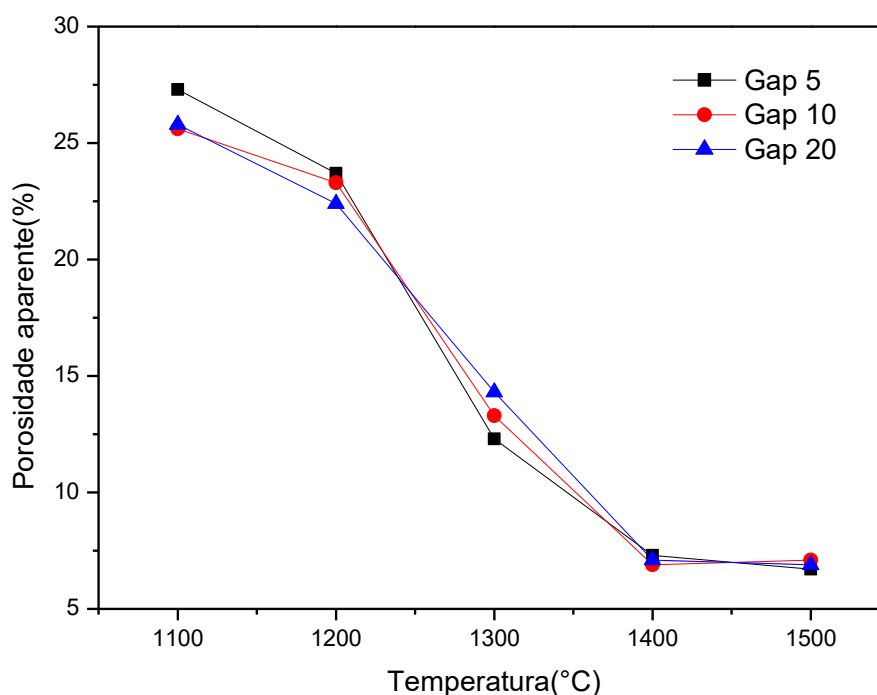


Figura 42 - Porosidade aparente das membranas de fibra oca com *gap* de 5, 10 e 20 cm na diferentes temperaturas de sinterização.

A Tabela 22 apresenta os valores da porosidade aparente obtida para as membranas de fibra oca sinterizadas de 1100 °C a 1500°C, respectivamente, com Gap de 5, 10 e 20cm.

Tabela 22 - Porosidade aparente das membranas de fibra oca com *gap* de 5, 10 e 20 cm.

Amostra	Gap 5	Gap 10	Gap 20
MFO -1100°C	27,3 ± 0,4	25,6 ± 0,3	25,8 ± 0,5
MFO -1200°C	23,7 ± 0,3	23,3 ± 0,6	22,4 ± 0,3
MFO -1300°C	12,3 ± 0,4	13,3 ± 0,2	14,3 ± 0,2
MFO -1400°C	7,3 ± 0,2	6,9 ± 0,1	7,1 ± 0,3
MFO -1500°C	6,7 ± 0,5	7,1 ± 0,1	6,9 ± 0,4

MFO - Membrana de fibra oca

A partir da Tabela 22, pode-se observar que a porosidade aberta diminui com o aumento da temperatura, assim como foi percebido nas membranas tubulares. Corroborando com as discussões morfológicas das membranas MFO, Figuras 34 a 38.

Os decréscimos na porosidade foram menores entre 1100 e 1200 °C, por causa da baixa intensidade de sinterização, passando de ~27,3% para ~23,7%, considerando o *gap* 5cm. Vale destacar a queda brusca na porosidade das membranas de MT1200°C para MT1300°C, passando de ~23,7% para ~12,3%, respectivamente. Na maior temperatura de sinterização MT 1500°C observa-se o menor valor de porosidade aparente (~6,7%). Essa redução foi controlada principalmente por dois fatores, tendo em vista os estudos anteriores: (i) processo de densificação, causando encolhimento por sinterização induzida pela fase vítrea e (ii) reação de multização, resultando em expansão de volume. Portanto, a diminuição significativa da porosidade com o aumento da temperatura deveu-se ao domínio da densificação sobre o processo de multização (Dong *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2019).

Em relação aos *gaps* 5, 10 e 20, a literatura reporta que de forma geral, quanto menor a distância da extrusora ao banho de precipitação, maior a porosidade obtida. Segundo Li *et al.*, (2016) o aumento do *gap* pode favorecer uma maior orientação e maior empacotamento molecular, explicando, assim, a redução da porosidade. No entanto, na nossa pesquisa para as membranas com as temperaturas de 1200, 1300, 1400 e 1500°C os valores de porosidade aparente foram praticamente constantes, levando-se em consideração o desvio padrão, mesmo com *gaps* diferentes, esse efeito pode estar associado a viscosidade da dispersão.

Ao compararmos os valores de porosidade das membranas MT com MFO, podemos observar que apesar do efeito da redução de porosidade durante a sinterização, as membranas MFO conseguem apresentar porosidade maior que as MT, em todas as temperaturas. Esse efeito pode estar relacionado com o processo de fiação e inversão de fase sendo essencial na promoção de maior quantidade de poros. Essa comparação fica mais evidente ao observamos os valores de porosidade aparente das membranas na temperatura mais alta, MT-1500 apresentava porosidade de ~2,51%, já MFO-1500 apresentam ~6,7%.

Os suportes cerâmicos devem ter uma alta taxa de porosidade (porcentagem de volume poroso ao volume total), no entanto o tamanho dos poros deve ser menor que as espécies a ser separada, ou seja, manter uma distribuição estreita de tamanho contribui para uma maior seletividade. Tudo isso, mantendo a resistência mecânica, para garantir um alto desempenho para separação de produto químico (Ghouil *et al.*,2015).

4.3.3.b Porosidade aparente das membranas fibra oca após ataque químico

As membranas de fibra oca após ataque químico (MFOA) foram submetidas ao ensaio de porosidade aparente pelo princípio de Arquimedes e seus resultados estão na Tabela 23.

Tabela 23 - Porosidade aparente das membranas MFOA.

Amostra	P.A. (%) 1300°C	P.A. (%) 1400°C	P.A. (%) 1500°C
2% MFOA - 7,5 min	40,25 ± 1,16	31,25 ± 2,89	29,68 ± 1,68
2% MFOA - 30 min	43,05 ± 2,78	33,25 ± 1,75	28,85 ± 2,49
5% MFOA- 15 min	45,35 ± 1,36	39,68 ± 2,52	35,77 ± 0,98
10% MFOA - 7,5 min	57,13 ± 3,64	47,67 ± 2,20	40,43 ± 1,62
10% MFOA - 30 min	58,25 ± 1,41	53,71 ± 1,36	42,68 ± 3,85

P.A. – Porosidade Aparente.

A partir dos dados da porosidade aparente das membranas fibra oca submetidas a ataque químico (MFOA), Tabela 23, percebe-se que assim como para

as membranas MFO a correlação relação negativa entre a porosidade e a temperatura de sinterização permanece. Assim como para as membranas MTA, os resultados revelam uma correlação proporcional entre a porosidade aberta, a concentração e o tempo de exposição ao ácido. Esse fenômeno ocorre devido a ação do ácido, que atuou na dissolução exclusiva da matriz vítrea, expondo os cristais de mulita e coríndon e criando microporosidades na estrutura (Brentel *et al.*, 2007), especialmente na fronteira entre a matriz de vidro/cristal, com destaque para as estruturas de dedo, como ilustra a Figura 40.

Quanto maior a concentração e maior o tempo de exposição menor maior a porosidade das membranas. Assim, as membranas que apresentaram maior porosidade aparente foram as 10% MFOA1300°C - 30min com ~58,25%. E, as membranas que apresentaram menor valor de porosidade foram 2% MFOA 1500°C - 7,5min com ~29,68%, devido as condições do ataque ácido ter sido mais branda e por esta membrana ter maior fração de cerâmicas ácido-resistentes (cristais de coríndon e mulita), corroborando com as considerações morfológicas.

Comparando as membranas MTA com as MFOA, houve um aumento da porosidade com a mudança do processo de preparação, como exemplo as membranas 10% MTA1300°C - 30min com porosidade de ~17,58% e as 10% MFOA1300°C - 30min com ~58,25%. O aumento da porosidade aparente nas membranas de fibra oca com ataque ácido comparado com as membranas tubulares deve-se a dois motivos: (I) devido ao processamento de inversão de fase que promove porosidade; (II) devido a área das paredes das fibras ocas serem menores que as das membranas tubulares, conseguindo com isso um ataque mais eficiente e mais profundo no mesmo tempo usado para as MT.

4.3.4 Resistência à flexão

4.3.4.a Resistência à flexão das membranas fibra oca

As membranas de fibra oca (MFO) foram submetidas ao ensaio de resistência a flexão de três pontos e seus resultados estão na Figura 43.

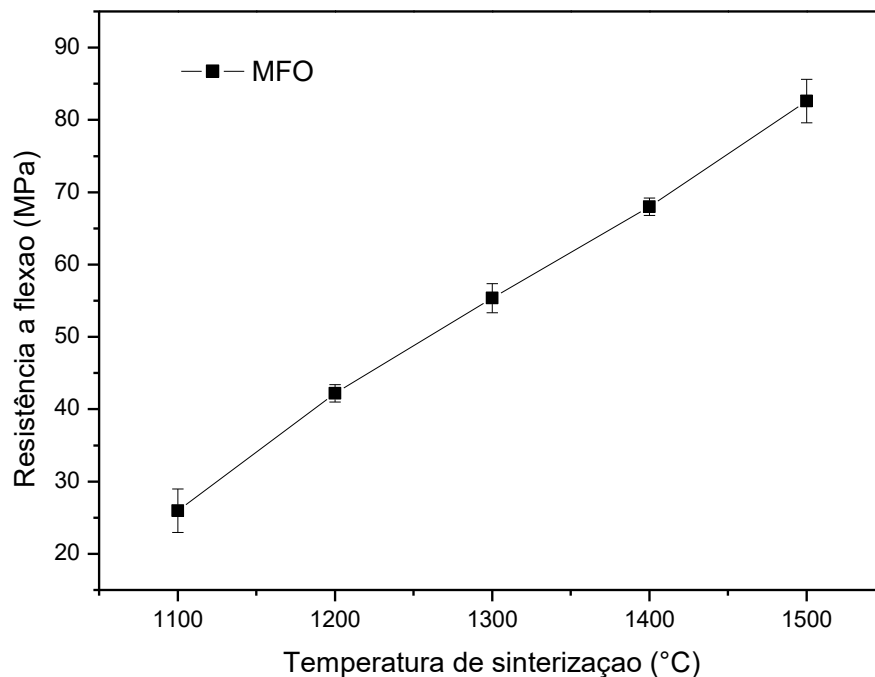


Figura 43 - Resistência à flexão versus a temperatura de sinterização das membranas MFO.

O resultado da resistência à flexão das membranas MFO de acordo com a variação da temperatura de sinterização, Figura 43, revela que a resistência à flexão aumenta com o aumento da temperatura de sinterização.

Os valores estão na faixa de 25 a 82 MPa. A resistência à flexão das fibras ocas MFO 1100°C é comparável aquelas de base mineral, membranas cerâmicas que são geralmente inferiores a 30MPa. Os dados mostram que a resistência à flexão está intimamente relacionada à densificação que, por sua vez, está relacionada à temperatura de sinterização e à composição da amostra (Sahraoui *et al.*, 2016; Aziz *et al.*, 2019). O aumento da temperatura provocou um aumento da densificação e, conseqüentemente, um aprimoramento da propriedade mecânica, que corrobora com a diminuição da porosidade aberta, conforme a Tabela 24.

A resistência à flexão melhora drasticamente quando a temperatura de sinterização aumenta acima de 1300 °C, duas razões podem ser responsáveis pelo aumento na resistência à flexão do suporte (i) a porosidade aberta que foi menor na amostra do que nas temperaturas menores, (ii) maior quantidade de fase de vítrea viscosa na amostra que pode atenuar rachaduras e aumentar a resistência.

A resistência mais alta foi conseguida nas membranas MFO-1500 com valor de ~83 MPa, pode ser atribuída a presença majoritária dos cristais de mulita se apresentando de maneira mais intensa, e a presença de fase vítrea deixando a membrana com cristais densos e interligados.

A redução no valor da resistência das membranas MFO ao comparar com os valores das tubulares MT, deve-se a presença das estruturas de dedo nas MFO que gera canais vazios maiores e reduz a resistência transmembranar (Chen *et al.*,2018), a estrutura de esponja densa das MT proporcionava melhor resistência mecânica.

Uma membrana de fibra oca com maior resistência mecânica possui melhor capacidade de auto-suporte e pode ser alcançado um melhor desempenho de retrolavagem. Chen *et al.*, (2018), desenvolveu pesquisas com membranas de fibra oca de alumina e notou que a resistência mecânica pode chegar a 191 MPa para sinterização temperatura de 1500 ° C.

4.3.4.b Resistência à flexão das membranas fibra oca após ataque químico

As membranas de fibra oca após ataque químico (MFOA) foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão de três pontos e os resultados estão na Figura 44.

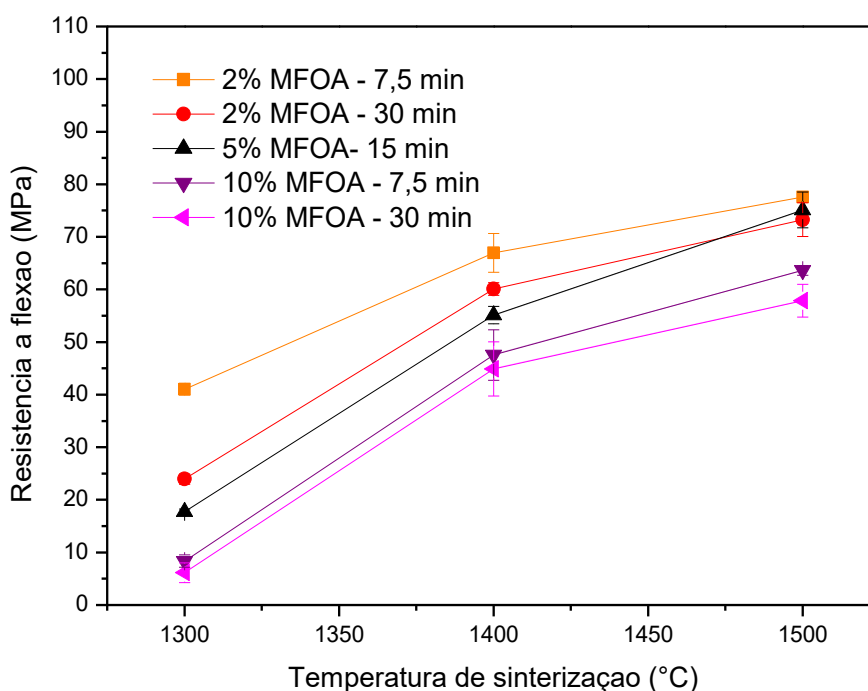


Figura 44 - Resistência à flexão versus a temperatura de sinterização das membranas MFOA.

O aumento da concentração do ácido e do tempo de exposição reduziu a resistência à flexão em todas as membranas estudadas, isso deve-se ao aumento da quantidade de poros. A porosidade aberta dos suportes aumentou com o aumento da concentração de ácido fluorídrico, e conseqüentemente pode reduzir a resistência à flexão.

Em uma análise conjunta em termos de ataque ácido, porosidade e resistência mecânica. Verifica-se que para amostra 2%MFOA - 7,5min -1300°C a porosidade foi de 40% assim como para a amostra 10%MFOA - 30min - 1500°C (também 40%), no entanto, a amostra 10%MFOA - 30min - 1500°C apresentou maior resistência à flexão de ~55 Mpa, do que para a amostra 2%MFOA -7,5min -1300°C que obteve ~40Mpa. Esse comportamento se deve às agulhas entrelaçadas de mulita que permitiram fortalecer a matriz cerâmica quando da sinterização a 1500°C. Esses resultados mostram que além da porosidade relativamente alta as membranas sinterizadas à 1500°C e atacadas com ácido apresentam alta resistência mecânica, podendo ser aplicadas em pressões elevadas.

O menor percentual de fase cristalina atribui às cerâmicas atacadas por ácido reduzida resistência à fratura (Della Bona, 2004; Amoroso et al., 2012). As membranas 10% MFOA 1300 – 30 min, apresentaram a maior redução, ao verificar essa alteração estrutural, é possível afirmar que se o tempo de ataque ácido for excedido, pode ocorrer forte e profunda degradação da cerâmica, enfraquecendo a sua estrutura (Brentel et al., 2007; Zogheib et al., 2011).

4.3.5 Análise de fluxo com água destilada

A Figura 45, ilustra as medidas de fluxo de água destilada permeado pelas membranas de fibra oca (*gap* 10cm), MFO sinterizadas em 1100°C, 1200°C, 1300°C e 1400°C, com pressão de 1,0 Bar.

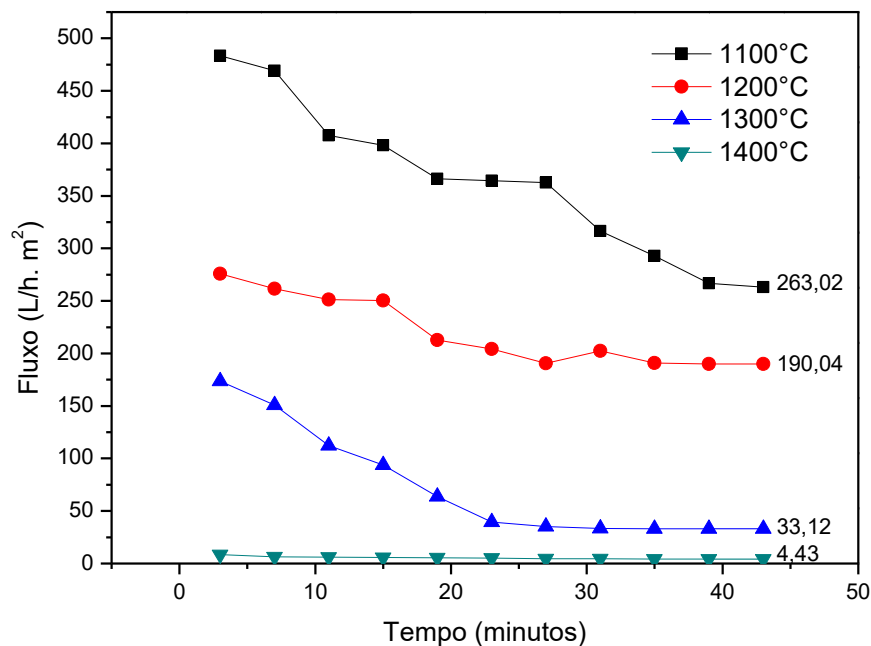


Figura 45 - Medidas de fluxo de água permeado pelas membranas de fibra oca MFO.

As medidas de fluxos permeado com água destilada pelas membranas de fibra oca, Figura 45, diminuíram bruscamente nos primeiros 10 minutos e depois lentamente ao longo do tempo até atingir um valor constante a partir de aproximadamente 25 minutos de operação. Resultados semelhantes também foram observados em estudos realizados por Bikaï *et al.* (2015) e Tai *et al.*, (2019), que indicam que a rápida diminuição do fluxo no início do teste foi causada pela hidratação da superfície da membrana e reorientação das moléculas de água após sua adsorção na superfície da membrana. A diminuição mais lenta e progressiva subsequente do fluxo deve-se a hidratação dos poros da membrana. Segundo Tai *et al.* (2019) uma monocamada de moléculas de água se forma gradualmente nos poros da membrana após algum tempo devido à adsorção e subsequente condensação moléculas de água dentro dos poros, e isso consequentemente estabilizou o fluxo de água através da membrana.

A relação entre o aumento da temperatura de sinterização e a redução de poros é mantido como fator de maior interferência no fluxo. De acordo Nikkola *et al.* (2014), é a partir das diferenças de morfologia na seção transversal que surge a seletividade

da membrana. Algumas vezes, os poros aparecem internamente interconectados, podendo ser atribuídos à presença de um maior volume de gases aprisionados na solução, e a saída do polímero após a queima, ou pelas reações que ocorrem durante a sinterização de uma massa cerâmica (Leite et al., 2009).

As membranas sinterizadas a 1100°C apresentaram maior valor de fluxo estável de 263,02 L/h.m², que pode estar associado ao maior valor de porosidade aparente, Tabela 24. Com o aumento da temperatura de sinterização houve a diminuição da porosidade e assim diminuição do fluxo de água destilada permeado por estas membranas, de maneira tal que, as membranas sinterizadas a 1400°C apresentaram menor valor de fluxo de 4,43 L/h.m² quando comparado com as demais membranas.

Uma observação cuidadosa revela que o fluxo da membrana MFO-1100°C se tornou estável em 30 minutos, enquanto a membrana MFO -1400 estabilizou-se em 20 minutos. Essa diferença pode ser atribuída ao tamanho de poros que deve ser menor na membrana MFO-1400. De acordo com Tai *et al.* (2019) os poros pequenos podem ser preenchidos com água de maneira mais fácil e mais rápida e, com isso, pode tornar o fluxo de água estável mais rápido.

Os resultados das medidas de fluxo para as membranas MFO -1500°C sobre as pressões 0,5 e 1,0 bar foram suprimidos devidos aos valores baixos de fluxo permeado, justificada pela baixa porosidade.

Comparando-se o fluxo permeado nas membranas de fibra oca com as tubulares, observa-se que o fluxo nas membranas de fibra oca foi maior, esse efeito pode ser associado a dois fatores: (i) a espessura das membranas considerando a equação de Hagen-Poiseuille (6), pois a espessura das paredes das membranas de fibra oca (~0,2 mm) é muito menor do que a das MT (~1,3 mm); (ii) a maior quantidade de poros presentes nas fibras devido ao processo de extrusão e inversão de fase que favoreceu o aparecimento de mais poros. Quanto mais porosa, menor será a resistência ao fluxo que passa através da membrana (Nandi *et al.*,2008).

Considerando-se a Equação 6 de fluxo de Hagen-Poiseuille:

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8 n \tau \Delta x} \quad (6)$$

Onde: J é o fluxo, r é o raio, ΔP é diferença de pressão transmembrana, τ é a tortuosidade e Δx é a espessura da membrana. O fluxo apresenta-se inversamente proporcional a espessura das membranas, com isso pode-se fazer uma aproximação com esta relação, justificando que as membranas de fibra oca com menor espessura apresentaram fluxo estável maior que as membranas tubulares.

4.3.6 Aplicação das membranas

4.3.6.a Análise da separação óleo-água das membranas fibra oca

A Figura 46 ilustra as curvas correspondentes aos fluxos permeados pelas membranas MFO para separação óleo-água.

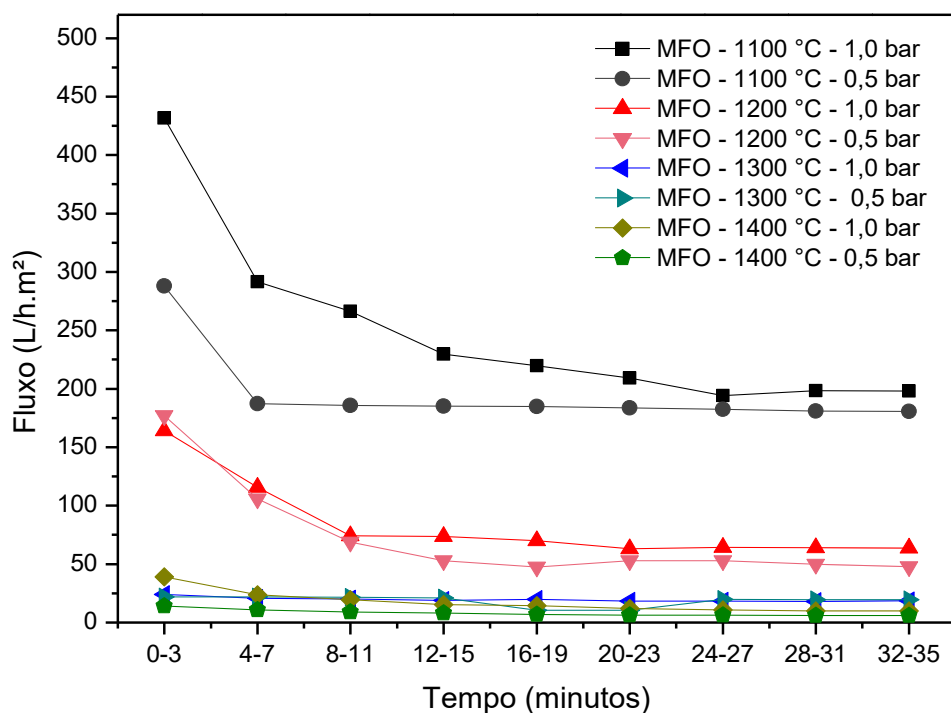


Figura 46 – Fluxo permeado pelas membranas MFO na separação óleo-água em emulsão, com concentração de 600ppm, realizado em temperatura ambiente e pressões de 0,5 e 1,0 Bar.

De uma maneira geral, as curvas apresentam um comportamento decrescente do fluxo permeado com uma diminuição mais brusca nos primeiros 15 minutos de ensaio. Após 25 minutos o fluxo permeado tende a se estabilizar.

Provavelmente, as gotículas de óleo ficam aderidas na superfície da membrana e/ou nas paredes dos poros maiores do que as gotículas devido às interações físico-químicas com o material que foi utilizado na obtenção da camada filtrante da membrana. A adsorção do óleo no interior dos poros maiores acarreta na queda do fluxo. A maior contribuição a diminuição do fluxo pode ser atribuída à polarização da concentração do óleo e do equilíbrio dinâmico (Ju *et al.*, 2015).

O valor tomado como referência para os fluxos permeados da emulsão pelas membranas MFO após atingir sua estabilidade encontra-se no Tabela 24, com destaque para o maior fluxo que foi 198,19 L/h.m² (1,0 Bar) nas membranas MFO - 1100 e para o menor fluxo que foi de 6,11 L/h.m² (0,5 Bar) nas membranas MFO - 1500. A redução do fluxo também deve estar associada as transições da morfologia das membranas que ocorrem em função da temperatura de sinterização, interferindo na porosidade e conseqüentemente no fluxo.

Tabela 24 – Fluxo estável das membranas MFO para a separação óleo-água.

Membranas MFO	Fluxo estável (óleo-água)
MFO - 1100 °C – 1,0 Bar	198,1953
MFO - 1100 °C – 0,5 Bar	180,6567
MFO - 1200 °C – 1,0 Bar	63,6668
MFO - 1200 °C – 0,5 Bar	47,6668
MFO - 1300 °C – 1,0 Bar	18,6811
MFO - 1300 °C – 0,5 Bar	19,46884
MFO - 1400 °C – 1,0 Bar	9,86219
MFO - 1400 °C – 0,5 Bar	6,11351

Foi realizado o cálculo do coeficiente de rejeição e o resultado das membranas MFO na separação óleo-água está representado na Tabela 25.

Tabela 25 – Rejeição das membranas MFO para a separação óleo-água.

Membranas MFO	Rejeição (óleo-água)
MFO - 1100 °C – 1,0 Bar	53,72%
MFO - 1100 °C – 0,5 Bar	50,23%
MFO - 1200 °C – 1,0 Bar	64,67%
MFO - 1200 °C – 0,5 Bar	77,13%
MFO - 1300 °C – 1,0 Bar	88,31%
MFO - 1300 °C – 0,5 Bar	89,54%
MFO - 1400 °C – 1,0 Bar	96,31%
MFO - 1400 °C – 0,5 Bar	97,68%

Fazendo uma relação entre o fluxo e o rendimento, podemos observar que as membranas MFO-1100°C e MFO-1200°C apresentam fluxos permeados maiores quando em comparação com as MFO-1300°C, Tabelas 24. Mas também apresentam uma queda brusca nos primeiros minutos, se associarmos este comportamento com os valores de rendimento, Tabela 25, podemos inferir que as membranas MFO-1100°C e MFO-1200°C apresentam, possivelmente, poros maiores do que as gotículas de óleo da emulsão o que levou a penetrarem nos poros provocando um rápido entupimento e levando a um baixo rendimento. Para as membranas sinterizadas em temperaturas mais elevadas 1300 e 1400°C, verifica-se que os fluxos são bem inferiores, no entanto a queda de fluxo é bem mais suave e quando associado ao rendimento elevado, principalmente para MFO-1400°C indica que o tamanho dos poros são inferiores aos das gotículas de óleo, de modo que impede que ocorra penetração nos poros e que fiquem retidas na superfície da membrana.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 25, percebe-se que as membranas produzidas MFO-1300 e MFO-1400 são bastante eficientes no tratamento de efluente proveniente da indústria de petróleo, atingindo uma redução na concentração de óleo acima de 80 % em média. Dentre estas, a membrana que mais se destacou em termos de seletividade foi a MFO - 1400 °C (0,5 Bar) atingindo rendimento de 97,68% na separação óleo-água. Conforme resolução do CONAMA

(2006) o valor médio mensal deve ser de 20 ppm para teor de óleo e graxas na água produzida a ser descartada no mar.

As membranas que apresentaram a maior eficiência (MFO-1300 e MFO-1400) apresentaram menor desempenho de fluxo devido a menor porosidade da membrana e possivelmente menor tamanho de poro. Apesar do menor desempenho do fluxo de permeado, a eficiência de separação de óleo das membranas é significativamente maior. De acordo com Tai et al. (2019), a eficiência da rejeição de óleo é controlada principalmente pelo tamanho dos poros da membrana.

Além da maior porosidade nas membranas MFO-1100 e MFO-1200, uma outra justificativa para o baixo rendimento está associada com o alto fluxo. Sob estas condições, as gotículas podem deformar e passar através dos poros da membrana impedindo que a membrana opere com 100% de rejeição (Vasanth *et al.*, 2013).

Várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com membranas cerâmicas para finalidade de separação água e óleo, e os resultados demonstram praticamente a mesma eficiência na rejeição de óleo, porém com fluxos diferentes.

Yu *et al.* (2020) desenvolveram membranas cerâmicas de baixo custo em formato de microplaca, com espessura abaixo de 0,5 mm, a partir de Al_2O_3 /polissulfona pela técnica de inversão de fase / sinterização. As microplacas cerâmicas mais finas (<0,5 mm) foram promissoras para separação de emulsões óleo em água apresentando excelente eficiência de separação > 99% e permeabilidade de $\sim 3.000 \text{ L} / (\text{m}^2 \text{ h bar})$, que é 2 ordens de magnitude maior do que a maioria das membranas de microfiltração disponíveis comercialmente e capazes de desempenho de separação semelhantes. Deve-se observar no entanto que os autores usaram o processo de fluxo cruzado, contribuindo para inicialmente para um elevado fluxo permeado, mas que é reduzido em curto tempo, devido ao acúmulo de óleo na superfície da membrana, levando a um rápido entupimento.

Tai *et al.* (2019), desenvolveram membranas de fibra oca de baixo custo em cerâmica a partir de cinzas de óleo de palma (POFA), e foi obtido um bom desempenho na separação óleo/água para membranas fabricadas com POFA pré-tratado com rejeição de óleo de 88,9% e fluxo de água pura (PWF) de $28,4 \text{ L/h.m}^2$. Os valores obtidos na pesquisa de Tai *et al.*, (2019) são semelhantes a esta pesquisa, especialmente nas membranas MFO - 1300 °C – 1,0 Bar.

4.3.6.b - 1 Análise da separação óleo-água das membranas fibra oca após ataque químico

A Figura 47 ilustra as curvas correspondentes aos fluxos permeados pelas membranas MFOA na separação óleo-água.

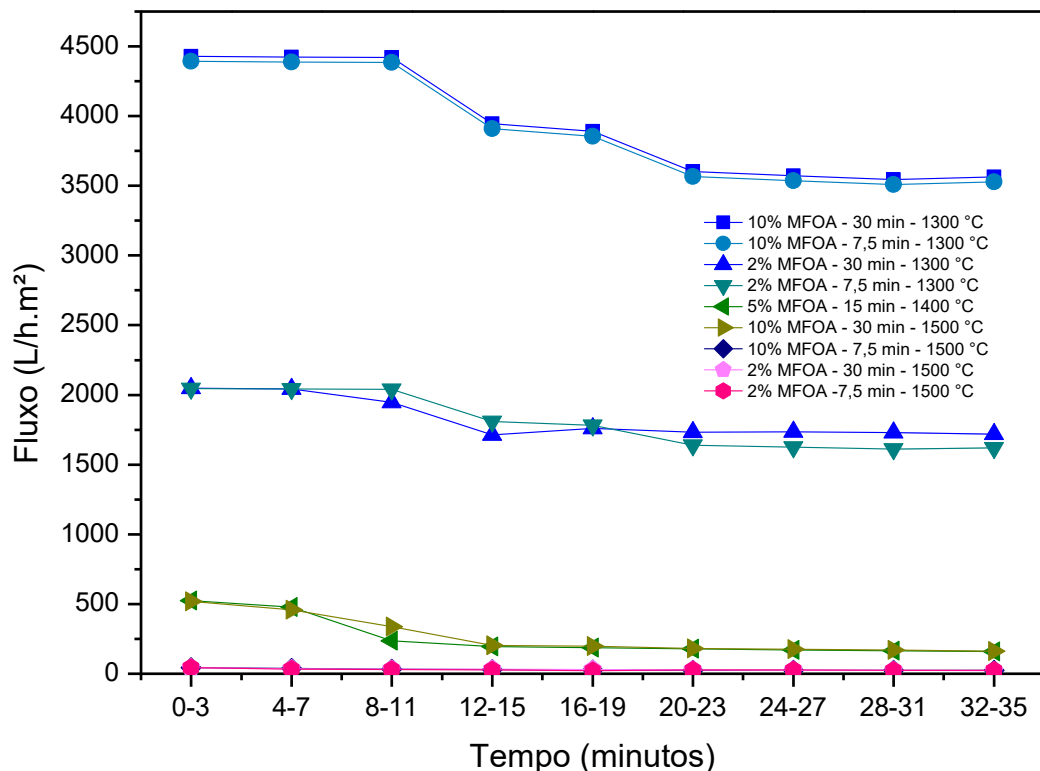


Figura 47 - Fluxo permeado pelas membranas MFOA na separação óleo-água em emulsão, com concentração de 600ppm, realizado em temperatura ambiente e pressão de 1,0 Bar.

As medidas de fluxos permeados com óleo-água pelas membranas MFOA, Figura 47, assim como nas membranas MFO, diminuíram ao longo do tempo até atingir um valor constante a partir de aproximadamente 23 minutos de operação.

A Tabela 26 apresenta os valores do fluxo permeado estável com óleo-água pelas membranas MFOA.

Tabela 26 – Valores do fluxo permeado estável com óleo-água pelas membranas MFOA.

Membranas MFOA	Fluxo estável (óleo-água)
10% MFOA - 30 min - 1300 °C	3563,25
10% MFOA - 7,5 min - 1300 °C	3527,04
2% MFOA - 30 min - 1300 °C	1717,86
2% MFOA - 7,5 min - 1300 °C	1620,71
5% MFOA - 15 min - 1400 °C	158,36
10% MFOA - 30 min - 1500 °C	162,01
10% MFOA - 7,5 min - 1500 °C	23,43
2% MFOA - 30 min - 1500 °C	23,03
2% MFOA - 7,5 min - 1500 °C	24,72

Ao compararmos as medidas de fluxo permeado pelas membranas MFO com as membranas MFOA, percebe-se que o tratamento químico permitiu um aumento no fluxo permeado. O aumento da permeabilidade foi beneficiado pelos aumentos de porosidade e tamanho dos poros com o aumento do teor de ácido fluorídrico durante ataque químico, pois quanto mais porosa, menor será a resistência ao fluxo que passa através da membrana (Nandi *et al.*, 2008). No caso das membranas tratadas com ácido, a porosidade aumentou possivelmente devido ao ataque na fase vítrea.

O resultado da rejeição das membranas MFOA para a separação óleo-água está representado na Tabela 27.

Tabela 27 - Rejeição das membranas MFOA na separação óleo-água.

Membranas MFOA	Rejeição (óleo-água)
10% MFOA - 30 min - 1300 °C	20,81%
10% MFOA - 7,5 min - 1300 °C	23,49%
2% MFOA - 30 min - 1300 °C	67,43%
2% MFOA - 7,5 min - 1300 °C	62,71%

5% MFOA - 15 min - 1400 °C	88,93%
10% MFOA - 30 min - 1500 °C	87,81%
10% MFOA - 7,5 min - 1500 °C	93,15%
2% MFOA - 30 min - 1500 °C	98,73%
2% MFOA - 7,5 min - 1500 °C	99,88%

A partir da Tabela 27, percebe-se que o maior rendimento foi obtido nas membranas com menor concentração do ácido, indicativo de que a concentração do ácido no tratamento químico interferiu diretamente no fluxo das membranas alterando seu rendimento. No caso das membranas 10% MFOA - 30 min - 1300°C, a redução no rendimento pode ser justificada observando-se o aumento do fluxo, como observado na Figura 47, possivelmente, em função do aumento de poros percebida com o tratamento com ácido na maior concentração e maior tempo, levando a redução da resistência ao fluxo o que pode ter levado ao valor de rendimento de aproximadamente 20%.

Para os fluxos mais elevados (10% MFOA - 30min-1300°C e 10%MFOA-30min-1300°C) o rendimento gerado foi baixo. Esse comportamento demonstra que o ataque químico aumentou a porosidade, assim como aumentou o tamanho dos poros a ponto de reduzir sua seletividade, uma vez que as gotículas de óleo passaram pela membrana. Para as membranas 5%MFOA-15min-1400°C 10%MFOA-30min-1500°C e 10%MFOA-7,5min-1500°C os fluxos permeados foram relativamente baixos, no entanto apresentaram elevados valores de rendimentos.

A partir dos resultados de rendimento das membranas MFOA para a separação óleo-água pode-se afirmar que a membranas que se apresentou mais eficiente em termo de separação foi a membranas 2% MFOA -1500 -7,5 min, com valor de 99,88%, o que corresponde a um valor de ~7ppm de óleo no permeado para uma concentração de alimentação de 600ppm, apresentando redução significativa de óleo no permeado, atendendo aos padrões e às exigências definidos pela Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina que óleos e graxas de origem mineral só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentarem uma concentração máxima de até 20 ppm (CONAMA, 2011).

A Figura 48 ilustra as imagens fotográficas capturadas para a emulsão de água-óleo e o permeado pela membrana 2% MFOA -1500 -7,5 min.



Figura 48 – Imagem fotográfica da emulsão óleo-água: (A) alimentação e (B) permeado pela membrana.

A Figura 48 evidencia a capacidade de separação da membrana 2% MFOA - 1500 -7,5 min, uma vez que o permeado (B), apresenta-se ausente de partículas em suspensão perceptíveis macroscopicamente, quando comparada com a imagem da emulsão utilizada na alimentação (A), ilustrando assim a eficiência da membrana na rejeição do óleo na emulsão.

4.3.6.b -2 Análise da separação índigo *blue* das membranas fibra oca após ataque químico

A Figura 49 ilustra a curva do fluxo permeado pelas membranas MFOA em função do tempo para solução de índigo *blue*.

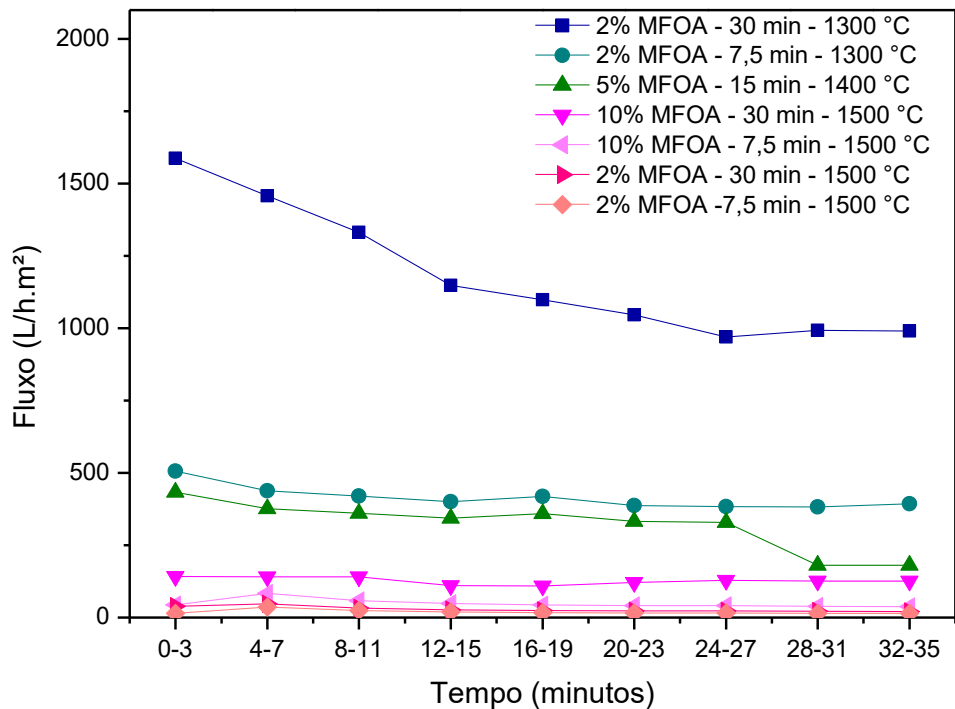


Figura 49 - Fluxo permeado pelas membranas MFOA utilizando índigo *blue* a temperatura ambiente utilizando a pressão de 1,0 Bar.

Os valores de fluxos permeados com a solução de índigo *blue* pelas membranas MFOA, Figura 49, diminuíram ao longo do tempo até atingir um valor constante a partir de aproximadamente 23 minutos de operação. Tal declínio ilustrado na curva é atribuído as partículas sólidas presente no efluente de diâmetros próximos aos de alguns poros da membrana, acarretando na obstrução dos mesmos e devido a uma certa quantidade de partículas que não são varridas da superfície da membrana e vão ficando acumuladas formando uma espécie de barreira dando resistência a passagem do efluente ocasionando na queda do fluxo (Buscio *et al.* 2015).

Diferente da emulsão óleo/água, a queda no fluxo permeado para a solução de índigo *blue* foi mais suave. Esse comportamento é um indicativo de que os poros das membranas são menores do que as partículas de índigo *blue*, e o declínio no fluxo pode ocorrer devido às partículas que vão se depositando na superfície da membrana. Este comportamento pode elevar a rejeição principalmente para as membranas de 1400 e 1500°C.

A Tabela 28 apresenta os valores do fluxo permeado estável com índigo *blue* pelas membranas MFOA.

Tabela 28 – Fluxo estável das membranas MFOA na separação índigo *blue*.

Membranas MFOA	Fluxo estável (índigo blue)
2% MFOA - 30 min - 1300 °C	990,97
2% MFOA - 7,5 min - 1300 °C	392,77
5% MFOA - 15 min - 1400 °C	180,65
10% MFOA - 30 min - 1500 °C	126,05
10% MFOA - 7,5 min - 1500 °C	37,49
2% MFOA - 30 min - 1500 °C	20,66
2% MFOA - 7,5 min - 1500 °C	14,39

Os valores de fluxo obtidos a partir das membranas MFOA são similares e até maiores dos que são reportados na literatura utilizando membranas cerâmicas para aplicações na indústria têxtil utilizando o índigo *blue*. Silva *et al.* (2015) utilizaram membranas simétricas tubulares de caulim e ball clay para tratamento do índigo blue e atingiram fluxos que variaram entre 5,62; 19,35 e 23,62 L/h.m².

Lima *et al.* (2011) confeccionaram membranas cerâmicas tubulares com resíduo de granito atingindo fluxo permeado de 13,00 L/h.m². Esses resultados mostram a eficiência das membranas MFOA produzidas no sentido de aumentar o fluxo permeado.

O resultado de rejeição da aplicação das membranas MFOA para a separação de índigo *blue*, foi calculado e está representado na Tabela 29.

Tabela 29 – Rejeição da aplicação das membranas MFOA na separação índigo blue.

Membranas MFOA	Rendimento (índigo blue)
2% MFOA - 30 min - 1300 °C	35,49%
2% MFOA - 7,5 min - 1300 °C	56,71%

5% MFOA - 15 min - 1400 °C	90,46%
10% MFOA - 30 min - 1500 °C	89,68%
10% MFOA - 7,5 min - 1500 °C	99,37%
2% MFOA - 30 min - 1500 °C	98,84%
2% MFOA - 7,5 min - 1500 °C	99,73%

A partir da Tabela 29, percebe-se que foi possível atingir altos níveis de rendimento na separação do índigo blue a partir das membranas MFOA, exceto para as membranas 2% MFOA - 30 min - 1300 °C e 2% MFOA - 7,5 min - 1300 °C. Estes valores reduzidos de rejeição confirmam a discussão anterior acerca da separação de óleo/água. O ataque químico aumentou os poros, de maneira que as partículas do índigo blue passaram pelos poros.

Pesquisas utilizando materiais cerâmicos para tratamento de efluentes da indústria têxtil também atingiram altos níveis de rendimento. Zhang *et al.* (2019) desenvolveram uma membrana composta como PVDF/vidro que foi preparada pelo método de inversão de fases e usada para adsorver o corante azul de metileno, os resultados mostraram que a taxa máxima de remoção foi de 95% e a eficiência de adsorção da membrana de vidro permaneceu basicamente 85% após oito ciclos repetidos de adsorção-calcinação. Buscio *et al.* (2015) trataram efluentes reais contendo o índigo com membranas comerciais de fibra oca para ultrafiltração e atingiram até 99% de remoção de cor; Silva *et al.* (2015) após permear o índigo blue em membranas cerâmicas tubulares com matérias-primas naturais atingiram 99% de remoção de partículas de sólidas.

A membrana que se apresentou mais eficiente em termo de separação foi a membranas 2% MFOA -1500 – 7,5 min atingindo valor de 99,73% de rendimento com possibilidade de ser aplicada para tal separação. A Figura 50 ilustra as imagens fotográficas capturadas para a solução de índigo *blue* e o permeado pela membrana 2% MFOA -1500 -7,5 min.

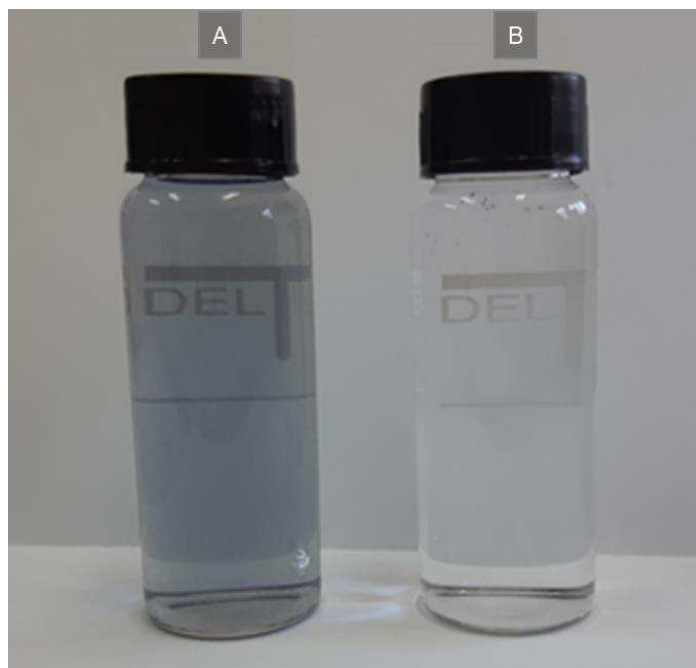


Figura 50 - Imagem fotográfica da solução de índigo *blue*: (A) alimentação (B) permeado pela membrana.

Por meio da análise visual, Figura 50, (A) da alimentação e (B) do permeado pela membrana 2% MFOA -1500 -7,5 min fica nítida a diferença entre a coloração das amostras. Percebe-se que o permeado se encontra ausente de partículas sólidas dispersas no efluente, comprovando mais uma vez a eficiência da membrana produzida.

5 CONCLUSÃO

Os resultados desta pesquisa indicam que foi possível obter membranas cerâmicas em formato tubular e de fibra oca a partir do resíduo de quartzito e alumina agregando valor ao resíduo de quartzito, permitindo uma possibilidade de uso como matéria prima para uma cerâmica avançada.

Tanto nas membranas MT quanto nas MFO, a temperatura de sinterização afetou o surgimento e alterações das fases: quartzo, alumina, fase vítrea e mulita, que afetaram as propriedades e morfologia dos suportes. O aumento da temperatura de sinterização reduziu a porosidade aparente e o fluxo de permeado, e aumentou a resistência à flexão, assim como contribuiu na formação de mais fase mulita.

Comparando as membranas, nas mesmas temperaturas de sinterização, percebe-se que as de fibra oca apresentaram maior eficiência no que diz respeito a porosidade e medida de fluxo. A membrana que mais se destacou em termos de seletividade foi a MFO - 1400 °C (0,5 Bar) atingindo rendimento de 97,68% na separação óleo-água.

O ataque com ácido fluorídrico foi eficiente para promover maior porosidade tanto nas membranas MTA quanto MFOA. O aumento na concentração e no tempo de exposição aumentaram a porosidade, e o fluxo permeado tanto nas membranas MT quanto nas MFO, e em contrapartida diminuiu a resistência a flexão.

As membranas MFOA foram mais eficientes em termos de seletividade, com destaque para 2% MFOA -1500 -7,5 min com rendimento de 99,88% na separação óleo-água e 99,73% na separação de índigo *blue*.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o desenvolvimento de trabalhos futuros sugere-se:

- Testar diferentes proporções de resíduo de quartzito e alumina em novas formulações para membranas tubulares e de fibra oca.
- Testar a produção de membranas em formato de placas finas micro porosas.
- Testar outros aditivos para atuar como agente porogênico, das membranas e assim obter morfologias variadas.
- Aplicar as membranas tubulares e de fibra oca no tratamento de outros efluentes, tais como: lubrificantes, efluentes de água contaminada com metais pesados, chorume, entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N.; RAHMAN, M. A.; OTHMAN, M. H. D.; JAAFAR, J.; AZIZ, A. A. Preparation, characterizations and performance evaluations of alumina hollow fiber membrane incorporated with UiO-66 particles for humic acid removal. **Journal of Membrane Science**. v.563, p. 162-174, 2018.

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

ALVES, S. V.; MARCIANO, J. B. E.; FERREIRA, H. C. ; MENEZES, R. R. ; NEVES, G. A. Addition of quartzite residues on mortars: Analysis of the alkali aggregate reaction and the mechanical behavior. **Construction and Building Materials**, v. 118, p. 344-351, 2016.

AMOROSO, A. P. et al. Cerâmicas odontológicas: propriedades, indicações e considerações clínicas. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v.33, n.2, p. 19-25, 2012.

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

BABISK, M. P.; VIDAL, F. W. H.; RIBEIRO, W. S.; AGUIAR, M. C.; GADIOLI, M. C. B.; VIEIRA, C. M. F. Incorporação de resíduo de quartzitos em cerâmica vermelha. **Holos**, v. 6, p. 169-177, 2012.

BAI, C.-Y. Y.; LI, Z.-M. L.; P.-W LIU; X.-Y DENG; J.-B LI, Y., J. Fabrication and properties of mullite-bonded porous SiC membrane supports using bauxite as aluminum source. **Ceramics International**, v. 41, p. 4391-4400, 2015.

BAI, J.; WEI, C.; MENG, F.; LIU, J.; WANG, P.; DU, Q., TANG; Z.: Fabrication of porous Al₂O₃-MgAl₂O₄ ceramics using combustion-synthesized powders containing in situ produced pore-forming agents. **Materials Letters**. v.65, p. 1559–1561, 2011.

BAKER, R. W. **Membrane technology and application**, 2nd Edition. England: Jhon Wiley Sons Ltd, 2004. ISBN 0 07 135440 9.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**, 3rd Edition. England: Jhon Wiley Sons Ltd, 2012. ISBN: 978-0-470-74372-0.

BENITO, J. M.; CONESA, A.; RODRÍGUEZ, M. A. Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. . **Bolletim de la sociedad Espanola de Cerámica y Vidrio**, v. 43, p. 829-842, 2004.

BIKAÏ, J.; LIMOUSY, L.; DUTOURNIÉ, P.; JOSIEN, L.; BLEL, W. Stabilisation of the water permeability of mineral ultrafiltration membranes: An empirical modelling of surface and pore hydration. **Comptes Rendus Chimie**. v. 18, p. 56-62, 2015.

BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; A., N. G. Síntese de mullita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 60-73, 2014.

BRASILEIRO, M. I.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, M. F. D.; LIRA, H. D. L.; NEVES, G. D. A.; SANTANA, L. N. L. Use of Kaolin Processing Waste for the Production of Mullite Bodies. . **Materials Science Forum**, v. 591, p. 799-804, 2008.

BRENTEL, A.S; ÖZCAN, M; VALANDRO, L.F; ALARÇA, L.G; AMARAL, R; BOTTINO, M.A. Microtensile bond strength of a resin cement to feldspathic ceramic after different etching and silanization regimens in dry and aged conditions. **Dental Materials**, v. 23, n. 11, p. 1323-1331, 2007.

BUSCIO V, CRESPI M, GUTIÉRREZ-BOUZÁN C. Sustainable dyeing of denim using índigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes. **J Clean Prod**. v. 91, p. 201–7, 2015.

BUSCIO, V.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Chemicals and effluent treatment in indigo denim processes. **Sustainability in Denim**. Woodhead Publishing, Terrassa – Espanha, 2017. p. 235-255.

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

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

CHEN, G.; GE, X.; WANG, Y.; XING, W.; GUO, Y. Design and preparation of high permeability porous mullite support for membranes by in-situ reaction **Ceramics International**, v. 41, p. 8282-8287 2015.

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

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

CHEN, L.; SI, Y.; ZHU, H.; JIANG, T.; & GUO, Z. A study on the fabrication of porous PVDF membranes by in-situ elimination and their applications in separating oil/water mixtures and nano-emulsions. **Journal of Membrane Science**. v.520, p. 760–768, 2016.

CHUNG, T.S.; TEOH, S.K.; HU, X.; Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes; **Journal of Membrane Science**, v.133 p.161-175, 1997.

CONAMA, **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes de óleos e graxas de origem mineral, proveniente do petróleo**. Publicada no DOU nº 92, em 16/05/2011, p. 89, 2011.

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

COSTA, A. G.; CAMPELO, M. S.; PIMENTA, V. B. Rochas ornamentais de revestimento de Minas Gerais - Principais ocorrências, caracterização e aplicações na indústria da construção civil. **Geonomos** v. 8, p. 9-13, 2001.

DAS, B.; CHAKRABARTY, B.; BARKAKATI, P. Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14326-14333, 2016.

DELLA BONA, A; SHEN, C; ANUSAVICE, K. J. Work of adhesion of resin on treated Lithia disilicate-based ceramic. **Dental Materials**, v.20, n.4, p. 338-344, 2004.

DENG, Z.-Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 84, p. 2638–2644, 2001.

DENG, X.; WANG, J.; LIU, J.; ZHANG, H.; LI, F.; DUAN, H.; LU, L.; HUANG, Z.; ZHAO, W.; ZHANG, S. Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting **Ceramics International**, v. 41, p. 9009-9017, 2015.

DENG, Y.; ZHANG, G.; BAI, R.; SHEN, S.; ZHOU, X.; & WYMAN, I. Fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes via an in situ crosslinking blend strategy for highly efficient oil/water emulsion separation. **Journal of Membrane Science**, v. 569, p. 60–70, 2019.

DONG, Y.C.; ZHOU, J.E.; LIN, B.; WANG, Y.Q.; WANG, S.L.; MIAO, L.F.; LANG, Y.; LIU, X.Q.; MENG, G.Y. Reaction-sintered porous mineral-based mullite ceramic membrane supports made from recycled materials. **Journal Hazard Materials**. v.172, p. 180–186, 2009.

DONG, L.; ZHANG, C.; CHEN, Y.; CAO, L.; LI, J.; LUO, L. Acicular porous mullite from diatom frustules, **Materials Letters**, v. 171, p. 108-111, 2016.

FANG, H.; GAO, J.; WANG, H.; CHEN, C. Hydrophobic porous alumina hollow fiber for water desalination via membrane distillation process. **Journal of Membrane Science**. v. 403, p. 41-46, 2012.

FLORIDO, P.; SABÓIA, E.; SUHETT, R.; TORRES, A. P.; MACHADO, M.; HUDSON, F. C. Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes. **Efluentes Hídricos: Resultados em P&D**, v. 2, p. 1-2, 2004.

FUNG, Y. L.; WANG, H. Nickel aluminate spinel reinforced ceramic hollow fibre membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 418–424, 2014.

GE, L.; ZHU, Z.; RUDOLPH, V. Enhanced gas permeability by fabricating functionalized multi-walled carbon nanotubes and polyethersulfone nanocomposite membrane. **Separation and Purification Technology**, v.78, n.1, p.76-82, 2011.

GHOUIL, B.; HARABI, A.; BOUZERARA, F.; BOUDAIRA, B.; GUECHI, A.; DEMIR, M. M.; & FIGOLI, A. Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications. **Materials Characterization**. v. 103, p. 18–27, 2015.

GONÇALVES, G. E.; SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; COSTA, G. M. D.; BRITO, W. D.; DIAS, J. A.; GARCIA, F. A. D. C. Síntese e caracterização de mullita utilizando sílica obtida da casca de arroz. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 62, p. 367-372, 2009.

GREGOROVÁ, E.; PABST, W.: Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent. **Ceramics International**. v. 33, p. 1385-1388, 2007.

GUESMI, Y.; LAFI, R.; AGOUGUI, H.; JABLI, M.; OUN, A.; MAJUMDAR, S.; & HAFIANE, A. Synthesis and characterization of alpha alumina-natural apatite based porous ceramic support for filtration application. **Materials Chemistry and Physics**, 122067. v. 239, p. 1-10, 2020.

GUO, H.; LI, W.; YE, F. Low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from kyanite by casting and reaction sintering. **Ceramics International**, v. 42, p. 4819-4826, 2016.

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

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A review of energy use and energy efficiency technologies for the textile industry. **Renew Sustain Energy**. v.16, p. 3648–65, 2012.

HASHIMOTO, H.; KOJIMA, S.; SASAKI, T.; ASOH, H. α -Alumina membrane having a hierarchical structure of straight macropores and mesopores inside the pore wall. **Journal of the European Ceramic Society**. v.38, p. 1836-1840, 2018.

JU, J.; WANG, T.; WANG, Q. Superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes via plasma-induced surface PEGDA for effective separation of oil-in-water emulsions *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 481, p. 151–157, 2015.

JULBE, A.; FARRUSSENG, D.; GUIZARD, C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors - overview and new ideas. **Journal of Membrane Science**, v. 181, p. 3-20, 2001.

KHAYET, M. & MATSUURA, T. **Membrane Distillation Principles and Applications**. Elsevier, 2011. ISBN 978-0-444-53126-1.

KE, S., WANG, Y., PAN, Z., NING, C., ZHENG, S., Recycling of polished tile waste as a main raw material in porcelain tiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 238-244, 2016.

KINGSBURY, B.; BENJAMIN, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 328, p. 134-140, 2009.

KONEGGER, T.; WILLIAMS, L. F.; BORDIA, R. K. Planar, polysilazane-derived porous ceramic supports for membrane and catalysis applications. **Journal of American Ceramic Society**, v. 98, p. 3047-3053, 2015.

KOSHIMIZU, L.; MORELLI, M. R. Addition of graphite in the conformation of ceramic porous substrates processed by cold roll pressing. **Cerâmica**. v. 58, p. 516-520, 2012.

LEE, M.; WU, Z.; & LI, K. **Advances in ceramic membranes for water treatment for Water Treatment, Materials, Processes and Applications**. Advances in Membrane Technologies Woodhead. Publishing Series in Energy, p. 43–82, 2015.

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

LEE, W.E., IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **J. Eur. Ceram. Soc.** , v. 21, p. 2583-2586, 2001.

LEE, W. E.; RAINFORTH, M. **Ceramic microstructures: property control by processing**, Springer Netherlands, 1994. ISBN 978-0-412-43140-1.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Thermal properties from membrane of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites obtained by immersion precipitation method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 577-580, 2009.

LENS, P.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. **Decentralised Sanitation Reuse: Concepts, System and Implementation**, Taylor & Francis Group, London, 2005. ISBN: 9781780402949.

LI, K., X. TAN and Y. LIU. "Single-step fabrication of ceramic hollow fibers for oxygen permeation." **Journal of Membrane Science** 272(1-2): 1-5, 2006.

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

LI, N.; ZHANG, X.; QU, Y.; XU, J.; MA, N.; GAN, K.; HUO, W.; YANG, J. A simple and efficient way to prepare porous mullite matrix ceramics via directly sintering SiO₂-Al₂O₃ microspheres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 2807-2812, 2016.

LI, S.; LI, N. Effects of composition and temperature on porosity and pore size distribution of porous ceramics prepared from Al(OH)₃ and kaolinite gangue. **Ceramics International**. v. 33, p. 551 - 556, 2007.

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

LIMA, R. M. F.; SILVA, A. F. S. D.; MORAIS, R. M. M. D.; LUZ, J. A. M. D. Caracterização tecnológica de resíduos de pedreiras de quartzito da região de Ouro Preto/MG. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, p. 663-668, 2007.

LIU, R.; YUAN, J.; WANG, C.-A. A novel way to fabricate tubular porous mullite membrane supports by TBA-based freezing casting method **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 3249-3256, 2013.

LIU, Q.; XUE, T.; YANG, L.; HU, X.; DU, H. Controllable synthesis of hierarchical porous mullite fiber network for gas filtration. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 1691-1697, 2016.

LÜ, Q.; DONG, X.; ZHU, Z.; DONG, Y. Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 136-145 2014.

LU, X.; YANG, J.; LI, X.; SUN, F.; WANG, F.; CHAO, Y. Effects of phase transformation on properties of alumina ceramic membrane: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction (QXRD). **Chemical Engineering Science**. v. 199, p. 349-358, 2019.

LUITEN, M. W. J.; RAAIJMAKERS, M. J. T.; WINNUBST, L.; BOR, T. C.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, A.; BENES, N. E. Porous stainless steel hollow fiber membranes via dry-wet spinning. **Journal of Membrane Science**, v. 370, p. 124-130, 2011.

LUITEN-OLIEMAN, M. W. J.; RAAIJMAKERS, M. J. T.; WINNUBST, L.; BOR, T. C.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, A.; BENES, N. E. Towards a generic method for inorganic porous hollow fibers preparation with shrinkage-controlled small radial dimensions, applied to Al₂O₃, Ni, SiC, stainless steel, and YSZ. **Journal of Membrane Science**. v. 407-408, p. 155-163, 2012.

MA, J.; XI, X.; HE, C.; CHEN, W.; TIAN, W.; LI, J.; HUA, K. High-performance macroporous alumina-mullite ceramic membrane supports fabricated by employing coarse alumina and colloidal silica. **Ceramics International**. v.45, p. 17946-17954, 2019.

MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. **Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications**, Elsevier Science, Oxford, 2008. ISBN: 9780444530707.

MALZBENDER, J. Mechanical aspects of ceramic membrane materials Review Article **Ceramics International**, v. v.42, p. p. 7899-7911, 2016.

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

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

MENEZES, R.; OLIVEIRA, M.; SANTANA, L.; NEVES, G.; FERREIRA, H. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos (Use of kaolin processing waste for the production of mullite bodies). **Cerâmica**, v. 53, p. 388-395, 2007.

MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, p. 245-252, 2008.

MINATTI, J. L. **Desenvolvimento de cerâmicas de mulita a partir de alumina, ácido silícico e aerossil**. 2009. 164 (Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais)). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Springer, Dordrecht, 1996. ISBN 978-0-7923-4248-9.

NANDI, B.; MOPARTHI, A.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models, **Chemistry Engenier Research and Design**. v.88, p. 881–892, 2010.

NETO, E. T.; NETO, A.A.T. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado, **Química Nova**, v. 32, p.809-817, 2009.

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

PADAKI, M.; SURYA MURALI, R.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil–water separation. **A review. Desalination**, v. 357, p. 197–207, 2015.

QU F, LIANG H, ZHOU J, NAN J, SHAO S, ZHANG J. Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: effects of membrane pore size and surface hydrophobicity. **Journal of Membrane Science**. v. 449, p. 58–66, 2014.

RAHMAN, M. A.; GARCÍA-GARCÍA, F. R.; HATIM M. D. I.; KINGSBURY B. F. K.; LI K. Development of a catalytic hollow fibre membrane micro-reactor for high purity H₂ production, **Journal of Membrane Science**. v. 368, p.116–123, 2011.

RANA, A. P. S.; AIKO, O.; PASK, J. A. Sintering of α -Al₂O₃/quartz, and α -Al₂O₃/cristobalite related to mullite formation, **Ceramics International**, v.8, p.151,1982.

RICE, R. W. **Ceramic fabrication technology**. Marcel Dekker, EUA, 2003. ISBN 9780824708535.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour Technol**. v.77, p. 247–55, 2001.

ROCHA, E. C.; VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Extração e pré-concentração de compostos orgânicos voláteis por permeação em membrana para análise cromatográfica. **Química Nova**. v. 23, p. 94-97, 2000.

ROSÁRIO, J. J. D. **Fabricação de esponjas cerâmicas à base de mulita e avaliação de seu desempenho em queimadores porosos radiantes**. 2013. 126 (Dissertação em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RUSSO, M. L. C. **Reciclagem de Resíduo Gerado na Extração de Quartzito**. 2011. 172 (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte.

RUYS, A. **Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications**. Woodhead Publishing, 2019. ISBN 978-0-08-102442-3.

SAHRAOUI, T.; BELHOUCHE, H.; HERAIZ, M.; BRIHI, N.; GUERMAT, A. The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder **Ceramics International** v. 42, p. 12185-12193 2016.

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

SALOMÃO, R.; BÔAS, M. O. C. V.; & PANDOLFELLI, V. C. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics International**. v.37, p. 1393–1399, 2011

SAVIN, I-I; ROMEN, B. Wastewater characteristics in textile finishing mills. **Environ Eng Manag J**. v.7, p. 859–64, 2008.

SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S. **Mullite**. John Wiley & Sons 2005. ISBN 978-3-527-30974-0.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite-A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 329-344, 2008.

SERRA, M. F.; CONCONI, M. S.; GAUNA, M. R.; SUÁREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 4, p. 61-67, 2016.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. **Cerâmica**, v. 52, p. 276-282, 2006.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L.; CHAVES, A. C.; NEVES, G. A.; FRANÇA, K. B. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mullita. **Cerâmica**, v. 59, p. 481-486, 2013.

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

SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; LIMA, R. C. O.; FREITAS, N. L. Effect of Sintering Temperature on Membranes Manufactured with Clays for Textile Effluent Treatment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1-7, 2015.

SILVA, K. R.; CAMPOS, L. F. A.; SANTANA, L. N. L. ISSN 1809-8797 Resíduo De Quartzito – matéria-prima alternativa para ser incorporada em massas utilizadas na produção de grés porcelanato. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, p.56-63, 2018.

SOUTO, P. M.; MENEZES, R. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sintering of commercial mulite powder: Effect of MgO dopant. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 548-553, 2009.

SOUZA, M. M. D. **Estudo da adição de resíduos de quartzitos para obtenção de grés porcelanato**. 2015. 97 (Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)). Centro de Tecnologia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte , Natal - RN.

SOUZA, M.M, FELIPE, L.C.O, VIERA, E.V, NEVES, G.A, SOUZA, J.B.M. 2011. Caracterização Tecnológica de Resíduos de Quartzitos da Paraíba e Rio Grande do Norte Visando seu Aproveitamento na Indústria Cerâmica. Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho, Porto de Galinhas, PE.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. An Introduction to Membrane. **Science and Technology**, p. 387, 2006.

TAI, Z. S.; HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; DZAHIR, M. I. H. M.; KOO, K. N.; TENDOT, N. I. S. T. I.; AZIZ, M. A. H. Influence of Pre-treatment Temperature of Palm Oil Fuel Ash on the Properties and Performance of Green Ceramic Hollow Fiber Membranes towards Oil/Water Separation Application. **Separation and Purification Technology**. v.222, p. 264 -277, 2019.

TAN, X.; LIU, S.; LI, K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 188, p. 87-95, 2008.

TAGUCHI, S. P., SANTOS, J. C., GOMES, T. M., CUNHA, N. A. Avaliação das propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental proveniente do tear de fio diamantado. **Cerâmica**, v. 60, p. 291-296, 2014.

TÉLLEZ-VÁZQUEZ, J.O.; PATIÑO-CARACHURE, C.; ROSAS, G. Alumina nanowire growth by water decomposition and the peritectic reaction of decagonal Al₆₅Cu₁₅Co₂₀ quasicrystals **Mater. Charact.**, v.112, p. 155-159, 2016.

TORRES, P., MANJATE, R. S., QUARESMA, S., FERNANDES, H. R., FERREIRA, J. M. F., Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4649-4655, 2007.

VARANASI, K. K. Innovative membrane technology separates finely mixed oil and water. **Membrane Technology**. v. 10, p. 8–9, 2014.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes. **Desalination**, v. 320, p. 86-95, 2013.

VIERA, E. V.; SOUZA, M. M. D.; GONZAGA, L. M. Caracterização dos resíduos da lavra de quartzitos da região do Seridó visando a produção de cerâmica para porcelanato **Ambiente Mineral - Revista Brasileira de Mineração e Meio Ambiente**, v. 3, p. 16-24, 2013.

WEI, Z.; HOU, J.; ZHU, Z. High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 683, p. 474-480, 2016.

WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, p. 376-385, 2015.

YAGOUB, H.; ZHU, L.; SHIBRAEN, M. H. M. A.; Altam, A. A.; Babiker, D. M. D.; Rehan, K.; Yang, S. Manipulating the surface wettability of polysaccharide based complex membrane for oil/water separation. **Carbohydrate Polymers**. v. 115231, p. 1-5, 2019.

YANG, N.; TAN, X.; MA, Z. A phase inversion/sintering process to fabricate nickel/yttria-stabilized zirconia hollow fibers as the anode support for micro-tubular solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**. v.183, p. 14–19, 2008.

Yu, L.; Kanezashi, M.; Nagasawa, H.; & Tsuru, T. Phase inversion/sintering-induced porous ceramic microsheet membranes for high-quality separation of oily wastewater. **Journal of Membrane Science**. 117477. v.594, p. 1-10, 2020.

ZENG, M.; ECHOLS, I.; WANG, P.; LEI, S.; LUO, J.; PENG, B. Highly biocompatible, underwater superhydrophilic and multifunctional biopolymer membrane for efficient oil–water separation and aqueous pollutant removal. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, p. 3879–3887, 2018.

ZHANG, X.; FANG, D.; LIN, B.; DONG, Y.; MENG, G.; LIU, X. Asymmetric porous cordierite hollow fiber membrane for microfiltration. **Journal of Alloys and Compounds**. v.487, p. 631–638, 2009.

ZHANG, J.-W.; FANG, H.; HAO, L.-Y.; XU, X.; CHEN, C.-S. Preparation of silicon nitride hollow fibre membrane for desalination, **Materials Letters**. v.68, p. 457–459, 2012.

ZHANG, Y.; LIU, J.; DU, X.; & SHAO, W. Preparation of reusable glass hollow fiber membranes and methylene blue adsorption. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 39, p. 4891-4900, 2019.

ZHOU, W.; YAN, W.; LI, N.; LI, Y.; DAI, Y.; HAN, B.; WEI, Y. Preparation and characterization of mullite foam ceramics with porous struts from white clay and industrial alumina. **Ceramics Internationa**, v. 144, p. 22950-22956, 2018.

ZHOU, Y.; ZHAO, H.; BAI, H.; ZHANG, L.; TANG, H. Papermaking Effluent Treatment: A New Cellulose Nanocrystalline/Polysulfone Composite Membrane *Procedia. Environmental Sciences*, v. 16, p. 145-151, 2012.

ZHU, L.; CHEN, M.; DONG, Y.; TANG, C. Y.; HUANG, A.; LI, L. A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. *Water Research*, v. 90, p. 277-285 2016.

ZHU, Z.; WEI, Z.; SUN, W.; HOU, J.; HE, B.; DONG, Y. Cost-effective utilization of mineral-based raw materials for preparation of porous mullite ceramic membranes via in-situ reaction method *Applied Clay Science*, v. 120, p. 135-141 2016.

ZOGHEIB, L. V. et al. Effect of hydrofluoric acid etching duration on the roughness and flexural strength of a lithium disilicate-based glass ceramic. *Brazilian Dental Journal*, v. 22, p. 45–50. 2011.