UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GIULIANA VARELA GARCIA LESAK

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO E TITÂNIO EM MEMBRANAS CERÂMICAS: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES E APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO-EM-ÁGUA

CURITIBA

2021

GIULIANA VARELA GARCIA LESAK

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO E TITÂNIO EM MEMBRANAS CERÂMICAS: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES E APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO-EM-ÁGUA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira Coorientador: Prof. Dr. Éliton Fontana

CURITIBA 2021

	Catalogação na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR Biblioteca de Ciência e Tecnologia			
L622i	Lesak, Giuliana Varela Garcia Influência da adição de óxidos de nióbio e titânio em membranas cerâmicas: avaliação de propriedades e aplicação na separação de emulsão óleo-em-água [recurso eletrônico] / Giuliana Varela Garcia Lesak – Curitiba, 2021.			
	Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.			
	Orientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira Coorientador: Prof. Dr. Éliton Fontana			
	 Separação de membrana. 2. Argila. 3. Dióxido de titânio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vieira, Rafael Bruno. III. Fontana, Éliton. IV. Título. 			
	CDD: 666.42			
	Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585			

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE TECNOLOGIA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA - 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de GIULIANA VARELA GARCIA LESAK intitulada: Influência da adição de óxidos de nióbio e titânio em membranas cerâmicas: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES E APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO-EM-ÁGUA, sob orientação do Prof. Dr. RAFAEL BRUNO VIEIRA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Dezembro de 2021.

Assinatura Eletrônica 15/12/2021 11:13:21.0 RAFAEL BRUNO VIEIRA Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica 15/12/2021 12:37:24.0 DANIEL EIRAS Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica 16/12/2021 20:37:12.0 VICELMA LUIZ CARDOSO Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal <u>Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015</u>. Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 135490 Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 135490

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial a minha mãe, Sandra, por todo o suporte, amor e dedicação.

Ao meu companheiro, Bruno, por todo carinho, paciência e momentos compartilhados.

Aos meus amigos, por tornarem minha caminhada mais leve.

Ao meu orientador, prof. Dr. Rafael Bruno Vieira, pelos ensinamentos e por possibilitar a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador, prof. Dr. Éliton Fontana, pela disponibilidade e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos, pelo auxílio com o preparo das emulsões.

A todos os professores, funcionários e colegas do PPGEQ e do DEQ que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa: prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll, prof^a. Dr^a. Thamayne Valadares de Oliveira, prof^a. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso e prof. Dr. Daniel Eiras, pela participação e contribuição com o aprimoramento deste trabalho.

À estrutura de laboratórios do PPGEQ e da UFPR, ao Laboratório de Cerâmica (UFPR), aos laboratórios LTM (UFPR), LAMAQ (UTFPR), C-Labmu (UEPG), ao INFIS (UFU), à Universidade Federal de Uberlândia e aos demais laboratórios que contribuíram com a realização dos ensaios necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná, pela infraestrutura.

À Capes e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Os processos de separação por membranas são uma tecnologia crescente e promissora, e a utilização de membranas cerâmicas apresenta vantagens como durabilidade, resistência térmica, química e mecânica, apesar de apresentar custos mais elevados em relação a membranas poliméricas. A confecção de membranas a partir de materiais abundantes e de baixo custo pode ser uma alternativa tecnológica para redução do custo das membranas, e a utilização de argilas modificadas termicamente já se demonstrou efetiva na melhoria de propriedades de filtração de membranas cerâmicas. No presente trabalho, foram confeccionadas membranas cerâmicas a partir de argila termicamente tratada, avaliando-se as alterações de suas propriedades através da adição de óxidos de metais (TiO₂ e Nb₂O₅). Foram utilizadas três temperaturas distintas de sinterização (1000, 1100 e 1150°C), e as matérias primas foram caracterizadas em termos de distribuição de tamanho de partícula, difratometria de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). As membranas sinterizadas foram caracterizadas através de DRX, FRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade aparente, resistência mecânica, microscopia de força atômica (AFM) e ângulo de contato com água. A adição de Nb₂O₅ promoveu redução na porosidade e resistência das membranas, enquanto a adição de TiO2 tornou as membranas mais resistentes e menos porosas. Aumentos na temperatura de sinterização acarretaram em aumento na resistência e redução da porosidade das membranas estudadas. As membranas foram submetidas a ensaios de permeabilidade hidráulica e de microfiltração de emulsões óleo-em-água, e a efetividade deste processo foi avaliada em termos de concentração de carbono orgânico total (TOC) e absorbância do permeado. Constatou-se que, apesar da redução de porosidade promovida pela adição de Nb₂O₅, as permeabilidades destas membranas foram consideravelmente superiores às das demais membranas sinterizadas na mesma temperatura, o que também ocorreu para os fluxos de filtração nos primeiros 65 e 50 minutos para as membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C, respectivamente. Já as membranas contendo TiO₂ apresentaram permeabilidades inferiores às das demais membranas, e fluxos também inferiores para as membranas sinterizadas a 1100°C. Os máximos valores de TOC obtidos para as amostras de permeado aproximaram-se de 10 mg/L, atendendo à legislação nacional e estadual de disposição de efluentes. Ensaios de retrolavagem demonstraram que a utilização de água para limpeza das membranas não foi efetiva, com redução significativa do fluxo inicial ao longo dos ciclos de filtração, e a membrana Nb-11 se mostrou mais susceptível à incrustação que as demais. O mecanismo de bloqueio de poros que melhor representou os resultados das membranas Ap-11 e Nb-11 foi o intermediário, enguanto para a membrana Ti-11 o melhor ajuste foi obtido para o modelo de bloqueio completo. De maneira geral, as membranas confeccionadas apresentaram permeabilidades e fluxos relativamente elevados, sendo capazes de fornecer permeados com baixos valores de TOC. Portanto, a modificação de propriedades de membranas cerâmicas preparadas a partir de argila termicamente tratada pela inserção de óxidos de metais mostrou-se efetiva, com o melhoramento de propriedades importantes de filtração como a permeabilidade através do uso de Nb₂O₅, e a resistência mecânica com o uso de TiO₂.

Palavras-chave: Membrana cerâmica. Argila termicamente tratada. Pentóxido de nióbio. Dióxido de titânio. Emulsão óleo-em-água.

ABSTRACT

Membrane separation processes are a promising growing technology, and the utilization of ceramic membranes presents several advantages, namely durability, thermal, chemical and mechanical resistances, despite having higher costs when compared to the polymeric membranes. The fabrication of membranes from low cost abundant materials may be a technological alternative to cost reduction, and the utilization of thermally modified clays has already shown itself effective in ceramic membrane filtration properties enhancement. In the present work, ceramic membranes were prepared from thermally treated clays, and the influence of metal oxides (TiO₂ e Nb₂O₅) addition on their properties was evaluated. Three distinct sintering temperatures were used (1000, 1100 and 1150°C), and the raw materials were characterized in terms of particle size distribution. X-ray diffraction (XRD). thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray fluorescence (XRF). The sintered membranes were characterized by XRD, XRF, scanning electron microscopy (SEM), apparent porosity, mechanical strength, atomic force microscopy (AFM) and water contact angle. The addition of Nb₂O₅ promoted a porosity and strength reduction in the membranes, while the TiO₂ addition made the membranes more resistant and less porous. Sintering temperature enhancements resulted in strength improvement and porosity decrease. Aiming to evaluate membrane applicability, they were subjected to hydraulic permeability and oil-in-water emulsion microfiltration essays, and the process' effectiveness was evaluated in terms of permeate's total organic carbon (TOC) and absorbance. Despite the porosity reduction promoted by the addition of Nb₂O₅, these membrane's permeabilities were considerably superior to those of the other membranes sintered at the same temperature, which also happened to filtration flux in the first 65 and 50 minutes for the membranes sintered at 1100 and 1150°C, respectively. Conversely, the membranes containing TiO₂ presented lower permeabilites when compared to the other membranes, and also lower filtration fluxes for the membrane sintered at 1100°C. The maximum TOC values obtained for permeate samples were close to 10 mg/L, meeting the national and state disposal standards. Backflushing essays showed that the utilization of pure water for membrane cleaning was not effective, with significant reduction of the initial flux over the filtration cycles, and the Nb-11 membrane was more prone to fouling than the others. The pore blocking mechanism that best represented the Ap-11 and Nb-11 membranes results was the intermediate one, while for the Ti-11 membrane the best fitness was obtained with complete blocking mechanism. Overall, the prepared membranes presented relatively high permeabilities and fluxes, being able to provide low TOC content permeates. Therefore, the modification of the properties of thermally treated clay based ceramic membranes by metal oxide addition proved to be effective, with enhancement of important filtration properties (e.g. permeability) with Nb₂O₅ addition and strength improvement with TiO₂ incorporation.

Keywords: Ceramic membrane. Thermally treated clay. Niobium pentoxide. Titanium dioxide. Oil-in-water emulsion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Métodos de fabricação de membranas por prensagem	26
FIGURA 3 - Processo de inserção dos aditivos e conformação das membranas	45
FIGURA 4 - Membranas confeccionadas	46
FIGURA 5 - Emulsão sintetizada e ampliação de uma alíquota em 40x	49
FIGURA 7 - Distribuição de tamanho de partícula em volume percentual	58
FIGURA 8 - Análise DRX para as amostras sem sinterização	60
FIGURA 9 - TGA da argila pura	61
FIGURA 10 - TGA da argila enriquecida com Nb2O5	62
FIGURA 11 - TGA da argila enriquecida com TiO2	62
FIGURA 12 - Resistência mecânica das membranas	65
FIGURA 13 - Porosidade das membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C	66
FIGURA 14 - MEV da superfície das membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C co magnificação de 250x	om .68
FIGURA 15 - MEV da superfície das membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C co magnificação de 5000x	om .69
FIGURA 16 - MEV da seção transversal das membranas sinterizadas a 1100°C co magnificação de 1000x	om 70
FIGURA 18 - Resultados DRX para as membranas sinterizadas a 1100°C	76
FIGURA 19 - Imagens AFM 2D e 3D para as membranas Nb-11 e Ti-11	77
FIGURA 20 - Fluxo de água pura em função da PTM aplicada	78
FIGURA 21 – Fluxos em função do tempo para os ensaios de MF (PTM=0,5 bar) todas as membranas	de 81
FIGURA 22 - Fluxos dos ensaios de MF (PTM=0,5 bar) agrupados por tipos membrana	de 84
FIGURA 23 - Emulsão antes do tratamento e permeado resultante do processo de l	MF .86

FIGURA 24	- Ensaios	de retrolavage	m para as	membranas	sinterizadas	a 1100°C
	(PTM _{micr}	rofiltração=0,5 bar;	PTMretrolav	_{agem} =1 bar)		

- FIGURA 25 Variação do fluxo normalizado inicial para cada ciclo de filtração (PTM_{microfiltração}=0,5 bar; PTM_{retrolavagem}=1 bar)......89
- FIGURA 26 Comparação dos dados de fluxo experimentais e preditos pelos modelos de bloqueio de poro que melhor se ajustaram para as membranas sinterizadas a 1100°C94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Revisão da literatura de artigos de confecção de membranas cerâmicasem formato de disco para tratamento de emulsões O/A
TABELA 2 - Resumo das propriedades das membranas e características de filtração das membranas selecionadas pelos autores das publicações resumidas na TABELA 1
TABELA 4 - D ₁₀ , D ₅₀ e D ₉₀ para as amostras estudadas58
TABELA 5 - Resultados de FRX para as matérias-primas59
TABELA 6 - Resultados de FRX para as membranas sinterizadas a 1100°C75
TABELA 7 - Permeabilidade hidráulica e resistência intrínseca das membranas estudadas
TABELA 8 - Carbono orgânico total das amostras de permeado
TABELA 9 - Ajuste dos modelos de bloqueio de poro aos dados experimentais para as membrana sinterizadas a 1100°C93

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

- AFM Microscopia de força atômica
- DRX Difratometria de raios-X
- FRX Espectrometria de fluorescência de raios-X
- Kaol Caulinita
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- MF Microfiltração
- MKaol Metacaulinita
- NF Nanofiltração
- O/A Óleo-em-água
- OI Osmose inversa
- PSM Processo de separação por membranas
- PTM Pressão transmembrana
- TGA Análise termogravimétrica
- TOC Carbono orgânico total
- UF Ultrafiltração

LISTA DE SÍMBOLOS

- J Fluxo volumétrico (m³/(m².s))
- J^{*} Fluxo crítico (m³/(m².s))
- J₀ Fluxo volumétrico inicial (m³/(m².s))
- A Área efetiva de filtração (m²)
- Ji Fluxo volumétrico experimental na observação i (L/(m².h))
- Ji^{calc} Fluxo volumétrico calculado na observação i (L/(m².h))
- t Tempo (s)
- J_M Fluxo mássico (kg/(m².h))
- mp Massa de permeado (kg)
- L_p Permeabilidade hidráulica (m³/(m².s.Pa))
- R_M Resistência intrínseca da membrana (m⁻¹)
- Jow Fluxo volumétrico de água pura (m³/(m².s))
- J₀₋₁ Fluxo volumétrico inicial de permeado no primeiro ciclo de filtração (m³/(m².s))
- ρ Densidade (kg/m³)
- μ Viscosidade cinemática (Pa.s)
- n Parâmetro relativo ao mecanismo de bloqueio de poros
- k Constante ajustada para cada modelo de bloqueio de poros
- L Largura (cm)
- H Altura (cm)
- E Espessura (cm)
- D Diâmetro (cm)
- ε Porosidade aparente (%)
- M∪ Massa úmida (g)
- Ms Massa seca (g)
- Mss Massa suspensa (g)
- σ Resistência à flexão (MPa)
- F_F Força aplicada no momento da fratura (N)
- d Distância entre os apoios (cm)
- NP Número de observações experimentais de fluxo
- Ap-N Argila termicamente tratada pura
- Nb-N Argila termicamente tratada enriquecida com Nb2O5
- Ti-N Argila termicamente tratada enriquecida com TiO2
- Ap-10 Membrana de argila termicamente tratada pura sinterizada a 1000°C

Nb-10 – Membrana de argila termicamente tratada enriquecida com Nb₂O₅ sinterizada a 1000°C

Ti-10 – Membrana de argila termicamente tratada enriquecida com TiO₂ sinterizada a 1000°C

Ap-11 – Membrana de argila termicamente tratada pura sinterizada a 1100°C

Nb-11 – Membrana de argila termicamente tratada enriquecida com Nb₂O₅ sinterizada a 1100°C

Ti-11 – Membrana de argila termicamente tratada enriquecida com TiO₂ sinterizada a 1100°C

Ap-15 – Membrana de argila termicamente tratada pura sinterizada a 1150°C

Nb-15 – Membrana de argila termicamente tratada enriquecida com Nb₂O₅ sinterizada a 1150°C

Ti-15 – Membrana de argila termicamente tratada enriquecida com TiO₂ sinterizada a 1150° C

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Justificativa	17
1.2	Objetivos	17
1.2.1	Objetivo geral	17
1.2.2	Objetivos específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	A filtração	19
2.2	Princípios de funcionamento e mecanismos de retenção	19
2.3	Separação por membranas	20
2.3.1	Processos que utilizam como força motriz a diferença de pressão	21
2.3.2	Resistências envolvidas	22
2.4	Membranas cerâmicas	23
2.4.1	Processos de fabricação	24
2.4.2	Materiais de fabricação	26
2.4.3	Utilização de aditivos em membranas cerâmicas	29
2.4.4	Microfiltração de emulsões óleo-em-água com membranas cerâmica	s34
2.5	Modelos de bloqueio de poros	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Confecção das membranas	43
3.1.1	Preparo da argila e tratamento térmico	43
3.1.2	Inserção dos aditivos	44
3.1.3	Conformação das membranas	44
3.2	Ensaios de permeabilidade e filtração	46
3.2.1	Compactação das membranas	46
3.2.2	Permeabilidade hidráulica e resistência intrínseca das membranas	47
3.2.3	Preparo das emulsões óleo-em-água (O/A)	47
3.2.4	Experimentos de microfiltração	49
3.2.5	Ensaios de retrolavagem	50
3.3	Análises	51
3.3.1	Distribuição do tamanho de partícula	51
3.3.2	Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)	51

3.3.3	Difratometria de raios-X (DRX)	51
3.3.4	Análise termogravimétrica (TGA)	52
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
3.3.6	Porosidade Aparente	53
3.3.7	Resistência mecânica	53
3.3.8	Microscopia de força atômica (AFM)	54
3.3.9	Absorbância do permeado	54
3.3.10	Carbono orgânico total (TOC) do permeado	55
3.3.11	Ajuste dos modelos de bloqueio de poro	55
3.3.12	Ângulo de contato da água	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Caracterização das matérias primas	57
4.1.1	Distribuição de tamanho de partícula	57
4.1.2	FRX	59
4.1.3	DRX	60
4.1.4	Análise termogravimétrica (TGA)	61
4.2	Caracterização das membranas cerâmicas	64
4.2.1	Resistência mecânica	64
4.2.2	Porosidade aparente	66
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	67
4.2.4	FRX	74
4.2.5	DRX	75
4.2.6	AFM	77
4.3	Ensaios de permeabilidade e filtração	78
4.3.1	Permeabilidade hidráulica e resistência intrínseca das membranas	78
4.3.2	Ensaios de filtração	80
4.3.3	Carbono orgânico total e turbidez do permeado	85
4.3.4	Ensaios de retrolavagem	87
4.3.5	Ajuste dos modelos de bloqueio de poros	92
4.3.6	Ângulo de contato da água	96
5	CONCLUSÃO	98
	REFERÊNCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

A demanda por água tratada vem crescendo juntamente com o crescimento da população e da indústria, e o problema da falta de água de qualidade já atinge mais de dois bilhões de pessoas, cenário que tende a piorar nos próximos anos (YALCINKAYA, BOYRAZ, et al., 2020). Misturas água/óleo estão presentes em diversos processos industriais como produto, coproduto ou efluente, demandando a separação do óleo por objetivos econômicos ou ambientais, estes últimos com normas cada vez mais rigorosas de disposição (TANUDJAJA, HEJASE, et al., 2019). Resíduos oleosos podem ser nocivos, carcinogênicos e ecotóxicos, e a disposição incorreta e acidentes envolvendo estes efluentes podem acarretar danos ambientais gravíssimos, como, por fisiológicos e de desenvolvimento em organismos exemplo, danos (YALCINKAYA, BOYRAZ, et al., 2020). Processos convencionais de separação como a biodegradação, coagulação, sedimentação e a troca iônica, por exemplo, podem apresentar desvantagens como geração de poluentes secundários, altas demandas energéticas e de espaço, e baixas eficiências de separação para baixas concentrações de óleo (USMAN, OTHMAN, et al., 2021). Uma das alternativas de separação de misturas água/óleo são os processos de separação por membranas, que vêm ganhando crescente atenção ao longo dos anos em relação a processos mais convencionais (TANUDJAJA, HEJASE, et al., 2019).

Os processos de separação por membranas, além da aplicação já mencionada, possuem uma ampla gama de aplicações nos mais diversos tipos de processos e indústrias, como na alimentícia, biotecnológica e farmacêutica, química, procedimentos médicos, entre outros (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Estes processos têm diversas vantagens como a de serem econômicos energeticamente (não requerem mudança de fase e podem ser operados à temperatura ambiente), seletivos e de simples operação e escalonamento, além de poderem ser acoplados a processos convencionais de separação visando aumento de eficiência (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Dentre as membranas utilizadas, membranas inorgânicas, como membranas cerâmicas, apresentam as vantagens de possuir resistência

química, térmica e mecânica, com alta vida útil, apesar de possuírem custo mais elevado. A atenção mundial para este tipo de membrana assim como seu mercado têm expectativas de crescimento (FARD, MCKAY, et al., 2018). Estas membranas são comumente fabricadas de materiais de alto custo como alumina e zircônia, que podem demandar altas temperaturas de sinterização, contribuindo com o custo elevado do material final (AMIN, ABDALLAH, *et al.*, 2016; HUBADILLAH, OTHMAN, et al., 2018). Dentre as estratégias para a redução do custo destas membranas, campo que requer desenvolvimentos tecnológicos futuros, estão a simplificação do seu processo produtivo e utilização de menores temperaturas de sinterização, por exemplo (FARD, MCKAY, et al., 2018). Outro ponto a ser explorado é a substituição de materiais de fabricação de alto custo por materiais mais abundantes e de baixo custo, que podem requerer temperaturas mais baixas de sinterização, como a argila (SUN, WANG e GAO, 2020). Estes materiais podem passar por modificações, como, por exemplo, tratamentos térmicos, gerando membranas com propriedades superiores de filtração em comparação àquelas preparadas a partir de argila natural (HENRIQUES, 2017; XAVIER, OLIVEIRA, et al., 2019).

Apesar de usualmente resultarem em membranas de alto custo, óxidos de metais são comumente empregados na elaboração de membranas cerâmicas (como o de titânio e alumínio, por exemplo), podendo conferir características desejáveis como resistências térmica, química e mecânica (AMIN, ABDALLAH, et al., 2016; HE, LYU, et al., 2019). O dióxido de titânio já é amplamente explorado na literatura no campo de membranas cerâmicas, por suas características interessantes como hidrofilicidade, estabilidade e também propriedades fotocatalíticas (LI, SUN, et al., 2019). O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), o mais comum dentre os óxidos de nióbio, apresenta aplicações nos mais diversos campos, como no catalítico e de biossensores, advindas de suas propriedades atrativas como resistência mecânica, estabilidade térmica e química, dentre outras (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016; MA, GUO, et al., 2020). O Nb₂O₅ ainda é pouquíssimo explorado no campo da fabricação, modificação e aplicação de membranas cerâmicas, e já apresentou características promissoras no desenvolvimento de membranas de fibra oca, por exemplo (FERREIRA, BESSA, et al., 2018). Vale ressaltar que o maior detentor das reservas mundiais de nióbio é o Brasil (JÚNIOR, 2013). Portanto, a utilização deste material em aplicações tecnológicas de alto valor agregado pode ser estratégica para o país.

1.1 JUSTIFICATIVA

Tendo em vista as boas propriedades de filtração já obtidas através da fabricação de membranas com argilas termicamente tratadas, e as características atrativas que os diferentes óxidos de metais podem fornecer às membranas cerâmicas, a junção destes materiais pode trazer resultados interessantes, aliando o uso majoritário de um precursor abundante e de baixo custo (argila) com aditivos capazes de alterar as propriedades deste material (óxidos de metais). Ainda, considerando a escassez de publicações investigando o (pentóxido de) nióbio como material de fabricação e modificação de membranas cerâmicas e a importância deste material para o Brasil, estudos de aplicação e investigação deste material podem trazer resultados importantes.

Finalmente, a abundância e potencial nocividade de efluentes oleosos demandam técnicas eficientes e econômicas para seu tratamento. A aplicação das membranas desenvolvidas no tratamento deste tipo de resíduo pode fornecer informações importantes a respeito de sua aplicabilidade, efetividade e limitações, além de possivelmente prover alternativas tecnológicas para o tratamento do resíduo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da adição de óxidos de metais (Nb₂O₅ e TiO₂) em propriedades de membranas cerâmicas preparadas a partir de argila termicamente tratada, avaliando também a aplicabilidade destas membranas na purificação de efluente oleoso (emulsão óleo-em-água).

1.2.2 Objetivos específicos

-Caracterizar as matérias-primas (argila termicamente tratada pura e enriquecida com Nb₂O₅ e TiO₂);

-Comparar o efeito de três temperaturas de sinterização distintas (1000, 1100 e 1150°C) na resistência mecânica das membranas;

-Caracterizar as membranas selecionadas com base nos ensaios de resistência mecânica, avaliando suas propriedades;

-Avaliar a aplicabilidade das membranas confeccionadas em ensaios de microfiltração de emulsão óleo-em-água, considerando as diferenças obtidas por cada membrana distinta;

-Avaliar a qualidade dos permeados obtidos e a efetividade do processo de separação;

-Avaliar a efetividade de retrolavagem com água pura na recuperação do fluxo das membranas ao longo de ciclos sucessivos de filtração;

-Avaliar os mecanismos de bloqueio de poro que melhor descrevem os comportamentos de queda de fluxo das membranas sinterizadas a 1100°C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A FILTRAÇÃO

A filtração é um processo de separação que pode envolver as fases sólido/gás, sólido/líquido, líquido/líquido ou sólido/sólido. As aplicações dos processos de separação e filtração são das mais diversas, como, por exemplo, para o caso da separação gás/sólido, os filtros de ar. Ainda, estes processos são amplamente utilizados no tratamento de água e efluentes, na indústria química, na geração de eletricidade, na indústria alimentícia, eletrônica, de biotecnologia, farmacêutica, de mineração e também na produção de papel e celulose. Com o aumento da demanda industrial por processos de separação, maiores exigências com relação aos seus resultados e também com o enrijecimento de leis ambientais, faz-se necessário desenvolver equipamentos e processos de alta eficiência, tendo em vista que os processos de separação e filtração representam grandes investimentos de capital (DICKESON, 1997).

2.2 PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO E MECANISMOS DE RETENÇÃO

O princípio de funcionamento da filtração é a retenção de partículas por meio de um filtro que funciona como uma barreira porosa, que retém as partículas muito grandes para passarem pelas aberturas (poros) e possibilita a passagem do solvente. As partículas são retidas em fibras individuais por mecanismos como interceptação direta (quando a partícula ou gotícula colide frontalmente com a fibra), impacto inercial (quando a partícula ou gotícula colide incapaz de passar pelo caminho tortuoso, colide e adere à fibra) e difusão (que ocorre quando aerossóis e partículas muito pequenas viajam em movimento browniano juntamente com a corrente de solvente, aumentando suas chances de colisão interparticular e também com as fibras formadoras do meio filtrante) (DICKESON, 1997).

A retenção pode ser superficial, como nos tipos mais simples de filtro mecânico, onde esta está diretamente relacionada com a área superficial do filtro. Neste tipo de retenção ocorre amplamente o mecanismo de interceptação

direta, e as partículas maiores do que os poros são retidas na superfície do filtro. Já a filtração de profundidade apresenta mecanismo muito mais complexo, utilizando um meio filtrante de maior espessura, apresentando também maiores perdas de carga do que na filtração em superfície. Neste caso, a eficiência de filtração é obtida gradualmente, por meio de capturas de partícula ao longo do caminho do meio filtrante. A performance deste tipo de filtro pode ser afetada, além da ação mecânica de interceptação direta, por forças superficiais de adsorção geradas pela inércia das partículas (quando estas colidem diretamente com o filtro) e também pelo movimento Browniano de partículas mais finas (menores do que 1 µm), especialmente quando o solvente é um gás seco, apesar destes efeitos de adsorção serem pouco pronunciados na filtração mecânica. Este tipo de filtro mecânico é indicado quando a distribuição do tamanho das partículas contaminantes é ampla, sendo que as partículas maiores ficam retidas nas camadas superiores, e menores são retidas nas camadas subsequentes. (DICKESON, 1997).

O meio filtrante é a parte do filtro que efetivamente realiza a separação desejada, e este pode ter diversas formas e ser manufaturado de várias maneiras distintas, passando por tratamentos térmicos, químicos, entre outros. Ainda, a gama de materiais de fabricação do meio filtrante é extremamente variada, contemplando: papel, fibras naturais e sintéticas (poliméricas, de celulose, algodão, microalgas, vidro, entre outras), placas e filmes plásticos, cerâmica, metal, terra diatomácea, argila, areia, membranas orgânicas e inorgânicas, entre outros (DICKESON, 1997).

2.3 SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Tratando-se especificamente de membranas, meios filtrantes que vêm ganhando atenção da engenharia no campo de filtração ao longo dos anos, estas podem ser semipermeáveis ou permeáveis, feitas de polímeros, materiais inorgânicos ou metais, e desempenham papel importante na filtração de partículas da ordem de microns ou sub-microns de líquidos e gases. O papel da separação por membranas é tão importante que existem inúmeras bibliografias dedicadas exclusivamente a estes processos (DICKESON, 1997). Os processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa podem ser interpretados como uma extensão dos processos de filtração clássica que utilizam, nesta sequência, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, ou seja, com poros cada vez menores. No caso da osmose reversa admite-se mesmo que não existam poros na superfície da membrana. (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006, p. 103).

Suas aplicações estão nos mais diversos setores industriais, como na indústria química e petroquímica, de alimentos, farmacêutica, de eletrônicos, de água, de biotecnologia, entre outras (DICKESON, 1997). Atualmente, é usual o emprego de processos de separação por membrana combinados com processos clássicos de separação, cada qual na faixa de operação em que é mais eficiente, visando um aumento na eficiência global do processo (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Em termos dos requisitos necessários para aplicação de um certo tipo de membrana a um determinado processo, esta deve ter: "resistência química ao fluido a ser filtrado e aos fluidos de limpeza, estabilidade térmica e mecânica, alta permeabilidade e seletividade e ser estável durante a operação" (DICKESON, 1997, tradução nossa).

Membranas de filtração tangencial podem ser tubulares, em forma de placas, de fibra oca, em espiral e capilares, dependendo das especificações de sua aplicação (DICKESON, 1997).

As vantagens apresentadas pela tecnologia de separação por membranas, são, entre outras: economia de energia (na maioria dos casos a separação é realizada na ausência de mudança de fase), seletividade, separação de compostos termolábeis (geralmente os PSM são realizados à temperatura ambiente) e simplicidade de operação e escalonamento. A facilidade de escalonamento se deve ao fato dos sistemas serem modulares, permitindo a coleta de dados para dimensionamento em escala industrial a partir de equipamentos piloto operando com módulos de membrana de mesma dimensão dos usados industrialmente (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

2.3.1 Processos que utilizam como força motriz a diferença de pressão

Os processos de separação por membranas utilizam como forças motrizes o gradiente de potencial químico e/ou elétrico para o transporte de

espécies através da membrana, sendo que, o gradiente de potencial químico é usualmente expresso em termos do gradiente de pressão e concentração (pressão parcial) devido ao fato dos processos com membrana geralmente serem atérmicos (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Os processos de separação por membranas que utilizam como força motriz a diferença de pressão através da membrana são: a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), e, conforme mencionado anteriormente, estes utilizam, respectivamente, membranas com poros cada vez menores. Quanto menor o tamanho do poro, maior a resistência à transferência de massa, e consequentemente maior é a pressão de operação necessária para a obtenção de um fluxo de permeado economicamente viável. Filtros convencionais geralmente apresentam poros entre 10 e 100 µm, enquanto os poros das membranas de MF, estão na faixa de pouco menos de 1000 Å a 10 µm, por exemplo (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). As faixas de operação para a PTM para processos de MF, UF, NF e OI estão na faixa de 0,2 a 5; 1 a 10; 5 a 10 e 10 a 150 bar, respectivamente (BEHROOZI e ATAABADI, 2021). Processos de MF podem remover partículas suspensas, algumas bactérias e gotículas de óleo, por exemplo, enquanto os de UF podem remover vírus, proteínas (como a hemoglobina) e macromoléculas. A separação por NF pode permitir a remoção de grupos orgânicos sub-moleculares e íons divalentes, e o processo de OI pode produzir permeados realmente puros, apresentando poros entre aproximadamente 1 e 10 Å e removendo até íons monovalentes (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; BEHROOZI e ATAABADI, 2021).

2.3.2 Resistências envolvidas

A redução no fluxo do permeado durante a microfiltração deve-se à duas resistências principais. A primeira delas é a resistência associada à membrana, suas propriedades e propensão ao bloqueio dos poros, que pode ser mitigada por meio da seleção adequada da membrana para o sistema em questão, no que diz respeito à compatibilidade química, molhabilidade, e resistência térmica, à pressão e ao pH. A segunda resistência é a associada com a camada limite da membrana (cuja espessura é controlada pela hidrodinâmica do processo, e

consequentemente pelo nível de turbulência, tensões de cisalhamento e efeitos abrasivos) e a geração de torta em sua superfície, e esta pode ser minimizada por meio da otimização dos parâmetros de processo e seu controle, como a velocidade tangencial, pressão, temperatura, entre outros (KOLTUNIEWICZ, FIELD e ARNOT, 1995).

2.4 MEMBRANAS CERÂMICAS

Membranas podem ser divididas de acordo com seu material de fabricação em orgânicas (poliméricas) e inorgânicas, sendo que atualmente as membranas poliméricas tem uso mais recorrente em aplicações de tratamento de água (FARD, MCKAY, et al., 2018). Membranas poliméricas podem ser projetadas de maneira econômica e possuir características controladas de tamanho de poro e balanço hidrofílico/hidrofóbico, mas têm limitação de estabilidade química, térmica e mecânica comparativamente às membranas inorgânicas (GRAY, TSURU, et al., 2019). Vale ressaltar que, apesar de esforços estarem sendo empregados na tentativa de mitigar a incrustação das membranas e prolongar o tempo de operação antes da necessidade de limpeza (como, por exemplo, a modificação das membranas e das condições hidrodinâmicas do processo (BEHROOZI e ATAABADI, 2021)), a incrustação é um fenômeno inevitável (ALSAWAFTAH, ABUWATFA, et al., 2021), e, portanto, a limpeza física e/ou química das membranas se fazem necessárias, demonstrando a importância de características como resistência mecânica e química em membranas. Na literatura, custos por metro quadrado de membranas poliméricas são reportados na faixa entre US\$ 20 a 200, enquanto para membranas cerâmicas feitas a partir de materiais convencionais (como, por exemplo, a alumina), podem variar entre US\$ 500 e 3000 (RANI e KUMAR, 2021).

Membranas inorgânicas, apesar de seu custo mais elevado, apresentam vantagens como resistência à limpeza química e retro-lavagem frequente, possibilidade esterilização, resistência a altas temperaturas (até 500°C) e ao desgaste, estrutura de poro estável e bem definida, alta estabilidade química e vida útil elevada (FARD, MCKAY, *et al.*, 2018). Como requisitos para

determinado processo, membranas cerâmicas devem possuir alta permeabilidade, seletividade e durabilidade (GRAY, TSURU, *et al.*, 2019). O mercado de membranas inorgânicas ainda é pequeno, porém com expectativa de crescimento em um futuro próximo, com o aumento da atenção global para este tipo de membrana (FARD, MCKAY, *et al.*, 2018).

Dentre as membranas inorgânicas encontram-se as membranas cerâmicas. Para aplicações em tratamento de água, as membranas inorgânicas mais utilizadas são de alumina (Al₂O₃), titânia (TiO₂), zircônia (ZrO₂), sílica (SiO₂), entre outras. Estes materiais são exemplos de materiais comuns utilizados na fabricação de membranas cerâmicas, sendo possível a sua combinação. As membranas cerâmicas podem ser tubulares, de placa ou multicanais e sua fabricação envolve as etapas de preparação de pasta a partir de pó cerâmico (onde podem ser incorporados aditivos para melhoria da microestrutura, qualidade e estabilização), modelagem no formato necessário (onde podem ser utilizados diversos métodos como o método *slip casting*, prensagem, extrusão, entre outros) e tratamento térmico (podendo ser em várias etapas, afetando a porosidade, tamanho dos poros e resistência mecânica final da membrana) via calcinação e sinterização. Ainda, pode haver modificações via etapas adicionais de tratamento térmico, como controle de tamanho de poros ou deposição de camadas adicionais (FARD, MCKAY, *et al.*, 2018).

2.4.1 Processos de fabricação

Dentre os diversos métodos de fabricação de membranas cerâmicas, podem ser mencionados os métodos de extrusão, prensagem, deposição de vapor químico, oxidação anódica, processos sol-gel, revestimento por imersão e os métodos denominados "*slip-casting*" e "*tape-casting*". Quanto à forma resultante, as membranas podem ser planas, tubulares, capilares e de fibra oca. De forma geral, as etapas de fabricação de uma membrana cerâmica são: preparo de suspensão (mistura dos pós da matéria-prima com um líquido que dê coesão), modelagem no formato adequado e tratamento térmico, sendo que para membranas com múltiplas camadas o suporte pode ser coberto com as camadas desejadas antes da etapa de sinterização, e que esta etapa pode ser requerida mais de uma vez conforme o método de fabricação e cobertura (AMIN, ABDALLAH, *et al.*, 2016).

Tratando-se mais especificamente dos métodos de fabricação, o método de estado sólido utiliza tratamento térmico (>1000°C) nos pós da matéria -prima visando a difusão de cátions e ânions através das fronteiras dos grãos. Já o método "slip-casting" baseia-se na formação de camada de gel pela difusão de solventes nos poros da membrana, através da precipitação de partículas nas partes internas do molde, seguida de etapa rápida de consolidação. Apesar de boas propriedades de permeação, este método normalmente resulta em paredes espessas e requer longo tempo de moldagem. O método "tape-casting", por sua vez, pode ser desenvolvido continuamente em larga escala, e utiliza um equipamento que controla a espessura da camada formada por corte e também promove a evaporação do solvente da membrana, produzindo membranas planas de espessura de poucos milímetros. Outro método que possibilita a fabricação em larga escala de membranas cerâmicas é a extrusão, produzindo membranas tubulares. Neste processo, a pasta cerâmica passa através de extrusora, cujo bocal ditará o formato da membrana a ser produzida, que pode ter um ou múltiplos canais. O método de prensagem é comumente utilizado na área de pesquisa para fabricação de membranas de disco, produzindo membranas de espessura de aproximadamente 0,5 mm. Já o método sol-gel baseia-se na cobertura de suporte com camada de material formada a partir de precursores de sais de metal ou metais-orgânicos dissolvidos em diferentes meios, a depender da rota escolhida, que pode ser coloidal ou polimérica. Estas soluções cobertas nos suportes formam um gel, passando posteriormente por processo de secagem e sinterização, formando membrana inorgânica com controle do tamanho de poro e sua distribuição. Dentre os métodos que possibilitam coberturas muito finas de camadas em membranas, estão o de revestimento por imersão e deposição de vapor químico, utilizando para tal diferentes técnicas e possibilitando a modificação de propriedades superficiais. Ademais, existem métodos como a oxidação anódica, que baseia-se usualmente na anodização de alumínio e redução de íons de mercúrio, e o método "freezecasting" que utiliza processos de congelamento e sublimação para a formação de membranas a partir de suspensões (AMIN, ABDALLAH, et al., 2016).

O método de fabricação de prensagem pode ser subdividido em axial e isostática, e maiores detalhes a respeito de cada modalidade de fabricação de suportes por prensagem são apresentados por (MONASH, PUGAZHENTHI e SARAVANAN, 2013) e estão resumidos na FIGURA 1. A prensagem axial a úmido ainda pode contar com aglutinantes, que são removidos na etapa de sinterização (MONASH, PUGAZHENTHI e SARAVANAN, 2013).



FONTE: O autor, 2021.

2.4.2 Materiais de fabricação

Apesar de raramente utilizadas no tratamento de água potável e efluentes municipais devido ao seu alto custo, membranas cerâmicas vêm ganhando atenção devido ao decréscimo no custo de operação e fabricação juntamente com a melhoria na performance (FARD, MCKAY, *et al.*, 2018). A funcionalidade e performance das membranas cerâmicas estão estritamente relacionadas com o seu material de fabricação, e estas membranas são comumente fabricadas de materiais como alumina, zeólita, zircônia, sílica, titânia, entre outros materiais, podendo também ser membranas compósitas destes materiais e/ou outras matérias-primas como polímeros, por exemplo (HE, LYU, *et al.*, 2019). Entretanto, alguns destes materiais, como, por exemplo, a alumina, titânia e zircônia apresentam elevados custos e podem demandar altas temperaturas de sinterização (de até 1500°C), tornando o custo final da

membrana extremamente elevado (HUBADILLAH, OTHMAN, et al., 2018; AMIN, ABDALLAH, et al., 2016). Atualmente, há tendência de uso de materiais de baixo custo e, se possível, a reciclagem de co-produtos de indústrias visando aspectos econômicos e ambientais. Uma das soluções para o desenvolvimento de processos econômicos é a utilização de materiais de baixo custo de origem natural, que podem proporcionar todas as características desejáveis acima mencionadas e, em alguns casos, requerer baixas temperaturas no tratamento térmico, contribuindo para a redução no custo (GRAY, TSURU, et al., 2019). A utilização de materiais abundantes que requerem menores temperaturas de sinterização que materiais convencionais, como minerais naturais e resíduos industriais podem contribuir não somente com a redução de custo das membranas, mas também com a agregação de valor a estas matérias-primas e ao gerenciamento de resíduos. Dentre estes materiais, já amplamente estudados para separação e concentração de diversos resíduos e produtos, estão o caulim, a argila, a pozolana, cinzas volantes de carvão e escória de alto forno, por exemplo (SUN, WANG e GAO, 2020).

Argilas são rochas compostas por argilominerais, que por sua vez são os minerais mais abundantes da superfície da terra, possuindo estrutura cristalina em camadas, sendo fundamentalmente formados por silicatos de ferro, alumínio e/ou magnésio, e estruturados por folhas contínuas tetraédricas e octaédricas. Nas argilas também estão presentes matéria orgânica e minerais não argilosos. Pós de argila quando na presença de água podem apresentar plasticidade, com posterior enrijecimento após secagem, e dureza após sinterização acima de 1000°C (PETERLE, WEISS-ANGELI, et al., 2014; COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; SCAPIN, 2003). Portanto, estas e outras características tornam as argilas materiais adequados para a elaboração de membranas cerâmicas. De fato, argilas já vêm sendo amplamente exploradas em pesquisas relacionadas à fabricação de membranas cerâmicas (SAMAEI, GATO-TRINIDAD e ALTAEE, 2018), sendo utilizadas em muitos dos casos para produção de suportes e membranas assimétricas. Particularmente, minerais argilosos do sistema SiO₂-Al₂O₃, por apresentarem propriedades térmicas, reológicas e adsortivas interessantes, além de já terem sido relacionados com a confecção de membranas comparativamente menos custosas em relação a

outros materiais cerâmicos, vêm sendo reconhecidos (SUN, WANG e GAO, 2020).

A modificação de argilas visando a melhoria nas propriedades de membranas cerâmicas também é uma alternativa que pode trazer resultados interessantes. Neste âmbito, Henriques, Pedrassani, et al. (2017) estudaram o preparo de membranas cerâmicas a partir de argila modificada e não modificada termicamente, com a adição de agentes formadores de poros (amido de mandioca catiônico e farinha de mandioca), para aplicação na microfiltração de microalgas Acutodesmos obliguuos. A argila modificada termicamente passou por tratamento térmico a 500°C por 24h. Observou-se que as membranas preparadas a partir de argila termicamente tratada apresentaram maior porosidade e tamanho médio de poro, apresentando também fluxos de água e permeado semelhantes aos das membranas feitas de argilas não tratadas termicamente, porém a pressões inferiores, demonstrando a vantagem da utilização de membranas preparadas a partir de argilas tratadas termicamente tendo em vista a melhor performance de filtração. Por outro lado, a membrana produzida a partir de argila tratada termicamente apresentou resistência mecânica muito inferior àquela feita com argila não tratada e aos valores reportados na literatura.

Visando a melhoria da resistência mecânica das membranas preparadas a partir de argilas tratadas termicamente (além do estudo do efeito de outras propriedades), Xavier, Oliveira, *et al.* estudaram a adição de resíduo de casca de ovo como agente melhorador de resistência mecânica, que se mostrou efetivo para tal efeito. Neste estudo também foi avaliado o efeito da temperatura (500 e 600°C) do tratamento térmico nas propriedades das membranas, e observou-se que um aumento na temperatura do tratamento térmico resulta em membranas com maior porosidade e menor resistência mecânica. Vale ressaltar que neste estudo também foi utilizado agente formador de poros (amido de mandioca catiônico) que contribuiu com aumentos na porosidade e reduções na resistência mecânica. De forma geral, concluiu-se que as membranas preparadas a partir de argila termicamente tratada, apesar de apresentarem similaridades entre as fases em relação às preparadas a partir de argila natural, apresentam propriedades superiores, com maiores valores de porosidade e permeabilidade, sem afetar a retenção das microalgas estudadas. Estas diferenças podem ser atribuídas à formação de metacaulinita (MKaol - Al₂Si₂O₇) a partir da caulinita (Kaol - Al₂Si₂O₅(OH)₄) durante o tratamento térmico, de acordo com a reação apresentada pela (EQUAÇÃO 1).

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O_{(g)}$$
(EQUAÇÃO 1)

Portanto, argilas tratadas termicamente são uma alternativa promissora para a confecção de membranas cerâmicas, que aliam as características de uma matéria-prima natural, abundante e de baixo custo com a produção de membranas com melhores características de permeabilidade, agregando valor a estes materiais.

2.4.3 Utilização de aditivos em membranas cerâmicas

Diversos aditivos são empregados na fabricação de membranas cerâmicas para variados fins, como, por exemplo, a formação de poros ou a atuação na transformação de fases. Estas, por sua vez, podem resultar no melhoramento de propriedades da membrana como a estabilidade térmica, resistência mecânica, plasticidade, entre outros. Ainda, alguns aditivos podem auxiliar na sinterização das membranas, promovendo a formação, a menores temperaturas, de fases vítreas fundidas (ABDULLAYEV, BEKHEET, *et al.*, 2019).

2.4.3.1 Nióbio

O nióbio é um metal refratário que apresenta propriedades interessantes como estabilidade química e térmica, baixa expansão térmica, resistência à corrosão, biocompatibilidade, entre outras. Estas propriedades permitem que o nióbio possua uma vasta gama de aplicações, como materiais de construção para equipamentos e para exploração marítima, biomateriais, na área de eletrônicos, entre outras. Camadas de seus óxidos, em especial o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) demonstraram ter resistência mecânica e química (a ácido e base), estabilidade térmica, no ar e em água, possuindo diversas aplicações tecnológicas como em capacitores, no campo catalítico, em sensores de gás,

entre outros, atraindo atenção para este material. Estas camadas podem ser de barreira ou porosas, sendo criadas pela anodização do Nb (BABAEI, FATTAH-ALHOSSEINI e CHAHARMAHALI, 2020). Apesar de ser mundialmente produzido como um co-produto de operações de mineração, atualmente a vasta maioria (aproximadamente 99%) da produção de concentrado de nióbio é realizada pelo Brasil e pelo Canadá, sendo que a produção total brasileira é muito superior. No Brasil, esta produção pode ser atribuída majoritariamente à mina de Araxá, com parte da produção também proveniente da mina de Catalão. Entretanto, existem depósitos ainda inexplorados de nióbio no Canadá, na África e no Brasil (GIBSON, KELEBEK e AGHAMIRIAN, 2015). Portanto, a utilização do nióbio em aplicações e produtos tecnológicos de alto valor agregado, com o desenvolvimento de tecnologias voltadas para este fim podem ser estratégicos para o Brasil.

Os óxidos de nióbio formam um sistema versátil e complexo, que pode fornecer propriedades físicas interessantes e variadas aos materiais (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016). Nestes sistemas podem existir "diversas fases estequiométricas e não estequiométricas, algumas das quais têm diversos polimorfos, alguns dos quais são metaestáveis" (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016, p. 2-3). As propriedades do sistema, por sua vez, são dependentes da fase, do polimorfo e da estequiometria, e as variáveis que podem afetar as características estruturais dos óxidos de nióbio são, entre outras, a matériaprima, a técnica de sintetização e temperatura (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016).

Dentre os diversos óxidos de nióbio existentes (cada qual com seu estado de valência), o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é o mais comum, sendo amplamente investigado em pesquisas e possuindo a maior gama de aplicações (MA, GUO, *et al.*, 2020). O Nb₂O₅, que pode existir tanto no estado amorfo quanto em diversos polimorfos cristalinos (como os diferentes polimorfos monoclínicos e tetragonais, o ortorrômbico e pseudohexagonal), é o estado termodinamicamente mais estável do sistema nióbio-oxigênio (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016; MA, GUO, *et al.*, 2020), sendo sua fabricação geralmente simples e de baixo custo (MA, GUO, *et al.*, 2020). Esta variedade de estruturas vem das diversas possibilidades de combinações de ligações

octaédricas que são capazes de produzir a razão de 2,5 para a relação O/Nb. (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016). Os pentóxidos de nióbio, encontram diversas aplicações, e dentre elas estão: na produção de capacitores, catalisadores, em baterias de lítio, em biossensores eletroquímicos, em coberturas rígidas para óculos e lentes ópticas, dentre muitas outras já reportadas na literatura, que advém de propriedades interessantes como alta resistência mecânica, estabilidades térmica e química, boas propriedades ópticas e catalíticas (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016). O polimorfo monoclínico H-Nb₂O₅ é o mais estável e também um dos mais comuns, sendo facilmente obtido através de aquecimento, a altas temperaturas, de qualquer polimorfo, óxido de nióbio de menor estequiometria, nióbio metálico e precipitados de ácidos nióbicos, podendo também ser obtido por outros meios (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016). Uma revisão detalhada a respeito dos óxidos de nióbio, suas estruturas e fases, assim como de suas propriedades pode ser encontrada no trabalho de Nico, Monteiro e Graça (2016).

Apesar da ampla aplicação em diversos campos tecnológicos, as publicações visando a aplicação do Nb₂O₅ no campo das membranas cerâmicas ainda são muito reduzidas, sendo este material reportado como inovador em trabalhos que o utilizaram visando a fabricação de membranas de fibra oca, por exemplo (FERREIRA, BESSA, et al., 2018; FERREIRA, BESSA, et al., 2019). Ferreira, Bessa, et al. (2018) propuseram a utilização de pentóxido de nióbio para a fabricação de membranas de fibra oca, avaliando a influência da temperatura de sinterização na estrutura destas membranas. Foram avaliados aspectos morfológicos e de estrutura cristalina, que revelaram a presença da fase monoclínica H-Nb₂O₅ no material em todas as temperaturas de sinterização. O material apresentou estabilidade térmica, e a formação de duas estruturas distintas de partícula na temperatura de sinterização de 1350°C, circular e em forma de haste, nas superfícies interna e externa, respectivamente. Apesar do Nb₂O₅ ter sido capaz de produzir as membranas de fibra oca, sua aplicabilidade como membrana de separação foi reportada como limitada devido a baixa resistência mecânica e seletividade, o que foi atribuído ao elevado tamanho de partícula da matéria-prima. Ferreira, Bessa, et al. (2019) estudaram a fabricação de membranas de fibra oca assimétricas através do uso de Nb₂O₅, avaliando a

influência da temperatura de sinterização e parâmetros de extrusão nas membranas produzidas, obtendo-se membranas com diferentes morfologias. Foi utilizado o método de inversão de fases, e reportou-se que foi possível a obtenção de membranas com resistência à flexão e permeabilidade hidráulica adequadas.

Ao longo da pesquisa bibliográfica do presente trabalho, constatou-se escassez de artigos envolvendo a utilização de Nb₂O₅ para fabricação de membranas cerâmicas, e não foram encontrados artigos envolvendo o uso deste óxido como aditivo em membranas de microfiltração, por exemplo, e nem a aplicação de membranas preparadas a partir deste óxido para a purificação de efluentes oleosos. Portanto, a investigação da utilização de pentóxido de nióbio na fabricação e aplicação de membranas cerâmicas ainda necessita ser amplamente explorada, e pode revelar outros campos promissores para a utilização deste material.

2.4.3.2 Titânio

O titânio é um metal abundante de alta resistência, muito utilizado em ligas metálicas, tubulações, aplicações biomédicas, entre outros, podendo contribuir com características como baixa densidade, resistência térmica e à corrosão. Uma de suas maiores aplicações é na forma de óxido de titânio (IV) ou dióxido de titânio (TiO₂) (Royal Society of Chemistry). O dióxido de titânio, um material semicondutor, possui diversas aplicações em diversas áreas como em sensores de gás, dispositivos fotovoltáicos, fotocatálise, como pigmento, em células solares e na geração de gás hidrogênio, devido a propriedades interessantes como estabilidade térmica, atoxicidade, abundância e inércia química. O TiO₂ é um polimorfo que apresenta três fases cristalinas: anatásio, rutilo e bruquita, sendo as duas primeiras tetragonais e a última ortorrômbica. Com relação à estabilidade destas fases, a fase bruquita é instável, a fase anatásio metaestável e a fase rutilo a mais estável (COSTA, VILAR, *et al.*, 2006; ZHANG e LI, 2020). A transformação de fases entre anatásio e rutilo ocorre através do aquecimento a altas temperaturas, entre 450 e 850°C (ZHANG e LI,

2020). Há autores que reportam que a fase rutilo forma-se a temperaturas acima de 1000°C (COSTA, VILAR, *et al.*, 2006).

Ao contrário do Nb₂O₅, o TiO₂ é amplamente explorado na pesquisa e na comercialização de membranas cerâmicas. Características do TiO₂ como atividade fotocatalítica, hidrofilicidade, alta estabilidade química, fotoestabilidade (na absorção de luz UV) e baixa toxicidade permitem a sua aplicação na fabricação e modificação de membranas cerâmicas, melhorando propriedades como a eficiência de remoção, resistência à incrustação, custos relativamente baixos (quando comparado a outros materiais tradicionais de fabricação de membranas cerâmicas), integração de processos de filtração e fotocatálise, podendo ser utilizado como um material catalítico auto-limpante (LI, SUN, *et al.*, 2019; WANG, LIU e MENG, 2007; ALIAS, HARUN e LATIF, 2018).

Um grande número de publicações envolvendo o uso de TiO₂ na fabricação e/ou modificação de membranas cerâmicas pode ser encontrado na literatura, e dentre estas modificações está, por exemplo, a deposição de camada filtrante de TiO₂ em membranas assimétricas. Vale ressaltar que estes estudos muitas vezes exploram juntamente com o TiO₂ outros materiais (como o caulim e a alumina, por exemplo), que são utilizados para a fabricação dos suportes e também na modificação destas membranas. Diversas publicações exploram também o efeito catalítico destas membranas, e as aplicações das membranas estudadas são as mais diversas, como, no tratamento/remoção de: monóxido de nitrogênio e poeira em gases de exaustão (PAN, CHEN, *et al.*, 2020), solução de nanosferas de poliestireno (ZHANG, NG, *et al.*, 2021), emulsão O/A e albumina de soro bovino (MONASH e PUGAZHENTHI, 2011), ácido húmico (ALIAS, HARUN e LATIF, 2018), corante (BOUAZIZI, BREIDA, *et al.*, 2017), solução de azul de metileno (WANG, LIU e MENG, 2007) e ácido húmico, ácido tânico, dentre outros (LI, SUN, *et al.*, 2019).

A utilização de TiO₂ como auxiliar de sinterização também é amplamente reportada e empregada na fabricação de membranas e suportes cerâmicos, especialmente nas membranas de alumina (LIANG, HUANG, *et al.*, 2021a; YANG, CHANG, *et al.*, 2018; DONG, HAMPSHIRE, *et al.*, 2010). Auxiliares de sinterização são substâncias que promovem a redução da temperatura de sinterização através da formação de solução sólida com a principal fase cristalina

ou pela redução da resistência à transferência de massa por difusão através da formação de fase líquida. Outros auxiliares de sinterização reportados na literatura são o CuO, MgO, caulim, entre outros. Vale ressaltar que a redução na temperatura de sinterização é um importante parâmetro na redução do custo de fabricação de membranas cerâmicas, influenciando diretamente na sua viabilidade econômica e aplicação comercial (LIANG, HUANG, *et al.*, 2021a). Estes auxiliares podem promover a densificação de membranas cerâmicas, balanceando parâmetros como a porosidade e a resistência mecânica destas membranas (LIANG, HUANG, *et al.*, 2021a; YANG, CHANG, *et al.*, 2018).

Portanto, o TiO₂ já se mostrou como um material interessante para a fabricação e modificação de membranas cerâmicas, fornecendo propriedades atrativas a estes materiais, e a sua utilização na fabricação de membranas preparadas a partir de argilas termicamente tratadas pode fornecer informações e resultados relevantes.

2.4.4 Microfiltração de emulsões óleo-em-água com membranas cerâmicas

A grande quantia de efluentes oleosos gerada por atividades industriais (como as indústrias petroquímica, metalúrgica, de alimentos, dentre outras), faz com que estes resíduos sejam uma grande preocupação em termos ambientais, podendo gerar graves danos e demandando metodologias efetivas de tratamento. Dentre estes efluentes, estão as emulsões O/A. Neste contexto, visando a purificação da água (separação das emulsões O/A), as tecnologias de separação por membranas, como a UF e MF, são consideradas como alternativas eficientes, sendo capazes de remover inclusive gotas pequenas de óleo (PADAKI, MURALI, *et al.*, 2015; TUMMONS, HAN, *et al.*, 2020; USMAN, OTHMAN, *et al.*, 2021). Logo, tendo em vista a importância desta técnica de separação, ela vem sendo amplamente estudada ao longo dos anos e diversos autores já investigaram e modelaram a microfiltração de emulsões O/A de diversas origens com membranas cerâmicas.

A TABELA 1 apresenta um resumo de publicações que exploraram a fabricação de membranas cerâmicas em formato de disco a partir de precursores de baixo custo, com aplicação na purificação de emulsões O/A. Os valores que

são antecedidos pelo símbolo de aproximação (~) referem-se àqueles nos quais foi necessária sua leitura em gráficos. Quando a permeabilidade não foi fornecida nas unidades do sistema internacional (m/(s.Pa)), os valores convertidos foram fornecidos entre parênteses na respectiva coluna para fins de comparação.
Referência	Material de fabricação	Método de fabricação	Temperatura- tempo de sinterização	Porosidade (%)	Resistência (MPa)	Permeabilidade
VASANTH, PUGAZHENTHI e UPPALURI (2013)	Precursores inorgânicos de baixo custo e argila (Caulim, quartzo, carbonato de cálcio e dióxido de titânio)	Compressão uniaxial (50 MPa)	900°C - 6h	23-30	10-34	0,37-3,97.10° m/(s.kPa) (0,37-3,97.10° ⁵)
NANDI, MOPARTHI, <i>et al.</i> (2010)	Caulim, quartzo, feldspato, carbonato de sódio, ácido bórico e metassilicato de sódio		900°C - 5h	23,6		1,94.10 ^{.9} m ³ (m².Pa.s)
MITTAL, JANA e MOHANTY (2011)	Argila, caulim, carbonato de sódio, metassilicato de sódio, ácido bórico e água para o suporte e acetato de celulose para a camada superior (membrana compósita cerâmica e polimérica)	Paste casting + dip coating	1000°C - 4h	56		4,418.10 ⁷ m³(m²kPa.s) (4,418.10 ¹⁰)
AGARWAL, SAMANTA, <i>et al.</i> (2020)	Caulim, cinzas volantes de carvão, carbonatos de cálcio e sodio, ácido bórico e metassilicato de sódio	Paste casting	700-900°C - 2h	29,82-40,98	~ 7,2-26	2,05.10 ^{°-} 16,72x10 ⁻⁹ m/(s.Pa)
KAUR, BULASARA e GUPTA (2016)	Caulim, carbonatos de cálcio e de sódio, ácido bórico e metassilicato de sódio	Paste method	900°C- 4h	0-52,51	22-62	0-28,52.10 ⁻¹⁰ m³/(m².Pa.s)
ARZANI, MAHDAVI, et al. (2016)	Caulim	Prensagem uniaxial (500 bar)	1150°C - 3h	23,1-56,9	14,2-32,8	ı
ZOU, QIU, <i>et al.</i> (2019)	Suporte: Cinzas volantes, fibras de mulita, álcool polivinílico e glicerol Membrana: Alumina, metil celulose e ácido nítrico	Prensagem a seco (20 MPa)	Suporte: 800-1200 °C Membrana: 1050°C - 2h	~ 1-31	~ 12,5 - 47,5	~ 45-9200 L/(m ² .bar.h) ~ (1,25.10 ⁻¹⁰ -2.56.10 ⁴)
JIANG, ZHOU, <i>et al.</i> (2020)	Carboneto de silício, resíduos de zeólita NaA, carvão ativado, álcool polivinilico	Prensagem a seco (8 MPa)	850-1050°C -2h	43-48	28-45	~ 2800-12300 L/(m².bar.h) ~ (7,78.10 ^{°3} -3,42.10 [®])
SURESH e PUGAZHENTHI (2017)	Suporte: Caulim, pirofilita, feldspato, argila esférica, quartzo, carbonato de cálcio e álcool polivinílico Membrana: dióxido de titânio	Prensagem uniaxial (50 MPa) + rota hidrotermal	950°C - 6h	43,32-45,57	ŗ	·
MALIK, BULASARA e BASU (2020)	Caulim, cinzas volantes, dolomita, metassilicato de sódio e ácido bórico	Prensagem	800-1000°C	~ 29-50,5	~ 17-55	

TABELA 1 - Revisão da literatura de artigos de confecção de membranas cerâmicas em formato de disco para tratamento de emulsões O/A

FONTE: O autor (2021).

36

*A vazão de fluxo cruzado de 2,78.10 $^7 \, \text{m}^3/\text{s}$

Portanto, é possível verificar que na fabricação de membranas cerâmicas a partir de precursores de baixo custo são utilizados diversos materiais, sendo comumente utilizados o caulim, o quartzo e a argila. Como aditivos (formadores de poros, aglutinantes e plastificantes, por exemplo) são amplamente empregados o carbonato de cálcio, álcool polivinílico, metassilicato de sódio e ácido bórico. Resíduos como as cinzas volantes também são amplamente empregados na confecção destas membranas. Dentre os artigos mencionados, diversos são os objetos de estudo analisados em cada caso, como, dentre outros, a influência da velocidade tangencial e da PTM no processo de microfiltração (VASANTH, PUGAZHENTHI e UPPALURI, 2013), a modelagem do fluxo de permeado com modelos clássicos de filtração e através de redes neurais (NANDI, MOPARTHI, et al., 2010), a confecção de membranas compósitas (MITTAL, JANA e MOHANTY, 2011), estudos de variação de composição e/ou temperatura de sinterização da membrana (ARZANI, MAHDAVI, et al., 2016; KAUR, BULASARA e GUPTA, 2016; AGARWAL, SAMANTA, et al., 2020; JIANG, ZHOU, et al., 2020; MALIK, BULASARA e BASU, 2020), e estudos envolvendo membranas assimétricas (SURESH e PUGAZHENTHI, 2017; ZOU, QIU, et al., 2019).

A TABELA 1 apresenta as propriedades ou faixa de propriedades obtidas pelos autores para as membranas confeccionadas, e pode ser utilizada para efeito de comparação das propriedades obtidas e materiais de fabricação utilizados nos diferentes estudos, assim como da variabilidade dos diferentes valores obtidos. Em diversos dos artigos (por exemplo, em artigos que exploram variações na composição e/ou temperatura de sinterização das membranas) os autores selecionam uma (ou algumas das) membranas avaliadas, com base em propriedades de interesse, para aplicação nos ensaios de filtração. A TABELA 2 resume as propriedades das membranas selecionadas pelos autores citados na TABELA 1, assim como suas propriedades de filtração e a concentração das emulsões O/A utilizadas. De maneira geral, foram reportadas as propriedades das membranas escolhidas como mais adequadas pelos respectivos autores. Quando da realização de mais de um ensaio de filtração, selecionou-se os ensaios que utilizaram as condições experimentais mais semelhantes com as do presente trabalho para efeitos de comparação. Os valores de rejeição reportados foram os máximos obtidos (ou os relativos ao final do experimento), e fluxo de permeado corresponde ao último valor medido por cada autor. Novamente, nos casos em que foi necessária a leitura dos dados em gráficos utilizou-se o símbolo de aproximação, e os valores reportados e unidades referem-se àqueles reportados no artigo. Visando permitir a comparação, quando não reportados nestas unidades, os valores convertidos de pressão (em kPa) e fluxo (em m/(s.Pa)) foram indicados entre parênteses após os valores reportados.

Referência	T _{sinterização} (°C)	Porosidade (%)	Resistência (MPa)	PTM	Permeabilidade	Fluxo inicial (J ₀)	Último fluxo de permeado medido - tempo	Concentração da emulsão (mg/L)	Rejeição (%)
VASANTH, PUGAZHENTHI e UPPALURI (2013)	006	26	12	69 kPa	2,34.10 ^{.6} m/(kPa.s) (2,34.10 ^{.9})	~5.10 ^{.5} m/s	~ 2,5.10 ^{.5} m/s - 30 min ^{*1}	100	~ 93%
NANDI, MOPARTHI, <i>et al.</i> (2010)	006	23.6		68.95 kPa	1,94.10 ^{.9} m³/(m².Pa.s)	32,6.10 ⁻⁶ m³/(m².s)	$5,4.10^{-6} m^3/(m^2.s) - 60 min$	125	88%
MITTAL, JANA e MOHANTY (2011)	1000	56		69 kPa	4,418.10 ⁻⁷ m ³ /(m ² .kPa.s) (4,418.10 ⁻¹⁰)	~ 2,5.10 ⁻⁵ m ³ /(m ² .s)	∼ 0,4.10 ^{.5} m³/(m².s) - 40 min	200	
AGARWAL, SAMANTA, <i>et al.</i> (2020)	006	~ 34,3	~ 20	63 kPa	15,95.10 ⁻³ m ³ /(m ² .MPa.s) (15,95.10 ⁻⁹)	$\sim 25.10^{-5} m^3/(m^2.s)$	\sim 15.10 ⁻⁵ m ³ /(m ² .s) - 30 min	100	97,76
KAUR, BULASARA e GUPTA (2016)	006	37	48	103 kPa	7,94.10 ⁻¹⁰ m³/(m².Pa.s)	~ 0,29 m³/(m².h) (8,06.10 ⁻⁵)	~ 0,175 m³/(m².h) - 30 min ~(4,68.10 ⁻⁵)	100	~ 91,5
ARZANI, MAHDAVI, <i>et al.</i> (2016)	1150	49,4	21,6	2 bar (200)	·		15.6 kg/(m²h) - 90 min (4,33.10 ⁻⁶)* ²	200	97,2
ZOU, QIU, <i>et al.</i> (2019)	1050	34.5*	30,30*	0.5 bar (50)	450 L/(m².bar.h) (1,25.10 ³)	~ 480 L/(m ² .bar.h) ~ (6,68.10 ⁻⁵)	~ 175 L/(m².bar.h) - 300 min ~ (2,43.10 ⁻⁵)	200 mg/L	66< ~
JIANG, ZHOU, <i>et al.</i> (2020)	1000	44	45	0.5 bar (50)	3700 L/(m².bar.h) (1,03.10 ^{.8})	~ 2800 L/(m ² .bar.h) ~ (3,89.10 ⁻⁴)	~1200 L/(m ² .bar.h) - 80 min ~(1,67.10 ⁴)	100	92
SURESH e PUGAZHENTHI (2017)	950	43,32		69 kPa		~4.10 ⁻⁵ m ³ /(m ² .s)	~ 3.10 ⁻⁵ m ³ /(m ² .s) - 30 min ^{*3}	200	99,94
MALIK, BULASARA e BASU (2020)	006	46,3	49,4	1.03 bar (103)		$\sim 1,25.10^4 m^3/(m^2.s)$	$\sim 0,9.10^4 { m m}^3/({ m m}^2.{ m s})$ - 20 min	100	~ 93
*Valores relativos ao suporte esti *1Taxa de fluxo tangencial de 2,7	udado 8.10 ⁻⁷ m³/s								
^{*2} Fluxo mássico convertido em fli	uxo volumétrio.	o aproximando a	densidade como	sendo igual à	da água (1000 kg/m³); velocic	lade tangencial de 1,5 m/s			
* ³ Velocidade tangencial de 0,08	35 m/s								

TABELA 2 - Resumo das propriedades das membranas e características de filtração das membranas selecionadas pelos autores das publicações resumidas na TABELA 1

FONTE: O autor (2021).

Apesar do grande número de publicações já existentes, os interesses nesta área são crescentes, e há diversas áreas para potencial exploração em pesquisa no campo da microfiltração, que revelou sua importância com aumento significativo nas publicações entre 2009 e 2018. Os principais tópicos com tendência crescente de pesquisa, onde o número de publicações mais do que dobrou no período considerado, são técnicas de fabricação por inversão de fases, revestimento e *electrospinning* e aplicações da microfiltração na indústria alimentícia. Por outro lado, uma tendência de decréscimo nas pesquisas em áreas como modelagem e simulação pode ser observada, e esta pode ser atribuída à complexidade dos modelos numéricos e dificuldade de descrição para sistemas altamente incrustantes (ANIS, HASHAIKEHA e HILAL, 2019).

2.5 MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS

Os modelos de bloqueio de poro permitem o conhecimento de quais mecanismos de incrustação atuam no sistema avaliado, sendo que mais de um mecanismo pode atuar ao mesmo tempo ou sequencialmente (FIELD e WU, 2011).

Os possíveis mecanismos de bloqueio de poros são os bloqueios: completo, intermediário, interno (ou padrão) e por formação de torta (FIELD e WU, 2011). Estes, se relacionam às interações entre as partículas e os poros da membrana (e a relação entre seus tamanhos), e como a incrustação se desenvolve em determinado sistema. No mecanismo de bloqueio completo de poros as partículas não se depositam umas sobre as outras, e cada partícula contribui com a obstrução de um único poro, o que ocorre quando o diâmetro médio das partículas de soluto é superior ao diâmetro médio dos poros da membrana. Já a lei de bloqueio intermediário ou parcial supõe que as partículas podem depositar-se umas sobre as outras além de selarem os poros, sendo neste caso os diâmetros médios dos poros e das partículas comparáveis. Para o mecanismo padrão, interno ou de constrição, a adsorção ou depósito de partículas no interior dos poros comina na redução de seus volumes, o que ocorre quando o diâmetro médio das partículas a serem retidas é inferior ao diâmetro médio dos poros das membranas, permitindo com que as partículas se depositem no interior destes poros, devido, entre outros fatores, à tortuosidade dos canais porosos. Finalmente, para a lei de formação de camada de torta há a formação de camada de torta pela deposição (e acúmulo) de partículas na superfície da membrana, que age como uma resistência adicional à filtração e pode influenciar significativamente as características de separação da membrana. Como no mecanismo de bloqueio completo, no caso da formação de torta o diâmetro médio das partículas a serem retidas pela membrana é superior ao diâmetro médio dos poros desta membrana (KUMAR, GHOSHAL e PUGAZHENTHI, 2015; OCHANDO-PULIDO e MARTÍNEZ-FEREZ, 2017).

Field et al. (1995) adaptaram a forma da lei de bloqueio de poros para filtração a pressão constante proposta por Hermia (1982, apud Field et al., 1995), para filtrações a fluxo tangencial, considerando os mecanismos de remoção superficial de partículas decorrentes do fluxo tangencial. A forma unificada para microfiltração a fluxo tangencial apresentada pelos autores pode ser visualizada na (EQUAÇÃO 2).

$$-\frac{dJ}{dt}J^{n-2} = k(J - J^*)$$
(EQUAÇÃO 2)

Na (EQUAÇÃO 2) n depende do mecanismo de bloqueio de poros, t corresponde ao tempo de filtração, J ao fluxo volumétrico (FIELD, WU, *et al.*, 1995), e J^{*} foi definido por Field, Wu, *et al.* (1995) como um fluxo crítico, que, de acordo com Field e Wu (2011) pode ser considerado como o fluxo no estado estacionário, para tempos moderados a longos de filtração. A (EQUAÇÃO 2) pode ser utilizada para os modelos de bloqueio por formação de torta (n=0), intermediário (n=1) e completo (n=2). Nesta equação, o parâmetro k também depende do mecanismo de bloqueio de poros, e pode ser determinado através de ajuste da (EQUAÇÃO 2) (com o valor de n correspondente) aos dados experimentais.

A modelagem de um sistema de filtração com as leis mencionadas acima permite uma melhor compreensão dos fenômenos físicos que ocorrem na interação fluido/membrana do sistema avaliado, e pode fornecer informações relevantes para o controle operacional (OCHANDO-PULIDO e MARTÍNEZ-FEREZ, 2017). Considerando a avaliação de mais de um tipo de membrana com o mesmo efluente a ser tratado, como no presente trabalho, este tipo de

modelagem pode fornecer informações importantes a respeito das interações que ocorrem nos sistemas avaliados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS

3.1.1 Preparo da argila e tratamento térmico

Como experimentos preliminares (XAVIER, OLIVEIRA, et al., 2019; HENRIQUES, PEDRASSANI, et al., 2017) demonstraram que com argila termicamente tratada é possível a obtenção de membranas mais porosas e com propriedades superiores de filtração, todas as membranas foram confeccionadas a partir de argila termicamente tratada. Inicialmente, argila comercial Faiança (Cermassa Pastacer LTDA/Campo Largo/Paraná) foi seca em estufa por 24h a 100°C e moída em uma galga mecânica. Em seguida pesaram-se porções de 400 g de argila, que foram inseridas em cadinhos e submetidas a tratamento térmico em forno (Linn - Elektro Therm) a 500°C por 24h, com rampa de aquecimento de 5°C/min e resfriamento lento através do desligamento do forno, que foi mantido fechado até atingir temperaturas próximas da ambiente. Então, o material foi moído em moinho de bolas de bancada (TECNAL) com esferas de alumina por 40 minutos (tempo suficiente para toda a argila passar pela abertura da peneira utilizada para classificação) e classificado em peneira com abertura de #60 Tyler/Mesh (0,250 mm). Os resultados dos procedimentos mencionados anteriormente estão ilustrados na FIGURA 2.

FIGURA 2 - Procedimentos de preparo da argila e tratamento térmico



Argila úmida



Argila seca triturada na galga



Argila após o tratamento térmico



Peneiramento após moagem no moinho de bolas

FONTE: O autor (2021).

3.1.2 Inserção dos aditivos

No presente trabalho foram analisadas e aplicadas membranas preparadas a partir de argila tratada pura e com dois aditivos distintos: dióxido de titânio (TiO₂) (98,5% - Êxodo científica/Brasil), e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) (98,5% Std HP – Fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração CBMM/Brasil).

Para incorporação dos aditivos, uma quantidade de 10% em massa destes componentes foi adicionada à argila termicamente tratada. Duas condições foram testadas: adição direta dos aditivos na argila termicamente tratada, e homogeneização da argila e dos aditivos com água destilada, com posterior secagem. Constatou-se experimentalmente que a adição direta dos aditivos na argila originava, ao final do processo de confecção, membranas com incidência de defeitos como trincas e rachaduras. Por outro lado, o procedimento de homogeneização da argila e dos aditivos com água destilada e posterior secagem propiciou membranas uniformes, sem que estes defeitos como trincas e rachaduras fossem observáveis após o processo de sinterização. Portanto, optou-se por utilizar este procedimento para a confecção de todas as membranas utilizadas e reportadas no presente trabalho.

Para o procedimento mencionado, adotado para a confecção das membranas deste trabalho, adicionou-se 10% em massa de aditivos na argila termicamente tratada, e foram adicionados 300 mL de água destilada para cada 60 g de mistura água mais aditivos. Então, esta suspensão de argila em água foi agitada (IKA Eurostar Digital) por 30 minutos a 1200 rpm, e em seguida seca em estufa por 24 horas, passando por moagem manual e novo peneiramento em peneira #60 Tyler/Mesh ao final. Para fins de nomenclatura, denominou-se a argila termicamente tratada pura como S-Ap (argila pura sem sinterização), e a argila enriquecida com TiO₂ e Nb₂O₅ como S-Ti e S-Nb, respectivamente.

3.1.3 Conformação das membranas

Dois formatos de membrana plana foram confeccionados: corpos de prova na forma de paralelepípedos (L=6 cm, H=2 cm, E=0,5 cm), utilizados nas

etapas de caracterização dos materiais, e membranas na forma de disco (D=5 cm, E=0,5 cm), utilizadas nos ensaios de permeabilidade e microfiltração.

Para tal, o pó composto de argila e aditivos foi homogeneizado com água destilada na proporção de 81% de sólidos e 19% de água, definida a partir de testes experimentais, sendo a composição que melhor permitiu a conformação das membranas. Então, esta mistura foi submetida à prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica a 25 MPa por 2 minutos, em moldes no respectivo formato. Após a etapa de moldagem, as membranas foram submetidas a secagem por 24h em estufa e em seguida sinterizadas por 30 minutos com rampa de aquecimento de 5°C/min (Linn - Elektrotherm) e resfriamento lento até a temperatura ambiente, através do desligamento do forno. Utilizaram-se três temperaturas de sinterização distintas: 1000, 1100 e 1150°C. O processo de inserção dos aditivos e conformação das membranas foi esquematizado na FIGURA 3, e exemplos das membranas confeccionadas podem ser visualizados na FIGURA 4. As membranas confeccionadas de argila pura foram denominadas com a sigla "Ap", e as membranas contendo Nb₂O₅ e TiO₂ com as siglas "Nb" e "Ti", respectivamente. As temperaturas de sinterização de 1000, 1100 e 1150°C foram simbolizadas por "10", "11" e "15", respectivamente. Por exemplo, Ap-11 representa a membrana feita de argila pura sinterizada a 1100°C, e Ti-10 a membrana contendo TiO₂ sinterizada a 1000°C.



FIGURA 3 - Processo de inserção dos aditivos e conformação das membranas

FONTE: O autor (2021).

FIGURA 4 - Membranas confeccionadas



FONTE: O autor (2021). LEGENDA: a) Corpos de prova retangulares; b) Membranas em forma de disco.

3.2 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE E FILTRAÇÃO

3.2.1 Compactação das membranas

Para os ensaios de compactação, permeabilidade hidráulica e microfiltração, utilizou-se um sistema composto por um tanque de alimentação, um módulo de filtração para membranas de disco, uma bomba (SEAFLO, SFDP 1-014-100-22 – 12V - 5,1 LPM), uma fonte elétrica (ICEL Manaus OS-6000 30V-6^a), um tanque de coleta de permeado, posicionado em cima de uma balança eletrônica (MARTE AS5500C) para medição periódica da massa de permeado. O sistema ainda possuía uma válvula e um manômetro (Genebre – Ø63 – Glicerina – 4 bar), para controle da pressão transmembrana (PTM). O módulo de filtração operou com fluxo tangencial.

Os ensaios de compactação foram realizados com o intuito de remover partículas soltas que podem ter permanecido na membrana após as etapas de fabricação e também para padronização das membranas, uma vez que estas sofrem adensamento sob pressão (HENRIQUES, 2017; MELO, 2019). Para tal, água destilada foi adicionada ao sistema e permeada através da membrana a uma pressão de 0,8 bar por 1h, à temperatura ambiente. Todas as membranas submetidas a ensaios de permeabilidade hidráulica e microfiltração passaram previamente pelo processo de compactação.

3.2.2 Permeabilidade hidráulica e resistência intrínseca das membranas

Para avaliar a permeabilidade hidráulica, verificou-se a variação no fluxo de água pura em função da PTM aplicada. Para tal, utilizou-se o sistema descrito no tópico 3.2.1, no qual foi alimentada água destilada e foram aplicadas pressões na faixa entre 0,2 e 0,9 bar, com variações de 0,1 em 0,1 bar, à temperatura ambiente. Para cada pressão, a massa de permeado foi colhida em triplicata, em intervalos de tempo de 1,5 minutos. Então, o fluxo mássico (J_M) foi calculado através da (EQUAÇÃO 3), através do intervalo de tempo (t), da massa de permeado (m_p) e da área efetiva de filtração (A). O fluxo mássico foi convertido em fluxo volumétrico (J) considerando-se a densidade do permeado como sendo igual à da água ($\rho \cong 1000 \text{ kg/m}^3$).

$$J_{M} = \frac{m_{p}}{A.t}$$
(EQUAÇÃO 3)

Para obtenção dos valores de permeabilidade hidráulica (L_p), para cada membrana, foi plotado o fluxo volumétrico em função da PTM, sendo o valor de permeabilidade o coeficiente angular da reta gerada, conforme descrito na (EQUAÇÃO 4).

$$J = L_p. PTM$$
 (EQUAÇÃO 4)

A resistência intrínseca das membranas (R_M) foi obtida através da permeabilidade hidráulica e da viscosidade da água (μ), considerada como 1,002 mPa.s, através da (EQUAÇÃO 5).

$$R_{M} = \frac{1}{L_{p}. \ \mu}$$
(EQUAÇÃO 5)

3.2.3 Preparo das emulsões óleo-em-água (O/A)

Visando sintetizar o efluente oleoso tratado pelas membranas estudadas, foram preparadas emulsões O/A com concentração de 0,1 g/L, estabilizadas pelo surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) na proporção mássica de 1:10 de SDS/óleo. A concentração da emulsão foi escolhida com

base em valores usuais de concentrações de emulsões O/A geradas por indústrias, reportados na literatura (SURESH e PUGAZHENTHI, 2017). Utilizouse petróleo bruto do mar do Norte, caracterizado em estudos prévios (SIMON, NENNINGSLAND, *et al.*, 2010). Para sintetizar as emulsões, primeiramente adicionou-se 100 mL de água destilada em um béquer, no qual foi adicionado 0,02 g de SDS. Então, o surfactante foi homogeneizado com a água, e em seguida adicionou-se 0,2 g de petróleo. Sem homogeneizar, o petróleo juntamente com a água e o SDS foram transferidos para outro recipiente contendo 1900 mL de água destilada, e toda a mistura foi agitada em um agitador de alta rotação (TECNAL - TURRATEC TE-102) a 18000 rpm por 20 minutos. O tempo e a velocidade de agitação foram definidos experimentalmente, após sucessivas variações experimentais destes parâmetros, sendo os valores dos parâmetros selecionados capazes de gerar emulsões homogêneas.

O procedimento de pesagem do SDS e do óleo foi feito separadamente em um béquer com apenas 100 mL de água visando permitir a pesagem em balança de maior precisão da quantidade de óleo e SDS. O petróleo não foi homogeneizado após a pesagem no béquer de 100 mL visando a menor perda de material nas paredes deste béquer, procedimento que permitiu a transferência de todo o conteúdo do óleo para o recipiente onde a emulsão foi agitada. As emulsões sempre foram preparadas em bateladas de 2 L, volume suficiente para a realização de um ensaio de filtração completo. Avaliando a emulsão preparada, não foi observada separação de fases por períodos superiores aos de realização dos experimentos. Uma imagem da emulsão sintetizada juntamente com microscopia óptica com ampliação de 40x de uma alíquota desta emulsão podem ser visualizadas na FIGURA 5.



FIGURA 5 - Emulsão sintetizada e ampliação de uma alíquota em 40x

FONTE: O autor (2021).

3.2.4 Experimentos de microfiltração

Para a realização dos experimentos de microfiltração, utilizou-se o sistema descrito no tópico 3.2.1, no qual foi alimentada a emulsão sintetizada de acordo com o tópico 3.2.3. Os experimentos foram realizados a uma PTM de 0,5 bar durante 90 minutos, para as membranas de argila pura e de argila enriquecida com nióbio e titânio, sinterizadas a 1100 e 1150°C. Todos os ensaios de microfiltração foram realizados à temperatura ambiente. O permeado foi coletado sobre uma balança, permitindo a medida da massa obtida em intervalos de tempo pré-definidos. Utilizou-se vazão e velocidade tangencial de aproximadamente 4,54.10⁻⁵ m³/s e 0,032 m/s, respectivamente. Do início até os primeiros 15 minutos de experimento a massa de permeado foi coletada de 1,5 em 3 minutos, e dos 30 minutos até o fim do experimento a massa foi coletada de 3 em 3 minutos, e dos 30 minutos. Este espaçamento nos pontos experimentais visou detectar variações na massa de permeado ao longo do experimento, uma vez que com o passar do tempo a variação no fluxo reduz

progressivamente. A corrente de concentrado foi realimentada no tanque de alimentação visando simular uma operação contínua, e o permeado obtido foi realimentado neste tanque visando manter a concentração da alimentação constante.

3.2.5 Ensaios de retrolavagem

O procedimento de retrolavagem visa a remoção ou o desprendimento das partículas incrustantes da superfície e poros da membrana através da reversão do sentido do fluxo do sistema (BASU, 2014). A efetividade de retrolavagens periódicas e a possibilidade de limpeza das membranas sinterizadas a 1100°C apenas com água, e consequentemente o comportamento de incrustação irreversível das diferentes membranas estudadas, foram avaliadas através de ensaios de retrolavagem. Para tal, utilizou-se a metologia descrita por (LU, ZHANG, et al., 2016), com a realização de 7 ciclos de filtração de 30 minutos de duração, intercalados por retrolavagens de 2 minutos. Utilizouse a mesma relação utilizada pelos autores entre a pressão de retrolavagem e de filtração, sendo a primeira o dobro da segunda. Portanto, como a pressão de filtração escolhida no presente trabalho foi de 0,5 bar, a pressão de retrolavagem utilizada foi de 1 bar. A água de retrolavagem foi descartada a cada ciclo de limpeza. Todos os ensaios de retrolavagem foram realizados à temperatura ambiente. Vale ressaltar que o sistema utilizado pelos autores mencionados (LU, ZHANG, et al., 2016) é de filtração tipo dead-end e não tangencial. Como no presente trabalho o sistema de filtração tangencial não possuía adaptação para retrolavagem, no fim de cada ciclo de filtração e limpeza a membrana foi desacoplada do módulo e a face adequada da membrana posicionada em direção à corrente de alimentação, sendo os ciclos de limpeza realizados na face oposta à de filtração, permitindo a remoção do óleo através da retrolavagem. Foi alimentada nova emulsão no sistema a cada 2 ciclos de filtração.

Para análise do decaimento de fluxo, os dados foram reportados normalizados em relação ao fluxo de água pura (a 0,5 bar) da membrana nova (J_{0W}). Visando a comparação, reportou-se os valores de fluxo inicial para cada ciclo de filtração normalizados em relação ao fluxo inicial do primeiro ciclo de filtração (J₀₋₁) para cada membrana.

3.3 ANÁLISES

3.3.1 Distribuição do tamanho de partícula

Visando avaliar a distribuição de tamanho de partícula das matériasprimas utilizadas para a confecção das membranas cerâmicas (argila pura e argilas enriquecidas com nióbio e titânio) utilizou-se a técnica de difração a laser. Para tal, foi utilizado o equipamento modelo Mastersizer 2000 da marca Malvern Instruments, medindo partículas com tamanho entre 0,02 e 2000 µm.

3.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

Para a determinação da composição química do material utilizado como matéria-prima e também das membranas sinterizadas a 1100°C foi realizada análise FRX. Esta análise baseia-se na absorção de raios-X pelos átomos da amostra estudada, que emitem radiação secundária (flurescência) característica de cada elemento, gerando um espectro que pode ser utilizado na determinação desta composição (NASCIMENTO-DIAS, OLIVEIRA e ANJOS, 2017).

Para tal, foi utilizado equipamento da marca Rigaku modelo ZSX Primus Il com varredura completa (de boro a urânio). As análises foram realizadas no C-Labmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

3.3.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Visando avaliar as possíveis fases cristalinas presentes no material utilizado como matéria-prima (argila pura e argila enriquecida com nióbio e titânio), assim como as fases cristalinas presentes nas membranas sinterizadas a 1100°C, foi realizada análise DRX nas amostras pulverizadas dos respectivos materiais. Esta é uma técnica simples e confiável que se baseia na similaridade

entre a ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X incidentes em uma amostra e os planos cristalinos contidos nela, peculiares para cada fase cristalina. Esta distância interplanar relaciona-se com o ângulo de difração através da lei de Bragg (melhor descrita na referência indicada) (ALBERS, MELCHIADES, *et al.*, 2002).

Para tal, foi utilizado difratômetro da marca Rigaku modelo Ultima IV, com velocidade e faixa de varredura de 1°/min e de 3 a 70°, respectivamente, e tubo de cobre. As análises DRX também foram realizadas no C-Labmu da UEPG. A interpretação dos dados obtidos foi realizada utilizando-se dados previamente publicados no repositório do projeto RRUFF[™] (LAFUENTE, DOWNS, *et al.*, 2015).

3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Visando avaliar a evolução térmica das massas dos materiais utilizados como matéria prima para confecção das membranas, foi realizada análise termogravimétrica. Estas variações na massa permitem investigar as principais transformações que ocorrem com o aquecimento dos materiais estudados. A análise foi realizada da temperatura ambiente (entre aproximadamente 23 e 30°C) até 950°C, com rampa de aquecimento de 5°C/min (a mesma rampa utilizada para o aquecimento das amostras na etapa de sinterização), em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 20 mL/min, em termobalança da marca Shimadzu, modelo DTG-60H.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Visando avaliar a microestrutura das membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C, foram realizadas análises MEV. Para tal, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss modelo EVO MA10. Para o preparo das amostras, utilizou-se cobertura com ouro feita com equipamento da marca Leica modelo EM SCD050. As análises da superfície das amostras sinterizadas a 1100 e 1150°C foram realizadas com magnificação de 250 e 5000 vezes, e a análise

da seção transversal das amostras sinterizadas a 1100°C foi realizada com magnificação de 1000 vezes.

A avaliação do diâmetro médio de poro das membranas foi realizada através de imagens MEV da superfície das amostras com magnificação de 1000x, considerando a média dos diâmetros dos poros (considerados circulares) presentes nas imagens através do procedimento descrito por AlMarzooqi *et al.* (2016). Para tal, utilizou-se o software livre ImageJ[®] (ABRAMOFF, 2004).

3.3.6 Porosidade Aparente

A porosidade aparente das amostras foi determinada através do princípio de Arquimedes, de acordo com o procedimento descrito por Obada, Dodoo-Arhin, *et al.* (2017), e a equação utilizada para cálculo da porosidade está descrita através da (EQUAÇÃO 6), na qual M_U, M_S e M_{SS} são as massas úmida, seca e suspensa, respectivamente.

$$\varepsilon = \left(\frac{M_U - M_S}{M_U - M_{SS}}\right). 100$$
 (EQUAÇÃO 6)

Portanto, as amostras recém sinterizadas tiveram sua massa medida, obtendo-se assim o valor de M_S. Em seguida, estas amostras foram imersas em água destilada por 24h, e após este período foram medidas as massas das amostras suspensas em água (M_{SS}) (massa da amostra suspensa em um suporte, imersa em água). Então a massa úmida (M_U) foi finalmente medida, retirando-se as amostras da água e realizando a leitura diretamente sobre a balança. As análises foram realizadas em quatro corpos de prova e o valor médio e o desvio padrão foram reportados.

3.3.7 Resistência mecânica

A resistência mecânica dos corpos de prova retangulares foi avaliada através de teste de flexão de três pontos, no qual foi avaliada a força necessária para fratura da membrana. Para tal, utilizou-se uma máquina de testagem universal da marca EMIC modelo DL – 30000N, com distância de 52 mm entre os pontos de apoio e velocidade de 5 mm/min. O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia da Madeira (LTM) – UFPR.

A resistência à flexão (σ) foi determinada de acordo com o procedimento apresentado por Chen, Wang, *et al.* (2022), de acordo com a (EQUAÇÃO 7), na qual F_F é a força aplicada no momento da fratura, d a distância entre os apoios e L e E a largura e espessura do corpo de prova, respectivamente. Para cada composição o teste foi realizado em 5 corpos de prova e foi reportado o valor médio juntamente com o desvio padrão.

$$\sigma = \frac{3F_F d}{2LE^2}$$
(EQUAÇÃO 7)

3.3.8 Microscopia de força atômica (AFM)

Visando a avaliação da rugosidade superficial das membranas enriquecidas com nióbio e titânio, sinterizadas a 1100°C, utilizaram-se imagens provenientes de análises AFM, realizadas no modo de força dinâmica (modo *tapping*)/modo de modulação da amplitude, equipamento SPM-9600 da marca Shimadzu, com cantiléveres TAP 190 AL (BudgetSensors), e escala de varredura de 5 µm x 5 µm. As imagens bi e tridimensionais reportadas no presente trabalho, além dos valores de rugosidade média e altura máxima, foram obtidos através do software Gwyddion (NEčAS e KLAPETEK, 2012). Os valores reportados dos parâmetros mencionados acima foram obtidos através da média dos valores de regiões distintas de cada membrana. As análises foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (INFIS/UFU), através do suporte da CAPES (Pró-equipamentos).

3.3.9 Absorbância do permeado

Visando avaliar a diferença entre a absorbância do permeado obtido e a da água pura, realizaram-se medições deste parâmetro. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-VIS da marca Pró-Análise, modelo UV 1100, no comprimento de onda de 350 nm. Este comprimento de onda foi obtido

através da análise da emulsão em um espectrofotômetro de varredura UV-VIS da marca Global Analyzer modelo GTA-97, estando na região do comprimento de onda de máxima absorção da amostra.

3.3.10 Carbono orgânico total (TOC) do permeado

Visando avaliar a possibilidade de descarte do permeado, realizaram-se análises de TOC nestas amostras. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas da UTFPR (LAMAQ/UTFPR), sede Ecoville (equipamento marca Thermo Scientific modelo HiPer TOC) e na Universidade Federal de Uberlândia (equipamento da marca Shimadzu modelo TOC-L). As análises foram realizadas nas amostras sem diluição nem filtração, e os permeados analisados foram os obtidos no final de cada experimento. Os valores reportados referem-se às médias das triplicatas obtidas para cada experimento, juntamente com os respectivos desvios padrão.

3.3.11 Ajuste dos modelos de bloqueio de poro

Visando analisar os diferentes comportamentos de decaimento de fluxo causados pela presença dos aditivos considerados, os modelos de bloqueio de poro foram ajustados aos dados de filtração das membranas sinterizadas a 1100°C. Para os mecanismos de bloqueio completo (n=2), intermediário (n=1) e por formação de torta (n=0), ajustou-se a (EQUAÇÃO 2) com o valor de n correspondente. Para o mecanismo de bloqueio interno (n=1,5), que não conta com o transporte reverso de partículas a partir da superfície da membrana, utilizou-se a equação para filtração convencional (clássica). A equação diferencial para filtração clássica, na forma reescrita em termos de fluxo apresentada por Field, Wu, *et al.* (1995), desenvolvida a partir da forma característica das leis de bloqueio apresentada por Hermia (1982, apud FIELD, WU *et al.*, 1995), pode ser visualizada na (EQUAÇÃO 8), na qual A é a área superficial da membrana. Novamente, k é uma constante a ser determinada através do ajuste dos dados experimentais à equação mencionada, e, conforme

mencionado anteriormente, para o modelo de bloqueio interno, o valor de n é de 1,5.

$$-\frac{1}{A^2 J^3} \frac{dJ}{dt} = k \left(\frac{1}{AJ}\right)^n$$
(EQUAÇÃO 8)

Portanto, as equações diferenciais correspondentes a cada mecanismo de bloqueio de poro ((EQUAÇÃO 2) para n=0, 1 e 2 e (EQUAÇÃO 8) para n=1,5) foram ajustadas aos dados experimentais de filtração. Para tal, considerou-se a função objetivo de soma do quadrado das diferenças entre os fluxos experimentais e calculados, descrita através da (EQUAÇÃO 9), na qual J_i corresponde aos valores experimentais de fluxo volumétrico (L/(m².h)), J_i^{calc} aos fluxos volumétricos calculados por cada modelo de bloqueio de poros (L/(m².h)), para cada membrana considerada e NP corresponde ao número de observações experimentais de fluxo. Para o ajuste, a função objetivo (EQUAÇÃO 9) foi minimizada alterando-se o parâmetro k, utilizando-se para tal a função fminsearch do *software* Scilab[©] (www.scilab.org). As equações diferenciais foram solucionadas através da função ODE do *software*, utilizando-se os dados iniciais de fluxo para solução do problema de valor inicial. A qualidade do ajuste dos modelos foi avaliada através do coeficiente de determinação (R²).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NP} (J_i - J_i^{calc})^2$$
(EQUAÇÃO 9)

3.3.12 Ângulo de contato da água

Visando avaliar as características hidrofílicas das membranas, análises de ângulo de contato utilizando água como solvente foram realizadas. Para tal, utilizou-se goniômetro da marca Dataphysics modelo OCA 15. As análises foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando-se gotas de 10 µL de água destilada, em triplicata. O valor reportado corresponde à média dos valores obtidos, juntamente com o desvio padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1 Distribuição de tamanho de partícula

As distribuições acumuladas de tamanho de partícula da argila pura e da argila enriquecida com nióbio e titânio podem ser visualizadas na FIGURA 6, e a distribuição em porcentagem de volume em função do tamanho de partícula para todas as amostras analisadas pode ser visualizada na FIGURA 7.

Os valores D₁₀, D₅₀ e D₉₀ indicam os diâmetros abaixo dos quais estão 10%, 50% e 90%, das partículas, respectivamente, e estão resumidos na TABELA 3 para as amostras consideradas.





FONTE: O autor (2021).



FIGURA 7 - Distribuição de tamanho de partícula em volume percentual

FONTE: O autor (2021).

TABELA 3 - D10, D50 e D90 para as amostras estudadas

Amostra	D10 (µm)	D ₅₀ (µm)	D90 (µm)
S - Ap	2,702	63,227	434,974
S - Nb	3,104	49,396	247,414
S - Ti	1,505	44,723	218,961

Fonte: O autor (2021).

Observa-se que os diâmetros D₁₀, D₅₀ e D₉₀ foram inferiores para as amostras contendo nióbio e titânio em relação à de argila pura, seguindo a ordem Ap>Nb>Ti. Ainda, as curvas relativas ao percentual relativo a cada tamanho de partícula apresentam diferenças qualitativas, sendo a curva para a argila enriquecida com nióbio unimodal e as demais curvas bimodais. Estas diferenças podem estar relacionadas com a granulometria dos aditivos.

Henriques (2017) e Xavier (2018), ao trabalharem com argilas tratadas termicamente obtiveram valores de D₅₀ de 12,75 e 10,85 μ m, respectivamente. Os maiores valores obtidos no presente trabalho são justificados por diferenças no procedimento de moagem como, por exemplo, o tempo empregado. Conforme mencionado na seção 3.1.1, o tempo de moagem de 40 minutos utilizado no presente trabalho foi definido experimentalmente como o tempo

suficiente para que toda a argila passasse através da peneira (#60 Tyler/Mesh) utilizada para classificação do material.

4.1.2 FRX

Os resultados de composição química, obtidos através de análise de FRX, das matérias primas utilizadas para confecção das membranas cerâmicas estão resumidos na TABELA 4.

Componente —	Quant	idade Relativa	ı (%)
Componente –	S - Ap	S - Nb	S - Ti
SiO ₂	57.3	51.2	49.0
AI_2O_3	26.4	23.7	22.6
MgO	3.4	2.9	2.7
P_2O_5	0.1	0.1	0.1
CaO	3.3	3.3	2.9
Fe ₂ O ₃	1.0	0.9	0.9
K ₂ O	0.7	0.7	0.6
CO ₂	6.5	6.0	8.7
SO₃	0.1	0.1	0.1
ZrO ₂	0.1	0.0	0.1
TiO ₂	1.1	0.9	12.4
Nb ₂ O ₅	0.0	10.2	0.0

TABELA 4 - Resultados de FRX para as matérias-primas

Fonte: O autor (2021).

Observa-se que os principais constituintes da argila termicamente tratada são os óxidos SiO₂ e Al₂O₃, e que em menores proporções encontramse outros óxidos como o MgO e o CaO. Conforme esperado, as amostras S-Nb e S-Ti apresentaram o pentóxido de nióbio e dióxido de titânio, respectivamente, em sua composição. A quantidade superior à adicionada (12,4%) para a amostra enriquecida com o TiO₂ pode ser relacionada com a quantidade pré-existente deste óxido na argila termicamente tratada, assim como com diferenças obtidas devido à amostragem, por exemplo. As quantidades percentuais reduzidas dos óxidos SiO₂ e Al₂O₃ nas amostras contendo aditivos relacionam-se com a presença destes aditivos, que ocasiona redução percentual na quantidade dos demais componentes da argila pura.

4.1.3 DRX

Os resultados da análise DRX para as amostras utilizadas como matériaprima para confecção das membranas (S-Ap, S-Nb e S-Ti) estão demonstrados na FIGURA 8. Para as amostras S-Nb e S-Ti optou-se por demonstrar apenas os picos que surgiram em decorrência dos aditivos, isto é, os picos que não estavam presentes na amostra de argila pura.



FIGURA 8 - Análise DRX para as amostras sem sinterização

FONTE: O autor (2021).

LENGENDA: Qz – quartzo; An – Anortita; Al – Albita, Ka – caulinita; Mu – mulita; Ta – talco; Do – dolomita; H - Nb₂O₅ monoclínico; R – rutilo; A – anatase

É possível observar que as amostras são majoritariamente compostas de quartzo, mulita, talco, albita, anortita, dolomita e caulinita. A maioria destas fases cristalinas também foram observadas em trabalhos anteriores que trabalharam com argila termicamente tratada (HENRIQUES, 2017; XAVIER, 2018). Ainda, na amostra S-Nb foi observada a presença da sua fase monoclínica H-Nb₂O₅, o que era esperado tendo em vista que esta fase está presente na matéria-prima, já previamente caracterizada em trabalhos anteriores (FERREIRA, BESSA, *et al.*, 2018). Para a amostra S-Ti foram observados picos relacionados à presença de sua fase rutilo e anatase.

4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados de perda de massa em função da temperatura para as amostras estudadas estão representados nas FIGURA 9, FIGURA 10 e FIGURA 11.



FIGURA 9 - TGA da argila pura

FONTE: O autor (2021).



FIGURA 10 - TGA da argila enriquecida com Nb2O5







FONTE: O autor (2021).

A partir dos resultados obtidos, observa-se perdas de massa de aproximadamente 5,5% no total para todas as amostras. Constata-se um decréscimo relativamente lento na massa das amostras até aproximadamente 540°C, temperatura a partir da qual houve as reduções mais acentuadas dentre as observadas nas massas das amostras (perdas superiores a 55% das perdas totais para todas as membranas), redução que tornou a ser mais branda a partir de aproximadamente 630°C e apresentou estabilização a partir de 800°C.

Em análises termogravimétricas de materiais contendo argilas cauliníticas utilizados para o preparo de membranas cerâmicas reportadas na literatura, as perdas de massa até 200°C foram relacionadas com a remoção de água do material, e entre 400 e 600°C ao processo de pré-desidratação e conversão de Kaol em MKaol (JAFARI, REZAEI, *et al.*, 2021). Em outros trabalhos, perdas de massa até 100°C foram relacionadas à remoção de água adsorvida, perdas entre 100 e 550°C ao processo de pré-desidratação (devido à reestruturação das folhas octaédricas) e, para a dehidroxilação do Kaol, temperaturas entre 550 e 950°C (SHEIKHI, ARZANI, *et al.*, 2019). Para a análise termogravimetrica de caulim, perdas até 180°C foram atribuídas à perda de água fisisorvida, e entre 400 e 800°C à desidroxilação do Kaol (ISSAOUI, LIMOUSY, *et al.*, 2016).

Portanto, as perdas de massa iniciais (até 200°C) podem ser relacionadas à remoção da água adsorvida, perdas entre 100 e 600°C à prédesidratação, e a partir de 400°C à desidroxilação da caulinita, resultando na formação de metacaulinita. É possível observar que o processo de formação de metacaulinita foi mais acentuado entre 540°C e 630°C, tendo em vista que nesta faixa de temperaturas a perda de massa foi muito mais abrupta do que nas demais. Esta observação está em concordância com a literatura, onde faixas entre 530 e 630°C são usualmente reportadas (HENRIQUES, PEDRASSANI, *et al.*, 2017). Portanto, o tratamento térmico a 500°C por 24h não é suficiente para converter toda a caulinita presente na argila natural em metacaulinita, e na argila termicamente tratada ainda existem quantidades de caulinita a serem desidroxiladas.

Em relação aos aditivos, é possível observar que todas as curvas apresentam formato semelhante, e que as curvas relativas à argila enriquecida

com titânio e nióbio apresentaram um leve deslocamento em relação à da argila pura, apresentando temperaturas ligeiramente inferiores na etapa onde ocorreu a maior perda de massa. Entretanto, a perda de massa percentual total foi muito similar para todas as amostras (Ap -5.51%, Nb -5.38% e Ti -5.46%). Portanto, pode-se concluir que a presença dos óxidos de metais ocasionou com que o processo de desidroxilação ocorresse a temperaturas ligeiramente inferiores, mas não foram observadas perdas de massa adicionais devido à presença destes óxidos. Este comportamento, de ausência de perdas de massas adicionais pela inserção dos aditivos, já era esperado, tendo em vista que o rutilo é a forma mais estável do dióxido de titânio (ZHANG e LI, 2020), e o pentóxido de nióbio utilizado como matéria-prima no presente trabalho já foi reportado na literatura como estando em sua fase mais estável, tendo perdas de massa de apenas 0,3% quando submetido a aquecimento (FERREIRA, BESSA, *et al.*, 2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

4.2.1 Resistência mecânica

Os resultados do teste de flexão de três pontos para as membranas estudadas estão demonstrados na FIGURA 12.



FIGURA 12 - Resistência mecânica das membranas

Observa-se que o aumento na temperatura de sinterização resultou em um aumento da resistência à flexão das amostras avaliadas, o que possivelmente é ocasionado pela densificação das membranas cerâmicas em maiores temperaturas de sinterização. Esta tendência de aumento na resistência com a temperatura de sinterização já foi observada na literatura por outros autores (ZOU, QIU, *et al.*, 2019; AGARWAL, SAMANTA, *et al.*, 2020).

A presença do TiO₂ ocasionou um aumento na resistência das membranas avaliadas, enquanto a presença do Nb₂O₅ ocasionou uma redução neste parâmetro. O aumento da resistência de suportes cerâmicos com a adição de TiO₂ já foi reportado na literatura (MONASH e PUGAZHENTHI, 2011). As razões pelas quais o TiO₂ pode ter aumentado a resistência das membranas avaliadas serão discutidas nas próximas sessões com o suporte das demais análises realizadas.

As resistências das membranas avaliadas no presente trabalho variaram entre 4,31 e 15,55 MPa para as membranas Nb-10 e Ti-15, respectivamente. As diferenças entre os valores obtidos de resistência e os previamente reportados

FONTE: O autor (2021).

na literatura relacionam-se com os materiais utilizados para fabricação das membranas, com as diferentes temperaturas e tempos de sinterização, com a presença de agentes melhoradores de resistência mecânica, com os métodos/pressões de fabricação, dentre outros. Apesar de apresentarem resistências inferiores a alguns dos trabalhos reportados na TABELA 1, as resistências das membranas avaliadas no presente trabalho encontram-se na faixa de resistências obtidas por alguns dos trabalhos apresentados. Como as membranas sinterizadas a 1000°C apresentaram valores consideravelmente inferiores de resistência mecânica, e este parâmetro impacta diretamente na aplicabilidade destas membranas no processo de microfiltração, elas não serão mais consideradas para análise no presente trabalho.

4.2.2 Porosidade aparente

As porosidades das amostras sinterizadas a 1100 e 1150°C juntamente com os respectivos desvios padrão estão demonstradas na FIGURA 13.



FIGURA 13 - Porosidade das membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C

FONTE: O autor (2021).

De maneira geral, conforme esperado, quanto maior a resistência da amostra menor a sua porosidade, e membranas sinterizadas a uma maior temperatura apresentaram porosidade inferior, possivelmente devido à densificação de suas estruturas. Entretanto, apesar das membranas contendo Nb₂O₅ apresentarem resistência inferior à daquelas preparadas a partir de argila tratada pura em uma mesma temperatura de sinterização, suas as porosidades foram ligeiramente inferiores. Observa-se, portanto, que as membranas contendo os óxidos de metais estudados apresentaram porosidades inferiores às daquelas preparadas a partir de argila pura em uma mesma temperatura de sinterização. A redução da porosidade em suportes cerâmicos já foi reportada na literatura com a adição de dióxido de titânio (TiO₂) (MONASH e PUGAZHENTHI, 2011) e alumina (Al₂O₃) (AOUADJA, BOUZERARA, *et al.*, 2021), por exemplo.

Os valores de porosidade avaliados variaram entre 32,48% para a amostra Ti-15 e 42,11% para a Ap-11. Observa-se que os valores de porosidade obtidos encontram-se na faixa de valores reportados na literatura para outras membranas preparadas a partir de precursores de baixo custo (TABELA 1), sendo superiores a alguns dos valores reportados. Os valores relativamente elevados de porosidade obtidos podem estar relacionados à utilização de argilas termicamente tratadas e ao seu teor mais elevado de MKaol, que já foram reportadas na literatura como capazes de produzir membranas mais porosas em relação àquelas preparadas a partir de argila natural (HENRIQUES, PEDRASSANI, *et al.*, 2017; XAVIER, OLIVEIRA, *et al.*, 2019).

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados das análises MEV realizadas na superfície das membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C, assim como na seção transversal das membranas sinterizadas a 1100°C estão demonstrados nas FIGURA 14, FIGURA 15 e FIGURA 16.

FIGURA 14 - MEV da superfície das membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C com magnificação de 250x



FONTE: O autor (2021) LEGENDA:a) Ap – 11; b) Ap – 15; c) Nb – 11; d) Nb – 15; e) Ti – 11; f) Ti – 15.



FIGURA 15 - MEV da superfície das membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C com magnificação de 5000x

FONTE: O autor (2021). LEGENDA: a) Ap – 11; b) Ap – 15; c) Nb – 11; d) Nb – 15; e) Ti – 11; f) Ti – 15.

FIGURA 16 - MEV da seção transversal das membranas sinterizadas a 1100°C com magnificação de 1000x



FONTE: O autor (2021). a) Ap – 11; b) Nb – 11; c) Ti – 11. A partir da FIGURA 14 e FIGURA 15, observa-se que as membranas sinterizadas a 1150°C apresentam regiões mais densas, com aspecto mais coeso, e aparentam ter a presença de alguns poros maiores do que as membranas sinterizadas a 1100°C. Ou seja, um aumento de 50°C na temperatura de sinterização foi suficiente para produzir diferenças significativas na microestrutura das membranas. Já foi reportado na literatura, na confecção de membranas a partir de argila (bentonita), que a partir de 1050°C o fenômeno de fusão teve início (BOUAZIZI, SAJA, *et al.*, 2016). Portanto, as alterações na microestrutura entre as diferentes temperaturas podem ser atribuídas ao prosseguimento dos fenômenos de fusão e densificação das membranas.

Considerando as diferenças entre as membranas sem aditivo, com Nb₂O₅ e TiO₂, é possível observar com clareza que as membranas com TiO₂ apresentaram-se significativamente mais densas do que as demais, e que, apesar de as membranas com Nb₂O₅ aparentarem possuir alguns poros maiores (o que é especialmente observável na magnificação de 5000x e para a temperatura de sinterização de 1100°C), as microestruturas das membranas de argila pura e da membrana enriquecida com pentóxido de nióbio não apresentaram diferenças muito pronunciadas. Aparentemente, as membranas de argila pura e contendo Nb₂O₅ apresentam poros mais interconectados, com uma maior incidência de poros com formato alongado do que as membranas contendo TiO₂, que possuíram uma maior incidência de poros com formato alongado do que as membranas imagens da seção transversal das membranas com magnificação de 1000x não apresentaram diferenças significativas nas microestruturas, e que novamente a membrana Nb-11 aparentou ter poros maiores do que as demais.

Conforme mencionado anteriormente, as membranas contendo TiO₂ apresentaram estrutura mais densa em relação às demais, resultados que estão de acordo com os resultados de porosidade e resistência mecânica, sendo as resistências mecânicas destas membranas consideravelmente superiores. Dentre as duas membranas com TiO₂, é possível observar uma clara diferença entre a membrana Ti-15 e as demais, especialmente na magnificação de 5000x. Esta membrana apresenta aspecto muito mais denso e aparentemente vítreo em relação às demais. O aspecto vítreo observado na amostra Ti-15 pode estar
relacionado com a ocorrência de processos de vitrificação, decorrentes da fusão de alguns dos compostos da argila. Apesar da fusão de argilas ocorrer em uma faixa de temperaturas, a depender de sua composição, e alguns compostos como o quartzo, por exemplo, só se fundirem em temperaturas elevadas (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2020), alguns compostos ou impurezas presentes da argila podem estar sofrendo estes processos de fusão e vitrificação, promovidos pela presença do TiO₂ nessa amostra, tendo em vista que as demais amostras sinterizadas a 1150 °C não apresentaram o mesmo aspecto. Na literatura agentes fundentes (como, por exemplo, o feldspato) são apontados como responsáveis pela diminuição da temperatura necessária para formação de fase líquida e consequente vitrificação (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2020). A densificação de suporte cerâmico feito de argila (caulim argelino) após a sinterização a 1200°C já foi atribuída na literatura, dentre outros fatores, à formação de fase vítrea pela fusão de impurezas e pela sílica livre, por exemplo (AISSAT, HAMOUDA, *et al.*, 2019).

Uma vez que parte da argila tenha se fundido, o processo de vitrificação completa-se com o resfriamento desta fase fundida, preenchendo poros e alterando (aprimorando) propriedades como a resistência e a massa específica conforme aumenta o grau de vitrificação (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2020). Portanto, a menor porosidade e maior resistência mecânica apresentadas pela membrana Ti-15 (em relação às demais membranas sinterizadas a 1150°C) podem ser relacionadas com o maior grau de vitrificação apresentado por essa amostra. Em resumo, a presença do TiO₂ pode estar reduzindo a temperatura necessária para que alguns processos de fusão ocorram, acarretando em membrana mais densas, resistentes e com aparentes diferenças em aspectos microestruturais. Além do fechamento (entupimento) de poros, pode-se levantar a hipótese, por exemplo, de que estes processos locais de fusão e os produtos da vitrificação possam estar obstruindo as passagens dentro dos poros e entre os poros, tornando-os inacessíveis e alterando a conectividade entre os poros. Logo, considerando estas hipóteses, esperam-se valores reduzidos para a permeabilidade hidráulica da membrana Ti-15 em relação às demais membranas sinterizadas na mesma temperatura.

A utilização de TiO₂ como auxiliar de sinterização é amplamente empregada na fabricação de membranas e suportes cerâmicos, especialmente nas membranas de alumina, reduzindo a temperatura de sinterização necessária (LIANG, HUANG, *et al.*, 2021a; YANG, CHANG, *et al.*, 2018; DONG, HAMPSHIRE, *et al.*, 2010). Portanto, uma das hipóteses a serem consideradas é que o TiO₂ adicionado nas membranas agiu como auxiliar de sinterização, promovendo, a uma mesma temperatura (comparativamente às demais membranas), a formação de fase fundida, vítrea e a densificação. Entretanto, maiores investigações são necessárias para confirmar esta hipótese de atuação como auxiliar de sinterização, da ocorrência dos processos de vitrificação, assim como para propor os mecanismos através dos quais estes fenômenos ocorreram.

FIGURA 17 - Tamanho médio de poro obtido através das imagens de MEV para as membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C



FONTE: O autor (2021).

Os diâmetros médios de poro obtidos através das imagens de MEV, descritos na FIGURA 17, confirmaram as observações feitas anteriormente, a respeito da membrana Nb-11 possuír poros maiores. Entretanto, apesar da elevada presença de poros grandes na membrana Nb-15, os tamanhos médios de poro das membranas Ap-15 e Nb-15 não apresentaram diferença significativa. As membranas enriquecidas com TiO₂ apresentaram poros consideravelmente menores do que as demais em ambas as temperaturas de sinterização. Não foi observada tendência clara para a variação no tamanho de poro com a temperatura de sinterização, sendo que para a membrana de argila pura houve aumento no diâmetro médio de poro com o aumento da temperatura de sinterização e para as membranas contendo aditivos foi observada redução. As variações nos tamanhos dos poros com a temperatura podem ser explicadas por fenômenos como a adesão de fase líquida nos poros e o crescimento de cristais, para a redução no tamanho de poros (LIANG, HUANG, et al., 2021a), e a selagem de poros pequenos e sua coalescência, formando poros maiores, para o aumento no tamanho de poros (LIANG, HUANG, et al., 2021a; BEQQOUR, ACHIOU, et al., 2019; LIANG, HUANG, et al., 2021b). De maneira geral, a influência da temperatura de sinterização no tamanho de poro se dá por um aumento no tamanho de poro com um aumento na temperatura de sinterização, mas, em alguns casos, pode ocorrer um decréscimo seguido de aumento no tamanho de poro conforme a temperatura de sinterização aumenta, causados pelos fenômenos responsáveis por aumentos e reduções no tamanho de poro mencionados anteriormente (LIANG, HUANG, et al., 2021a).

4.2.4 FRX

Os resultados de composição química obtidos através de análise FRX para as membranas sinterizadas a 1100°C estão resumidos na TABELA 5.

Componente -	Quantidade Relativa (%)				
componente	Ap - 11	Nb - 11	Ti - 11		
SiO ₂	59.0	54.7	53.5		
AI_2O_3	25.5	25.1	23.1		
MgO	4.0	3.5	3.4		
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.1		
CaO	3.9	3.6	3.5		
Fe_2O_3	1.3	1.2	1.2		
K ₂ O	0.9	0.7	0.8		
CO ₂	4.0	0.0	4.5		
SO ₃	0.1	0.0	0.1		
ZrO ₂	0.1	0.1	0.1		
TiO ₂	1.2	0.9	9.7		
Nb_2O_5	0.0	10.2	0.0		

TABELA 5 - Resultados de FRX para as membranas sinterizadas a 1100°C

Fonte: O autor (2021).

É possível observar que, novamente, os principais constituintes de todas as amostras avaliadas são os óxidos SiO₂ e Al₂O₃, com outros óxidos contribuindo em menor quantidade com a composição dos materiais. De forma geral não houve grandes alterações de composição dos materiais antes e após a sinterização. A quantia de Nb₂O₅ se manteve inalterada em relação àquela presente na matéria-prima, confirmando a estabilidade térmica deste aditivo. As variações na quantia de TiO₂ podem ser relacionadas à amostragem do material, uma vez que o óxido utilizado como aditivo também é termicamente estável.

4.2.5 DRX

Os resultados da análise DRX para as membranas sinterizadas a 1100°C encontram-se resumidos na FIGURA 18.



FIGURA 18 - Resultados DRX para as membranas sinterizadas a 1100°C

FONTE: O autor (2021).

LEGENDA: Qz – quartzo; An – Anortita; Al – Albita, Ka – caulinita; Mu – mulita; Ta – talco; Do – dolomita; H - Nb₂O₅ monoclínico; R – rutilo; A – anatase.

Observa-se que, comparando as amostras sinterizadas e não sinterizadas, grande parte de suas reflexões são coincidentes e que, de maneira geral, para as amostras de argila pura, foram identificadas as mesmas fases no material antes e após a sinterização. Fases similares às observadas já foram reportadas na literatura para membranas preparadas a partir de argila termicamente tratada (HENRIQUES, PEDRASSANI, *et al.*, 2017; XAVIER, OLIVEIRA, *et al.*, 2019). Para as amostras sinterizadas contendo TiO₂ foram identificadas reflexões relativas à fase rutilo, não sendo mais identificadas reflexões relativas à fase anatase. Este comportamento pode ser justificado tendo em vista que a conversão anatase-rutilo ocorre em temperaturas elevadas (450-800°C), e rutilo é a fase mais estável deste material (ZHANG e LI, 2020).

Observa-se novamente que as amostras contendo Nb₂O₅ apresentaram reflexões representativas de sua fase monoclínica H-Nb₂O₅, com grande parte das reflexões coincidentes com as da amostra não sinterizada. Este comportamento já era esperado, tendo em vista que a transição para outras

fases não é possível, uma vez que esta é a fase cristalina mais estável deste material (FERREIRA, BESSA, *et al.*, 2018).

4.2.6 AFM

As imagens 2D e 3D de AFM obtidas através do software Gwyddion para as membranas enriquecidas com nióbio e titânio, sinterizadas a 1100°C, podem ser visualizadas na FIGURA 19.



FIGURA 19 - Imagens AFM 2D e 3D para as membranas Nb-11 e Ti-11

FONTE: O autor (2021). LEGENDA: a) Nb – 11; b) Ti – 11.

Os valores médios obtidos para a rugosidade média para as membranas Nb-11 e Ti-11 foram, respectivamente, 86,63 e 88,17 nm, e a altura máxima média foi de 0,706 e 0,705 µm. A rugosidade superficial é um parâmetro que afeta, dentre outros fatores, a performance da membrana no quesito da incrustação (ZHONG, XING e ZHANG, 2013). Portanto, pode-se concluir que possíveis diferenças nas performances das membranas avaliadas não podem

ser atribuídas a diferenças nas rugosidades superficiais, uma vez que os valores relativos a este parâmetro não apresentaram diferença significativa.

4.3 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE E FILTRAÇÃO

4.3.1 Permeabilidade hidráulica e resistência intrínseca das membranas

Os resultados do fluxo de água pura em função da PTM aplicada para as membranas estudadas encontram-se resumidos na FIGURA 20, e os valores obtidos para a permeabilidade hidráulica (L_p) e resistência intrínseca (R_M) das membranas encontram-se na TABELA 6.



FIGURA 20 - Fluxo de água pura em função da PTM aplicada

FONTE: O autor (2021).

_					
	Membrana	L _p .10 ⁹ (m ³ /m ² .s.Pa)	R^2	$R_{M}.10^{11} (m^{-1})$	
-	Ap-11	1.619	0.998	6.164	
	Nb-11	3.498	0.987	2.853	
	Ti-11	1.203	0.985	8.296	
	Ap-15	0.794	0.985	12.574	
	Nb-15	1.729	0.997	5.773	
	Ti-15	0.720	0.982	13.857	

TABELA 6 - Permeabilidade hidráulica e resistência intrínseca das membranas estudadas

Fonte: O autor (2021).

A partir dos resultados é possível observar que a presença do Nb₂O₅ ocasionou melhoria significativa na permeabilidade hidráulica em relação às membranas confeccionadas a partir de argila termicamente tratada pura (116 e sinterização 117% temperaturas de de 1100 е 1150°C. para as respectivamente). Já a presença do TiO₂ teve o efeito contrário, ocasionando reduções de aproximadamente 25,7 e 9,3% em relação às membranas confeccionadas com argila pura para as temperaturas de sinterização de 1100 e 1150°C, respectivamente. Para as membranas enriquecidas com TiO₂, observase que o efeito deste aditivo na densificação de suas estruturas foi predominante na permeabilidade hidráulica. Isto é: o fato de as membranas serem menos porosas e possuírem menor diâmetro de poro, por exemplo, pode ter ocasionado a queda em suas permeabilidades. Esta observação está de acordo com o esperado e discutido na seção 4.2.3 para a membrana Ti-15, e pode ser causada pelos efeitos mencionados de fechamento, inacessibilidade e redução da interconectividade entre os poros possivelmente ocasionados pelos efeitos previamente discutidos. Reduções na permeabilidade pela adição de TiO₂ já foram constatadas na literatura (OUN, TAHRI, et al., 2017).

Já para as membranas enriquecidas com Nb₂O₅, observa-se que outros efeitos podem ter se sobressaído na permeabilidade hidráulica, já que, apesar de possuírem menor porosidade, apresentaram permeabilidade consideravelmente superior. Estes efeitos podem estar relacionados a fatores como o maior tamanho médio de poro (para a membrana Nb-11), além de outros como distribuição de tamanho de poros, e interação fluido membrana, por exemplo. As influências dos aditivos em outras propriedades de interesse para

as membranas (como fluxo de permeado e comportamento de incrustação) serão investigadas com mais detalhes nas próximas seções do presente trabalho. Com relação à temperatura de sinterização, observa-se que o efeito da densificação na porosidade impactou os valores de permeabilidade, ou seja, um aumento na temperatura de sinterização ocasionou aumentos na resistência à passagem de fluido uma vez que foram formadas estruturas mais densas e menos porosas.

Comparando os valores de permeabilidade apresentados na TABELA 6 com os valores das membranas selecionadas na literatura previamente reportados na TABELA 2, é possível perceber que as permeabilidades das membranas obtidas no presente trabalho assemelham-se aos valores obtidos pelos autores. Especialmente para a membrana Nb-11, o valor obtido é superior a diversos dos valores reportados (VASANTH, PUGAZHENTHI e UPPALURI, 2013; NANDI, MOPARTHI, *et al.*, 2010; MITTAL, JANA e MOHANTY, 2011; KAUR, BULASARA e GUPTA, 2016; ZOU, QIU, *et al.*, 2019).

4.3.2 Ensaios de filtração

Os resultados dos ensaios de filtração com a emulsão O/A de 0,1 g/L avaliada encontram-se resumidos na FIGURA 21.



FIGURA 21 – Fluxos em função do tempo para os ensaios de MF (PTM=0,5 bar) de todas as membranas

FONTE: O autor (2021).

A partir dos resultados obtidos, é possível observar que as membranas enriquecidas com Nb₂O₅ apresentaram fluxos consideravelmente superiores aos das demais membranas avaliadas em uma mesma temperatura de sinterização na maior parte do experimento (os fluxos foram superiores aos das demais membranas para os primeiros 65 e 50 minutos para as membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C, respectivamente). A membrana Ti-11, por outro lado, apresentou fluxos inferiores aos das demais membranas sinterizadas a 1100°C ao longo de todo o experimento, enquanto a membrana Ti-15 apresentou fluxos inferiores aos da membrana de argila pura apenas nos minutos iniciais de filtração, superando estes valores a partir de aproximadamente 13 minutos de ensaio. Em relação à membrana Nb-15, a membrana Ti-15 apresentou fluxos inferiores em grande parte do experimento.

Com relação à temperatura de sinterização, as membranas sinterizadas a 1150°C apresentaram fluxos inferiores aos das respectivas membranas sinterizadas a 1100°C. Tanto o efeito do TiO₂ quanto o efeito da temperatura de sinterização podem ser explicados pela densificação das membranas, produzindo membranas menos porosas e consequentemente com maior resistência à permeação. Novamente, observa-se que o efeito da porosidade não foi predominante nas membranas contendo Nb₂O₅ que, apesar de menos porosas, da mesma maneira que nos ensaios de permeabilidade hidráulica, apresentaram fluxos iniciais muito superiores aos das demais sinterizadas a uma mesma temperatura. Observa-se também que as maiores diferenças nos fluxos das membranas avaliadas ocorreram até os 40 minutos de experimento, e que a partir deste ponto os fluxos de todas as membranas ficaram cada vez mais próximos e aproximadamente constantes.

Comparando os valores de fluxo obtidos no presente trabalho com os previamente reportados, resumidos na TABELA 2, é possível constatar que os fluxos apresentam valores elevados, sendo maiores ou comparáveis a diversos fluxos previamente obtidos a maiores pressões e/ou em menores tempos de operação. Por exemplo, o fluxo inicial (J_0) da membrana com maior fluxo do presente trabalho (Nb 11-17,76.10⁻⁵ m³/(m².s)) é aproximadamente 255% superior ao obtido por Vasanth, Pugazhenti e Uppaluri (2013), enquanto o fluxo após 30 minutos (J₃₀) (6,25.10⁻⁵ m³/(m².s)) obtido no presente trabalho foi aproximadamente 150% superior, mesmo a PTM utilizada sendo cerca de 28% inferior à reportada. Mesmo comparando os valores da membrana com menor fluxo obtida (Ti-15), observa-se que J₀=5,21.10⁻⁵ m³/(m².s) e J₃₀=4,55.10⁻⁵ $m^{3}/(m^{2}.s)$, e que, apesar de J₀ ser apenas 4,26% superior ao valor reportado pelos autores mencionados, o fluxo após 30 minutos de operação para esta membrana é 64,9% superior. Os valores J₀ e J₃₀ para a membrana Nb-11 foram aproximadamente 121 e 33,6% superiores aos reportados por Kaur, Bulsara e Gupta (2016), mesmo sendo a PTM utilizada pelos autores aproximadamente o dobro da utilizada no presente trabalho. Já em relação aos valores reportados por Nandi, Moparthi, et al. (2010), Jo e J60 obtidos no presente trabalho para a membrana Nb-11 foram aproximadamente 445 e 727% superiores, e, apesar dos autores terem utilizado uma emulsão um pouco mais concentrada do que a do presente trabalho (125 mg/L), as diferenças de fluxo se mostraram consideravelmente significativas. De maneira geral, apesar do fluxo obtido por uma determinada membrana depender de muitos parâmetros (como a pressão de operação, concentração de alimentação, pressão de prensagem, temperatura e tempo de sinterização, entre outros) uma análise e comparação dos valores

obtidos no presente trabalho com outros previamente reportados na literatura (que utilizaram efluentes, concentrações de alimentação e pressões de operação semelhantes) permite evidenciar que as membranas confeccionadas, com destaque para a membrana Nb-11, apresentaram valores relativamente elevados de fluxo, um parâmetro fundamental para a sua aplicabilidade.

Visando melhorar a visualização dos dados de decaimento de fluxo os resultados dos ensaios de MF foram demonstrados separados para cada tipo de membrana estudada na FIGURA 22. A partir destes gráficos, é possível visualizar que as membranas apresentaram diferentes comportamentos de declínio de fluxo conforme sua composição. As membranas de argila pura e contendo Nb₂O₅ apresentam período inicial de elevado declínio de fluxo (até aproximadamente os primeiros 15 minutos de experimento), que é seguido de declínio menos acentuado (até aproximadamente 60 minutos) e então estabilização, atingido fluxo quase estacionário. Já as membranas enriquecidas com TiO₂ apresentaram período inicial de queda de fluxo mais longo e um pouco menos abrupto que o das demais membranas (até aproximadamente 24 minutos de MF), seguido também de período de queda de fluxo mais suave (em relação ao período inicial) até aproximadamente 70 a 80 minutos de ensaio, que também foi seguido de período de estabilização nos valores de fluxo, atingindo fluxo aproximadamente constante. Visando uma maior investigação dos mecanismos de incrustação que geraram estas diferenças entre os comportamentos das membranas com os diferentes aditivos, ajustou-se os modelos de bloqueio de poros às membranas sinterizadas a 1100°C. A discussão destes modelos será avaliada nas próximas seções do presente trabalho.



FIGURA 22 - Fluxos dos ensaios de MF (PTM=0,5 bar) agrupados por tipos de membrana







4.3.3 Carbono orgânico total e turbidez do permeado

Os valores de TOC obtidos nas análises das amostras de permeado, juntamente com os respectivos desvios padrão estão resumidos na TABELA 7.

Amostra	TOC (mg.L ⁻¹)
Ap - 11	10,20 ± 0,19
Nb - 11	7,82 ± 0,32
Ti - 11	9,82 ± 0,36
Ap - 15	7,49 ± 0,27
Nb - 15	9,96 ± 0,24
Ti - 15	5,98 ± 0,28

TABELA 7 - Carbono orgânico total das amostras de permeado

Fonte: O autor (2021).

Não foi observada tendência clara para as diferenças de concentração de óleo obtidas entre os permeados das diferentes membranas e temperaturas de sinterização, sendo que os valores obtidos foram relativamente semelhantes e baixos. Portanto, apesar das membranas sinterizadas a 1150°C aparentarem possuir alguns poros maiores, e, mesmo para a membrana de argila pura, que apresentou aumento do tamanho médio de poro com a temperatura de sinterização, não foi observada, de maneira geral, redução na seletividade destas membranas.

Limites de 10 mg/L são citados na literatura como os padrões de descarte de efluentes oleosos (JIANG, ZHOU, *et al.*, 2020; MALIK, BULASARA e BASU, 2020). No Paraná, de acordo com a resolução SEMA n°021/2009, o padrão de lançamento de efluentes nos corpos de água para estações de tratamento de esgotos é de até 20 mg/L para óleos minerais (PARANÁ, 2009). Em termos nacionais, a resolução CONAMA n° 430/2011 dita que só podem ser lançados em corpos receptores efluentes de qualquer fonte que atendam ao padrão de 20 mg/L para óleos minerais (BRASIL, 2011), sendo que para ambas as resoluções o limite para óleos vegetais e gorduras animais é de 50 mg/L. Portanto, exceto para a membrana Ap-11, todos os permeados atendem aos padrões citados na literatura internacional, e todas as membranas

confeccionadas produzem efluentes com qualidade compatível com a demanda nacional para lançamento em corpos hídricos.

Em trabalho anterior (MELO, 2019), que utilizou o mesmo petróleo utilizado no presente trabalho para confecção de emulsão O/A de concentração 1 g/L, foi reportado TOC de 714 mg/L para a emulsão. Portanto, para a emulsão do presente trabalho, na qual foi utilizada concentração de óleo de 10% a do valor do trabalho referido, esperam-se valores superiores a 71 mg/L para o TOC da emulsão, tendo em vista a presença do surfactante SDS na emulsão do presente trabalho. Nesse sentido, remoções de óleo superiores a 85% seriam obtidas para todas as membranas estudadas no presente trabalho, tratando-se de maneira efetiva um efluente que não poderia ser lançado em corpos hídricos.

Exemplos da diferença entre a emulsão antes e após (permeado) o tratamento pelas membranas podem ser visualizados na FIGURA 23.

FIGURA 23 - Emulsão antes do tratamento e permeado resultante do processo de MF

Antes da MFDepois da MFSeparação
por
membranasImage: Image: I



FONTE: O autor (2021).

Portanto, todas as membranas estudadas foram capazes de produzir permeados cristalinos, removendo todo o aspecto de turbidez da emulsão inicial. A absorbância da emulsão medida no comprimento de onda de 350 nm foi de 0,690, enquanto, para todos os permeados, as absorbâncias foram idênticas à lida para a água pura (0,056). Portanto, a remoção de óleo em termos de absorbância foi de 100%.

Tendo em vista os resultados apresentados, todas as membranas se mostraram adequadas em termos de remoção de óleo da emulsão estudada, produzindo permeados límpidos com baixa concentração de óleo, que atendem aos padrões estaduais e nacionais de lançamento de efluentes no quesito concentração de óleo. A membrana Nb-11, dentre as membranas sinterizadas a 1100°C, apresentou o resultado de menor concentração de óleo no permeado, apresentando as vantagens de produzir altos fluxos de permeado com baixas concentrações de óleo.

4.3.4 Ensaios de retrolavagem

Os valores de fluxo normalizado em relação ao fluxo de água pura para as membranas sinterizadas a 1100°C estão demonstrados na FIGURA 24. As variações dos fluxos iniciais normalizados para cada ciclo podem ser visualizadas na FIGURA 25, na qual foram reportados os dados normalizados em relação ao fluxo inicial de filtração (J/J₀) e em relação ao fluxo de água pura da membrana limpa a 0,5 bar (J/J₀w). Os dados referentes a esta última condição estão indicados por linhas pontilhadas no gráfico e pela letra "W" na legenda.



FIGURA 24 - Ensaios de retrolavagem para as membranas sinterizadas a 1100°C (PTM_{microfiltração}=0,5 bar; PTM_{retrolavagem}=1 bar)

FONTE: O autor (2021).

LEGENDA: a) Fluxos normalizados nos sete ciclos de retrolavagem; b) Ampliação dos fluxos a partir do terceiro ciclo de filtração.



FIGURA 25 - Variação do fluxo normalizado inicial para cada ciclo de filtração (PTM_{microfiltração}=0,5 bar; PTM_{retrolavagem}=1 bar)

FONTE: O autor (2021).

Observa-se a partir dos dados de fluxo em função do tempo que as membranas sofrem declínios acentuados de fluxo entre o primeiro e o segundo ciclo de filtração e que, a partir do terceiro ciclo todas as membranas apresentaram fluxos aproximadamente constantes. Apesar da membrana Nb-11 ter apresentado fluxos superiores aos das demais membranas nos primeiros momentos de filtração, um gráfico do fluxo normalizado revela que estas membranas sofreram um declínio mais severo no fluxo em relação às demais, estabilizando-se em valores percentualmente inferiores em relação ao fluxo inicial. Ainda, é possível observar que a partir do terceiro ciclo de filtração os fluxos normalizados das membranas Ap-11 e Ti-11 aproximam-se, sendo que a partir do sexto ciclo o fluxo normalizado da membrana Ti-11 é superior. Em relação ao fluxo inicial de filtração, a membrana Ap-11 é a que perdeu menos capacidade ao final dos sete ciclos de filtração (64,4%), sendo que em relação ao fluxo da água pura a membrana Ti-11 perdeu percentualmente menos capacidade (76%). Entretanto, em termos absolutos, o fluxo da membrana Nb-11 só é superado ao longo do segundo ciclo de filtração pela membrana Ap-11, e ao longo do quinto ciclo de filtração pela membrana Ti-11, sendo que o declínio

mais acentuado no fluxo normalizado se refere a uma maior perda no fluxo, uma vez que o fluxo inicial da membrana Nb-11 era consideravelmente superior. Quanto à recuperação do fluxo, observa-se que, apesar de ao final de cada procedimento de retrolavagem o fluxo ser parcialmente recuperado, esse volta rapidamente a decair a valores inferiores (nos ciclos iniciais de limpeza) ou similares (nos ciclos finais) aos valores de antes da limpeza. Portanto, pode-se concluir que o procedimento de retrolavagem empregado propiciou apenas a remoção das partículas menos fortemente aderidas às membranas, e que a incrustação ocorreu de maneira progressiva ao longo dos ciclos iniciais de filtração, com declínio do fluxo de permeado, até o atingimento de um fluxo aproximadamente estacionário entre o terceiro e o quarto ciclo de filtração para todas as membranas. Este fluxo estacionário é associado a uma igualdade entre as taxas de deposição e remoção de partículas da superfície da membrana, remoção esta ocasionada pelo cisalhamento decorrente do modo de operação em fluxo tangencial (BELFORT, DAVIS e ZYDNEY, 1994; NGUYEN, YOSHIKAWA e OOKAWARA, 2014).

Conforme mencionado no tópico 3.2.5, utilizou-se o procedimento descrito por Lu, Zhang, et al. (2016) nos ensaios de retrolavagem. Estes autores estudaram a deposição de diferentes óxidos de metais em uma membrana comercial, aplicando as membranas no tratamento de emulsões O/A, reportando os valores normalizados em relação ao fluxo de água pura para a membrana nova. Comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho com os apresentados por Lu, Zhang, et. al. (2016), observa-se que o declínio no fluxo normalizado inicial para cada ciclo de filtração aparenta ter sido mais gradual, e que os resultados do procedimento de limpeza apresentaram-se mais efetivos no trabalho mencionado, uma vez que recuperações muito mais altas no fluxo foram observadas após o procedimento de limpeza. A recuperação de fluxo após 6 ciclos de filtração variou entre 34 e 60%, enquanto no presente trabalho, após 6 ciclos a recuperação variou entre 14,6 e 24,6%. Entretanto, vale ressaltar que os fluxos obtidos pelos autores ao final dos ensaios de filtração nos ciclos finais também foram consideravelmente inferiores ao fluxo de água pura. Por exemplo, para a membrana depositada com uma camada de TiO₂, ao final do sexto ciclo de filtração o valor de J/J₀ aproximou-se de 0,2. Ou seja, apesar de as

membranas do artigo mencionado sofrerem incrustação progressiva em diferentes intensidades, o procedimento de limpeza foi mais efetivo, ocasionando maiores recuperações de permeabilidade.

O fato do procedimento de retrolavagem não ter se mostrado efetivo no presente trabalho pode estar relacionado com a pressão, tempo, frequência e fluido utilizados para a limpeza, sendo que, visando um melhor desempenho operacional, são recomendados estudos envolvendo, dentre outras, as variáveis mencionadas acima, avaliando a capacidade de remoção do fouling reversível (com limpeza física) e também do irreversível, com a utilização de químicos no fluido de retrolavagem. Como um exemplo, há publicação abordando a retrolavagem de membrana de fibra oca com solução diluída de NaOH após ensaios de separação de emulsões O/A, na qual foi obtida recuperação de mais de 96% do fluxo inicial no primeiro ciclo (ZHU, CHEN, et al., 2016). Este estudo aborda a utilização do suporte de fibra oca feito de mulita, assim como deste suporte depositado com uma camada hidrofílica de TiO₂ em sua superfície, demonstrando que a deposição desta camada propiciou recuperações de fluxo muito superiores em relação à do suporte. Portanto, além da limpeza química, outra alternativa que pode ser avaliada para as membranas do presente trabalho é a deposição de camadas de materiais altamente hidrofílicos visando a formação de membranas assimétricas que sofram quedas de fluxo menos acentuadas e recuperações de fluxo mais elevadas. Naturalmente, a utilização de químicos e a modificação das membranas visando a menor adesão de óleo implicam na maior utilização de matérias-primas, na inserção de mais etapas nos processos envolvidos, assim como pode gerar resíduos que demandem tratamento antes do descarte. Portanto, deve-se considerar a utilização de químicos e matérias-primas que sejam o menos danosos possíveis ao meio ambiente. Uma outra alternativa simples a ser considerada é estudar a viabilidade de operar no fluxo estacionário obtido para cada membrana, avaliando se, para o processo em questão, este fluxo atende as condições mínimas necessárias para operação. Em caso afirmativo, esta é uma alternativa simples que dispensa ou ao menos posterga a necessidade de procedimentos de limpeza e troca da membrana. Visando a avaliação desta possibilidade, estudos envolvendo tempos mais longos de operação seriam necessários.

Alternativamente, pode-se estudar também a influência de variáveis operacionais como a PTM e a velocidade tangencial nas características de incrustação e fluxo do sistema, adequando-se os parâmetros de operação para cada aplicação das membranas consideradas.

Vale ressaltar que, em caso de necessidade de limpeza química, estudos anteriores (MELO, 2019) evidenciaram que membranas preparadas a partir de argila termicamente tratada são menos susceptíveis à perda de performance de separação por limpeza ácida (HCI) do que membranas feitas de argila natural. Portanto, o tratamento térmico na matéria-prima utilizada do presente trabalho pode trazer benefícios em termos da realização de limpeza ácida nas membranas, por exemplo, apesar de mais análises serem necessárias para confirmar esta hipótese, avaliar a concentração máxima da solução suportada pelas membranas visando a manutenção de sua integridade, a possibilidade de limpeza por soluções básicas e também o efeito dos diferentes óxidos de metais na resistência química das membranas.

Finalmente, vale ressaltar ainda que o ensaio de retrolavagem realizado no presente trabalho revelou que as membranas avaliadas foram capazes de suportar todos os ciclos de filtração e retrolavagem sem sofrer danos como ruptura ou trincas, indicando que, uma vez avaliados métodos efetivos de limpeza que não danifiquem a estrutura das membranas, elas são capazes de ser aplicadas em ciclos sucessivos de operação e reversão de fluxo.

4.3.5 Ajuste dos modelos de bloqueio de poros

Os valores das constantes k ajustadas juntamente com o valor do coeficiente de determinação (R²) para cada modelo encontram-se resumidos na TABELA 8. Os gráficos que comparam os valores de fluxo experimentais com os valores obtidos pelos modelos que melhor se ajustaram a cada membrana estão demonstrados na FIGURA 26, na qual as curvas identificadas pela legenda "exp" correspondem aos dados obtidos experimentalmente, e as curvas identificadas por "n=1" ou "n=2" correspondem aos valores de fluxo preditos pelos modelos correspondentes ajustados para cada membrana.

	Completo (n=2)		Interno (n=1,5)		Intermediário (n=1)		Formação de torta (n=0)	
Membrana	k	R^2	k	R^2	k	R ²	k	R^2
Ap-11	3.485	0.996	2.010	0.941	0.012	0.999	4.24E-05	0.994
Nb-11	4.265	0.992	3.147	0.967	0.010	0.999	2.46E-05	0.989
Ti-11	2.063	0.999	1.334	0.979	0.009	0.995	4.34E-05	0.984

TABELA 8 - Ajuste dos modelos de bloqueio de poro aos dados experimentais para as membrana sinterizadas a $1100\,^\circ\text{C}$

FONTE: O autor (2021)



FIGURA 26 - Comparação dos dados de fluxo experimentais e preditos pelos modelos de bloqueio de poro que melhor se ajustaram para as membranas sinterizadas a 1100°C



Observa-se que foram obtidos valores de R² elevados para mais de um modelo de bloqueio de poros. Considerando-se apenas o modelo que melhor se ajustou aos dados, é possível constatar que modelo de bloqueio intermediário descreveu mais adequadamente os dados de decaimento de fluxo tanto para a membrana Ap-11 quanto para a Nb-11. Portanto, para e estas membranas, a incrustação ocorre tanto pela selagem dos poros guanto pela deposição de uma partícula sobre a outra, sendo os diâmetros médios das gotas de óleo e das membranas comparáveis. Já para a membrana Ti-11, observa-se que o melhor ajuste é obtido com o modelo de bloqueio completo dos poros, indicando que o diâmetro médio das partículas de soluto é superior ao diâmetro médio dos poros da membrana. Estas observações estão de acordo com os diâmetros médios de poro obtidos através das imagens de MEV, nas quais o diâmetro médio da membrana Ti-11 é consideravelmente inferior ao das demais membranas sinterizadas na mesma temperatura. Os modelos de bloqueio interno, completo e intermediário já foram reportados na literatura como estando associados à incrustação irreversível e irreparável, enquanto a filtração pela torta pode estar associada à incrustação reversível (KULESHA e RATNAWEERA, 2019). Portanto, os resultados de ajuste dos modelos de bloqueio de poro mostraramse consistentes com os resultados observados nos ensaios de retrolavagem, uma vez que nestes ensaios foi constatada a predominância de incrustação irreversível (ou irreparável), com baixas recuperações de fluxo considerando apenas a retrolavagem empregada utilizando água. Conforme mencionado anteriormente, uma possível alternativa visando a redução da incrustação irreversível seria a deposição de camada de material que apresente menor adesão das partículas de óleo, por exemplo, na superfície ou mesmo no interior dos poros das membranas estudadas, apesar da viabilidade e efetividade deste tipo de alternativa necessitar de maiores investigações. Observa-se também que elevados coeficientes de determinação foram obtidos, indicando a capacidade dos modelos avaliados de predição dos fluxos experimentais e de descrição dos mecanismos de incrustação.

Visando investigar os fatores que causaram as diferenças observadas nas membranas estudadas, foram realizados ensaios de ângulo de contato da água com as membranas sinterizadas a 1100°C. Os resultados obtidos estão resumidos na FIGURA 27.



FIGURA 27 - Ângulos de contato das membranas sinterizadas a 1100°C

```
FONTE: O autor (2021).
LEGENDA: Membranas a) Ap-11; b) Nb-11; c) Ti-11.
```

Observa-se que todas as membranas podem ser classificadas como hidrofílicas, uma vez que os resultados de ângulo de contato foram inferiores a 90° (DRELICH e CHIBOWSKI, 2010). As características hidrofílicas estão relacionadas à presença de grupos hidroxila (-OH) na superfície da membrana (ZHU, CHEN, *et al.*, 2016). Características hidrofílicas já foram reportadas na literatura como desejáveis para a filtração de água e o tratamento de emulsões óleo-em-água (HUBADILLAH, OTHMAN, *et al.*, 2018; ZOU, FAN, *et al.*, 2021), podendo apresentar elevadas eficiências de remoção (NAGASAWA, OMURA, *et al.*, 2020). Portanto, as baixas concentrações de TOC no permeado e os fluxos e permeabilidades relativamente elevados podem ser atribuídos a esta característica hidrofílica das membranas estudadas, permitindo a passagem da água e prevenindo a passagem de óleo. Os ângulos de contato obtidos foram semelhantes entre si, em especial para as membranas Ap-11 e Ti-11. É possível constatar que a membrana Nb-11 apresentou-se levemente menos hidrofílica, o

que pode explicar em partes suas maiores taxas de incrustação em comparação as demais membranas, permitindo uma maior aderência do óleo em sua estrutura. Entretanto, a análise do ângulo de contato não permitiu explicar o motivo pelo qual a membrana contendo Nb₂O₅ apresentou fluxos consideravelmente mais elevados em relação às demais membranas nos instantes iniciais e ao longo de parte dos experimentos de filtração.

Ao longo do estudo realizado, análises de microestrutura (MEV), de rugosidade superficial (AFM), ensaios de retrolavagem, análises de ângulo de contato, entre outras, foram realizadas visando avaliar as diferenças de comportamento observadas para as diferentes membranas confeccionadas. As análises microestruturais permitiram verificar que a presença do TiO2 modifica a estrutura das membranas, densificando-as e consequentemente tornando-as mais resistentes e menos porosas, sendo este efeito predominante em suas permeabilidades, por exemplo. Entretanto, as análises de MEV não revelaram diferenças muito significativas entre a estrutura da membrana de argila pura e a que contém Nb₂O₅, e os valores de rugosidade superficial também não diferiram significativamente entre as membranas Nb-11 e Ti-11. Apesar das análises de ângulo de contato explicarem parcialmente as diferenças entre os resultados das membranas Ap-11 e Nb-11, constata-se que maiores investigações a respeito dos fenômenos envolvidos nas diferenças de comportamento entre as membranas são necessárias, visando a elucidação das causas das diferenças de performance apresentadas. Exemplos são análises relativas à adsorção, permeação de outros materiais (como, por exemplo, solventes), entre outras. Entretanto, como o intuito deste trabalho foi o de avaliar a viabilidade de confecção das membranas estudadas, assim como a possibilidade de sua aplicação no tratamento de efluente oleoso e suas diferenças de performance, estas análises estão fora do escopo do presente trabalho.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos através de análises, caracterizações e trabalhos experimentais realizados, conclui-se que alterações na composição e em parâmetros de fabricação de membranas cerâmicas (como a temperatura de sinterização) podem ser utilizados efetivamente como uma estratégia para aprimoramento de propriedades desejadas.

O TiO₂ promoveu um adensamento nas membranas avaliadas, resultando em membranas mais resistentes e, de maneira geral, menos permeáveis (com exceção da membrana Ti-15 a partir de 18 minutos de filtração, que apresentou fluxos superiores ao da membrana de argila pura).

A presença do Nb₂O₅, por sua vez, resultou em membranas menos porosas e menos resistentes, porém com permeabilidades e fluxos de filtração (até aproximadamente 50 e 65 minutos para as membranas sinterizadas a 1100 e 1150°C, respectivamente) consideravelmente superiores aos das demais membranas, demonstrando o potencial de aplicação deste material como aditivo na fabricação de membranas cerâmicas.

Aumentos na temperatura de sinterização acarretaram em um aumento na resistência mecânica, que teve seu valor variando entre 4,31 MPa para a membrana Nb-10 e 15,55 MPa para a membrana Ti-15. O efeito contrário foi observado na porosidade, avaliada nas temperaturas de sinterização de 1100 e 1150°C, cujos valores variaram entre 32,48% para a membrana Ti-15 e 42,11% para a membrana Ap-11. O mesmo efeito observado para a porosidade foi verificado para a permeabilidade hidráulica, que variou entre 0,720.10⁻⁹ m³/(m².s) (Ti-15) e 3,498.10⁻⁹ m³/(m².s) (Nb-11).

Conclui-se também que as membranas foram aplicadas com sucesso na purificação da emulsão óleo-em-água de concentração 0,1 g/L, fornecendo, de maneira geral, fluxos relativamente elevados e permeados límpidos, com baixo teor de carbono orgânico total, compatíveis com as normas nacionais e estaduais de disposição de efluentes. Portanto, há potencial nas membranas estudadas para a purificação de efluentes oleosos.

A membrana Nb-11 (porosidade de 39,46%, resistência à flexão de 7,95 MPa) apresentou valor de permeabilidade hidráulica (3,498.10⁻⁹ m³/(m².s.Pa))

consideravelmente superior às demais (116% superior, por exemplo, à da segunda membrana de maior permeabilidade, Ap-11), com fluxo inicial de filtração de 17,76.10⁻⁵ m³/(m².s), recebendo destaque entre as membranas estudadas.

Ensaios de retrolavagem periódica revelaram que a utilização de água pura visando a recuperação do fluxo das membranas ao longo de sucessivos ciclos de filtração e limpeza não foi efetiva, sendo que as membranas sofreram incrustação progressiva ao longo dos ciclos iniciais de filtração e, a partir aproximadamente do quarto ciclo de filtração atingiram um estado estacionário de fluxo, sem sofrer posteriores quedas significativas, mas apresentando fluxo consideravelmente reduzido em relação ao fluxo em relação às demais, sendo necessárias maiores investigações, dentre outras alternativas, de métodos de limpeza física e química efetivos visando a recuperação de fluxo das membranas estudadas. As diferenças observadas entre as membranas podem estar em partes associadas às caraterísticas hidrofílicas dos materiais avaliados. Apesar das altas taxas de incrustação, estes ensaios revelaram que as membranas foram capazes de suportar ciclos sucessivos de filtração e retrolavagem sem sofrer danos como trincas e rupturas.

Os modelos de bloqueio de poro que melhor descreveram os comportamentos de queda de fluxo das membranas sinterizadas a 1100°C foram o de bloqueio intermediário para as membranas Ap-11 e Nb-11 e o de bloqueio completo para a membrana Ti-11. Foi observada predição adequada dos dados de fluxo através dos modelos acima mencionados.

Resumidamente, o TiO₂ pode ser aliado a outros materiais como a argila, visando aumentos de resistência mecânica de membranas cerâmicas. O Nb₂O₅, por sua vez, apesar de ainda muito pouco investigado no campo da fabricação e modificação de membranas cerâmicas, pode aprimorar características importantes de filtração como a permeabilidade hidráulica e o fluxo de permeado, sendo um potencial material a ser explorado para estes fins. Portanto, a incorporação destes óxidos de metais como aditivos em membranas fabricadas a partir de precursores naturais e abundantes pode ser uma estratégia interessante visando melhorias em suas propriedades.

REFERÊNCIAS

ABDULLAYEV, A. et al. Materials and Applications for Low-Cost Ceramic Membranes. **Membranes**, v. 9, n. 105, 2019. doi:10.3390/membranes9090105.

ABRAMOFF, M. D. . M. P. J. . R. S. J. Image Processing with ImageJ. **Biophotonics International**, v. 11, n. 7, p. 36-42, 2004.

AGARWAL, A. et al. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Dhanbad, v. 194, p. 1-15, 2020. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107475.

AISSAT, M. et al. Characterization and application of ceramic membranes prepared from Algerian kaolin. **Cerâmica**, v. 65, p. 554-561, 2019. http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653762671.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, 2002.

ALIAS, S. S.; HARUN, Z.; LATIF, I. S. A. Characterization and performance of porous photocatalytic ceramic membranes coated with TiO2 via different dipcoating routes. **Journal of Materials Science - Electronic materials**, v. 53, p. 11534-11552, 2018. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2392-3.

ALMARZOOQI, F. A. et al. A comparative study of image analysis and porometry techniques for characterization of porous membranes. **Journal of Materials Sience**, v. 51, p. 2017-2032, 2016. DOI 10.1007/s10853-015-9512-0.

ALSAWAFTAH, N. et al. A Comprehensive Review on Membrane Fouling: Mathematical Modelling, Prediction, Diagnosis, and Mitigation. **Water**, v. 13, n. 1327, 2021. https://doi.org/10.3390/w13091327.

AMIN, S. K. et al. An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 11, n. 12, p. 7708-7721, 2016. 0973-4562.

ANIS, S. F.; HASHAIKEHA, R.; HILAL, N. Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the T past decade. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100941.

AOUADJA, F. et al. Fabrication and properties of novel porous ceramic membrane supports from the (Sig) diatomite and alumina mixtures. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2021. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.04.002.

ARZANI, M. et al. Preparation of mullite ceramic microfilter membranes using Response surface methodology based on central composite design. **Ceramics International**, v. 42, p. 8155-8164, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.022.

BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; CHAHARMAHALI, R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, n. 100719, 2020. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100719.

BASU, O. D. Backwashing. Drioli E., Giorno L. (eds) Encyclopedia of Membranes, Berlim, 2014. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1628-1.

BEHROOZI, A. H.; ATAABADI, M. R. Improvement in microfiltration process of oily wastewater: A comprehensive review over two decades. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 104981, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104981.

BELFORT, G.; DAVIS, R. H.; ZYDNEY, A. L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 96, p. 1-58, 1994. https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00119-7.

BEQQOUR, D. et al. Enhancement of microfiltration performances of pozzolan membrane by T incorporation of micronized phosphate and its application for industrial wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 102981, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102981.

BOUAZIZI, A. et al. Elaboration and characterization of a new flat ceramic MF membrane made from natural Moroccan bentonite. Application to treatment of industrial wastewater. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 33-40, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.009. BOUAZIZI, A. et al. Development of a new TiO2 ultrafiltration membrane on flat ceramic support made from natural bentonite and micronized phosphate and applied for dye removal. **Ceramics International**, v. 43, p. 1479-1487, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.118.

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011. **Dispõe sobre as** condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA., 16 maio 2011. Disponivel em: <https://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/RE%20CONAMA%20403-2011_Lancamento%20de%20Efluentes.pdf>. Acesso em: 29 agosto 2021.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução. 10. ed. [S.I.]: Grupo GEN - LTC, 2020. ISBN 9788521637325.

CHEN, T. et al. Three-dimensional printing of high-flux ceramic membranes with an asymmetric structure via digital light processing. **Ceramics International**, v. 48, p. 304-312, 2022. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.105.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO2. **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.

DICKESON, T. C. Filters and filtration handbook. 4. ed. Oxford: Elsevier Science, 1997.

DONG, Y. et al. Recycling of fly ash for preparing porous mullite membrane supports with titania addition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 173-180, 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.010.

DRELICH, J.; CHIBOWSKI, E. Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control. **Langmuir Letter**, v. 26, n. 24, p. 18621-18623, 2010. DOI: 10.1021/la1039893.

FARD, A. K. et al. Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination. **Materials**, v. 11, n. 74, 2018. doi:10.3390/ma11010074.

FERREIRA, E. D. P. et al. Influence of sintering temperature on the morphology of ceramic hollow fibers prepared from niobium pentoxide. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, p. 781-790, 2018. DOI: 10.1111/ijac.13118.

FERREIRA, E. D. P. et al. Improved microstructure of asymmetric niobium pentoxide hollow fiber membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 2436-2445, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.043.

FIELD, R. W. et al. Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, Bath, v. 100, p. 259-272, 1995. SSD10376-7388(94)00265-7.

FIELD, R. W.; WU, J. J. Modelling of permeability loss in membrane filtration: Re-examination of fundamental fouling equations and their link to critical flux. **Desalination**, v. 283, p. 68-74, 2011. doi:10.1016/j.desal.2011.04.035.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82-97, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005.

GRAY, S. et al. **Advanced Materials for Membrane Fabrication and Modification**. Boca Raton: CRC Press, 2019. 101-121 p. ISBN 978-1-138-73905-5.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, v. 1, 2006. 180 p. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ.

HE, Z. et al. Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment. **Colloids and Surfaces A**, v. 578, n. 123513, 2019. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.074.

HENRIQUES, J. D. D. O. **Avaliação da separação de microalgas Acutodesmus obliquus a partir de membranas cerâmicas incorporadas com agentes porogênicos**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2017.

HENRIQUES, J. D. D. O. et al. Thermal treatment of clay-based ceramic membranes for microfiltration of Acutodesmus obliquus, **Applied Clay Science**, v. 150, p. 217-224, 2017. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.025.

HUBADILLAH, S. K. et al. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. **Ceramics International**, v. 44, p. 4538-4560, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.215.

ISSAOUI, M. et al. Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, p. 496-504, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.011.

JÚNIOR, R. F. P. NIÓBIO - Departamento Nacional de Produção Mineral -Sumário Mineral. **Agência Nacional de Mineração**, 2013. Disponivel em: <https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivo Arquivo=8996>. Acesso em: 29 Agosto 2021.

JAFARI, B. et al. Development of a new composite ceramic membrane from mullite, silicon carbide and activated carbon for treating greywater. **Ceramics International**, v. 47, p. 34667-34675, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.005.

JIANG, Q. et al. Lower-temperature preparation of SiC ceramic membrane using zeolite residue as sintering aid for oil-in-water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 610, n. 118238, 2020. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118238.

KAUR, H.; BULASARA, V. K.; GUPTA, R. K. Effect of carbonates composition on the permeation characteristics of low-cost ceramic membrane supports. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, p. 185-194, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.026.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; FIELD, R. W.; ARNOT, T. C. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 193-207, 1995.

KULESHA, O.; RATNAWEERA, H. Computational Thermodynamic Analysis of the Interaction between Coagulants and Monosaccharides as a Tool to Quantify the Fouling Potential Reduction in the Biofilm Membrane Bioreactor. **Water**, v. 11, n. 1275, 2019. doi:10.3390/w11061275.

KUMAR, R. V.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 95-102, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.066. LAFUENTE, B. et al. The power of databases: The RRUFF project. **Highlights in Mineralogical Crystallography**, Berlim, p. 1-30, 2015.

LI, C. et al. Systematic evaluation of TiO2-GO-modified ceramic membranes for water treatment: Retention properties and fouling mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. 122138, 2019. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122138.

LIANG, D. et al. Influencing factors on the performance of tubular ceramic membrane supports prepared by extrusion. **Ceramics International**, v. 47, p. 10464-10477, 2021a. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.235.

LIANG, D. et al. Influence of dextrin content and sintering temperature on the properties of coal fly ash-based tubular ceramic membrane for flue gas moisture recovery. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, p. 5696-5710, 2021b. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.055.

LU, D. et al. Influence of Surface Properties of Filtration-Layer Metal Oxide on Ceramic Membrane Fouling during Ultrafiltration of Oil/Water Emulsion. **Environmental Science & Technology**, v. 50, p. 4668-4674, 2016. DOI: 10.1021/acs.est.5b04151.

MA, J. et al. Niobium/tantalum-based materials: Synthesis and applications in electrochemical energy storage. **Chemical Engineering**, v. 380, n. 122428, 2020. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122428.

MALIK, N.; BULASARA, V. K.; BASU, S. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. **Ceramics International**, v. 46, p. 6889-6898, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.184.

MELO, W. D. O uso de membranas cerâmicas no tratamento de emulsões petróleo/água. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2019.

MITTAL, P.; JANA, S.; MOHANTY, K. Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic–polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater. **Desalination**, v. 282, p. 54-62, 2011. doi:10.1016/j.desal.2011.06.071.

MONASH, P.; PUGAZHENTHI, G. Effect of TiO2 addition on the fabrication of ceramic membrane supports: A study on the separation of oil droplets and bovine serum albumin (BSA) from its solution. **Desalination**, v. 279, p. 104-114, 2011. doi:10.1016/j.desal.2011.05.065.

MONASH, P.; PUGAZHENTHI, G.; SARAVANAN, P. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications. **Reviews in Chemical Engineering - De Gruyter**, v. 29, n. 5, p. 357-383, 2013. DOI 10.1515/revce-2013-0006.

NAGASAWA, H. et al. Filtration of surfactant-stabilized oil-in-water emulsions with porous ceramic membranes: Effects of membrane pore size and surface charge on fouling behavior Author links open overlay panel. **Journal of Membrane Science**, v. 610, n. 118210, 2020. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118210.

NANDI, B. K. et al. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 881-892, 2010. doi:10.1016/j.cherd.2009.12.005.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. D.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. D. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4 e4308, 2017. DOI: http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2017-0089.

NEčAS, D.; KLAPETEK, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. **Central European Journal of Physics**, v. 10, n. 1, p. 181-188, 2012. DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2.

NGUYEN, T.-A.; YOSHIKAWA, S.; OOKAWARA, S. Steady State Permeate Flux Estimation in Cross-Flow Ultrafiltration of Protein Solution. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 10, p. 1469-1478, 2014. DOI: 10.1080/01496395.2014.893533.

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

OBADA, D. O. et al. Physico-mechanical and gas permeability characteristics of kaolin based ceramic membranes prepared with a new pore-forming agent. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 175-183, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.014.

OCHANDO-PULIDO, J. M.; MARTÍNEZ-FEREZ, A. Fouling modelling on a reverse osmosis membrane in the purification of pretreated olive mill wastewater by adapted crossflow blocking mechanisms. **Journal of Membrane**

Science, v. 544, p. 108-118, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.018.

OUN, A. et al. ubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 126-133, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.005.

PADAKI, M. et al. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197-207, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023.

PAN, B. et al. Porous TiO2 aerogel-modified SiC ceramic membrane supported MnOx catalyst for simultaneous removal of NO and dust. **Journal of Membrane Science**, v. 611, n. 118366, 2020. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118366.

PARANÁ. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. **RESOLUÇÃO Nº 021/09 - SEMA**, 22 abril 2009. Disponivel em: http://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-

terra/arquivos restritos/files/documento/2020-

11/resolucao_sema_21_2009_licenciamento_padroes_ambientais_saneament o.pdf>. Acesso em: 29 agosto 2021.

PETERLE, J. P. et al. Caracterização físico-química de argilas para aplicabilidade em formulações cosméticas. **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2014.

RANI, S. L. S.; KUMAR, R. V. Insights on applications of low-cost ceramic membranes in wastewater treatment: A mini-review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, n. 100149, 2021. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100149.

ROYAL Society of Chemistry. **Periodic Table - Titanium**. Disponivel em: https://www.rsc.org/periodic-

table/element/22/titanium#:~:text=Titanium%20is%20as%20strong%20as,inclu ding%20aluminium%2C%20molybdenum%20and%20iron.&text=The%20larges t%20use%20of%20titanium,%2C%20plastics%2C%20enamels%20and%20pap er.>. Acesso em: 23 jul. 2021.
SAMAEI, S. M.; GATO-TRINIDAD, S.; ALTAEE, A. The application of pressuredriven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 198-220, 2018. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.041.

SCAPIN, M. A. Aplicação da difração e fluorecência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo. 2003.

SHEIKHI, M. et al. Kaolinitic clay-based ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment: Assessment of coagulant addition. **Ceramics International**, v. 45, p. 17826-17836, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.354.

SIMON, S. et al. Extraction of Basic Components from Petroleum Crude Oil. **Energy fuels**, v. 24, p. 1043-1050, 2010. DOI:10.1021/ef901119y.

SUN, L.; WANG, Z.; GAO, B. Ceramic membranes originated from costeffective and abundant natural minerals and industrial wastes for broad applications – a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 201, p. 121-138, 2020. doi: 10.5004/dwt.2020.25910.

SURESH, K.; PUGAZHENTHI, G. Cross flow microfiltration of oil-water emulsions using clay based ceramic membrane support and TiO2 composite membrane. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, p. 679-694, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.007.

TANUDJAJA, H. J. et al. Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective. **Water Research**, Cingapura , v. 156, p. 347-365, 2019. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.021.

TUMMONS, E. et al. Membrane fouling by emulsified oil: A review. **Separation** and **Purification Technology**, v. 248, n. 116919, 2020. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116919.

USMAN, J. et al. An overview of superhydrophobic ceramic membrane surface modification for oil-water separation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 643-667, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.068. 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. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.018.

WANG, Y. H.; LIU, X. Q.; MENG, G. Y. Preparation of asymmetric pure titania ceramic membranes with dual functions. **Materials Science and Engineering A**, v. 445-446, p. 611-619, 2007. doi:10.1016/j.msea.2006.09.107.

XAVIER, L. A. **Elaboração de membranas cerâmicas a partir do aproveitamento da casca de ovo como aditivo**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2018.

XAVIER, L. A. et al. Influence of thermally modified clays and inexpensive poregenerating and strength improving agents on the properties of porous ceramic membrane. **Applied Clay Science**, Curitiba, v. 168, p. 260-268, 2019. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.025.

YALCINKAYA, F. et al. A Review on Membrane Technology and Chemical Surface Modification for the Oily Wastewater Treatment. **Materials**, Liberec, v. 13, p. 493, 2020. doi:10.3390/ma13020493.

YANG, Y. et al. A Comparative Study on the Addition Methods of TiO2 Sintering Aid to the Properties of Porous Alumina Membrane Support. **Membranes**, v. 9, n. 49, 2018. doi:10.3390/membranes8030049.

ZHANG, Q.; LI, C. High Temperature Stable Anatase Phase Titanium Dioxide Films Synthesized by Mist Chemical Vapor Deposition. **Nanomaterials**, v. 10, n. 911, 2020. doi:10.3390/nano10050911.

ZHANG, Z. et al. Ultrathin TiO2 microfiltration membranes supported on a holey intermediate layer to raise filtration performance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, p. 1622-1628, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.053.

ZHONG, Z.; XING, W.; ZHANG, B. Fabrication of ceramic membranes with controllable surface roughness and their applications in oil/water separation. **Ceramics International**, v. 39, p. 4355-4361, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.019.

ZHU, L. et al. 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. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.035.

ZOU, D. et al. One step co-sintering process for low-cost fly ash based ceramic microfiltration membrane in oil-in-water emulsion treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 511-520, 2019. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.040.

ZOU, D. et al. One-step engineering of low-cost kaolin/fly ash ceramic membranes for efficient separation of oil-water emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 621, n. 118954, 2021. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118954.