

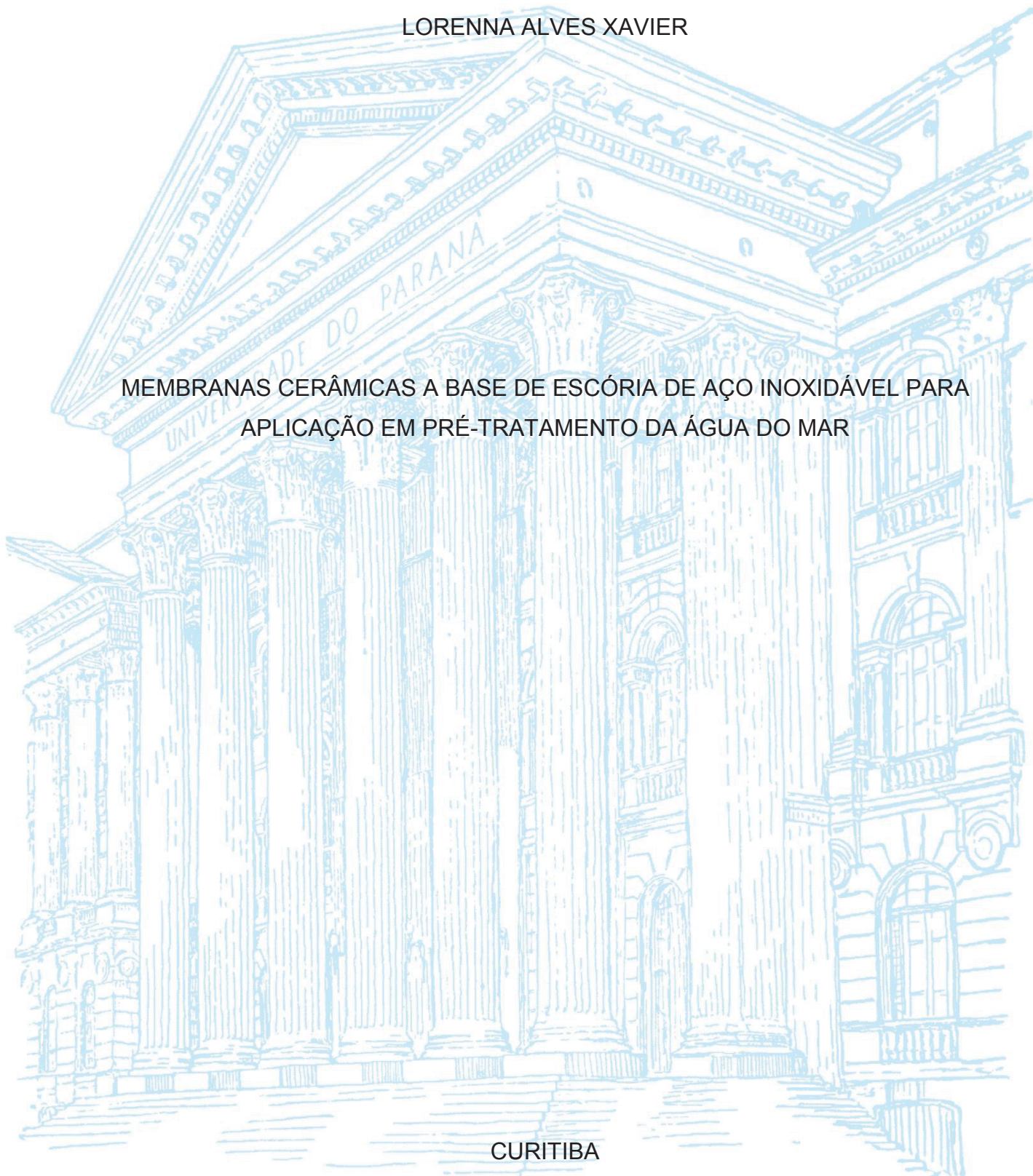
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LORENNALVES XAVIER

MEMBRANAS CERÂMICAS A BASE DE ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL PARA
APLICAÇÃO EM PRÉ-TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR

CURITIBA

2022



LORENNALVES XAVIER

MEMBRANAS CERÂMICAS A BASE DE ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL PARA
APLICAÇÃO EM PRÉ-TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR

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

Orientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Eiras, Prof. Dr. Fernando Voll.

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Xavier, Lorena Alves

Membranas cerâmicas a base de escória de aço inoxidável para aplicação em pré-tratamento da água do mar / Lorena Alves Xavier. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira

Coorientadores: Prof. Dr. Daniel Eiras, Prof. Dr. Fernando Voll.

1. Resistência mecânica. 2. Membranas (Cerâmica). 3. Filtração. 4. Água do mar. I. Vieira, Rafael Bruno. II. Eiras, Daniel. III. Voll, Fernando. IV. Universidade Federal do Paraná. Programa de pós-Graduação em Química. V. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

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 tese de Doutorado de **LORENNALVES XAVIER** intitulada: **MEMBRANAS CERAMICAS A BASE DE ESCORIA DE ACO INOXIDAVEL PARA APLICACAO EM PRE-TRATAMENTO DA AGUA DO MAR**, 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 doutora 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, 03 de Outubro de 2022.

Assinatura Eletrônica

05/10/2022 09:11:56.0

RAFAEL BRUNO VIEIRA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

03/10/2022 23:18:22.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

03/10/2022 16:27:59.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

04/10/2022 08:22:53.0

VICELMA LUIZ CARDOSO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

Assinatura Eletrônica

03/10/2022 16:08:54.0

DIEGO ANDRADE LEMOS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO)

Ao meu pai, Sebastião Xavier
e minha mãe, Maria Aparecida Xavier.
Obrigada por todo esforço, amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento maior é para Deus que me permitiu viver ao longo deste doutorado com saúde.

Primeiramente, gostaria de agradecer a instituição Universidade Federal do Paraná (UFPR) e ao programa de pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de cursar o doutorado e por me proporcionar uma infraestrutura de trabalho.

Estendo minha gratidão aos meus orientadores Prof. Rafael Bruno Vieira, Prof. Daniel Eiras e Prof. Fernando Voll por confiarem em meu trabalho e por me proporcionar espaço para crescer não só como pesquisadora, mas também como pessoa. MUITO OBRIGADA.

Do laboratório, gostaria de agradecer aos técnicos Walderson e Daniel pelos momentos de descontração, desabafos, pastéis e toda ajuda no laboratório de Cerâmica. Um agradecimento também para Giuliana e Thiago, que foram sempre prestativos, principalmente durante a pandemia.

Agradeço ao Dr. Tarcísio de Oliveira da empresa Aperam South América pela disponibilidade, contato e fornecimento das amostras de escória.

Agradeço aos amigos que estiveram comigo durante o doutorado.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Em especial, gostaria de agradecer minha família. Meus irmãos Camila e Lúcio, por todo incentivo, que mesmo distantes se fizeram sempre presentes. E com certeza, tenho que agradecer aos meus pais, Maria Aparecida e Sebastião, que me instruíram bem antes desta jornada começar. Devo mencionar em especial meu pai, Sebastião Alves Xavier. Embora ele não pudesse ver meus passos neste caminho, quero dizer que sem seus esforços eu não poderia ter tido as condições ideais para ter sucesso.

Um enorme agradecimento ao meu amor Damian, que não está apenas compartilhando sua vida comigo, mas também esta jornada como pesquisador.

A vida acadêmica também não é nada fácil. Mas no fim das contas, é muito gratificante. Sou muito grata por ter vivenciado tantas experiências nesse lugar (UFPR-Curitiba).

RESUMO

A microfiltração, processo de separação por membranas, tem sido amplamente estudada em processos de pré-tratamento da água do mar. Trabalhos que visam a melhoria do desempenho desse processo com a utilização de membranas, que utilizam materiais inorgânicos e orgânicos, também vem ganhando destaque. No entanto, o estudo e a aplicação de materiais, como resíduos siderúrgicos, ainda são escassos. Nesse estudo, a escória, resíduo siderúrgico foi utilizada no desenvolvimento de uma membrana cerâmica, para a aplicação em processos de pré-tratamento da água do mar por floculação e filtração. O método hidrotermal, foi utilizado para preparar a mistura entre a escória e argila tratada termicamente, e as amostras foram avaliadas por análise de Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X, caracterizada quanto à ligações químicas, tamanho de partícula e estabilidade térmica. O efeito da concentração de escória (5%, 10% e 20%), o tamanho de partícula da argila 10 (tipo B) e 92 μm (tipo A), e a temperatura de sinterização (950, 1100 e 1150 $^{\circ}\text{C}$) nas membranas cerâmicas foram caracterizadas em termos de porosidade aparente e resistência à flexão. As membranas desenvolvidas com escória e argila do tipo B, sinterizadas a 1150 $^{\circ}\text{C}$ tiveram melhor desempenho na resistência à flexão e porosidade aparente. Essas membranas foram caracterizadas por análises de Difração de Raios X, morfologia, hidrofobicidade, rugosidade, permeabilidade hidráulica e fluxo permeado a água do mar. Os resultados mostraram que a permeabilidade hidráulica das membranas cerâmicas aumentou com o aumento da concentração de escória, o que pode ser explicado pela redução do ângulo de contato e da rugosidade da membrana. A permeabilidade hidráulica máxima de 5.263,2 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ foi alcançada para a membrana com 20% de escória em sua composição. Essa mesma membrana foi submetida à filtração de água do mar e apresentou um bom desempenho como membrana de microfiltração, pois removeu 97,35% da turbidez e apresentou maiores valores de fluxo permeado em relação as membranas fabricadas com 5 e 10% de escória. Levando em consideração o melhor desempenho, a membrana M21-20% Escória 1150 $^{\circ}\text{C}$ foi escolhida como pré-tratamento da água do mar por filtração combinada com floculação. A floculação foi realizada com sulfato ferroso e poliacrilamida aniônica em diferentes concentrações nas temperaturas de 20, 40 e 60 $^{\circ}\text{C}$. Utilizando a floculação acoplada com a filtração, em todas as condições de operação, os fluxos foram maiores do que o obtido somente com a filtração. Por outro lado, o fluxo permeado foi mais estável ao longo do tempo usando a mistura entre os dois floculantes na temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$, que alcançou um fluxo máximo de 2.802,764 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, revelando que o uso de floculantes em diferentes temperaturas pode melhorar o desempenho da filtração. Os resultados mostraram que a eficiência do pré-tratamento da água do mar por floculação e filtração com a membrana cerâmica foi melhorada pela incorporação de escória, que se mostra competitiva e viável para aplicações em processos de dessalinização.

Palavras-chave: Membranas. Valorização de escória. Resistência mecânica. Filtração e floculação. Água do mar.

ABSTRACT

Microfiltration, a membrane separation process, has been widely studied as a technology for seawater pretreatment. The performance improvement of this process with the use of membranes, which incorporate inorganic and organic materials, is also gaining prominence. However, studies and applications of materials, such as steel residues, in the manufacture of ceramic membranes are still scarce. In this study, slag, a steelmaking residue, was used in the development of a ceramic membrane, to improve the efficiency of seawater pretreatment by flocculation and filtration. The hydrothermal method was used to prepare the mixture between the slag and thermally treated clay, and the samples, evaluated by X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction analysis, were characterized in terms of chemical bonds, particle size, and thermal stability. The effects of slag concentration (5%, 10%, and 20%), clay particle size (Type A and Type B), and sintering temperature (950, 1100, and 1150 °C) on ceramic membranes were evaluated in terms of apparent porosity and flexural strength. The membranes developed with smaller clay particles sintered at 1150 °C significantly improved flexural strength and apparent porosity. These membranes were characterized by X-Ray Diffraction, morphology, hydrophilicity, roughness, hydraulic permeability, and seawater permeate flux analyses. Results showed that the hydraulic permeability of the ceramic membranes was improved with the increase of slag concentration, which can be explained by the reduction of the contact angle and the membrane roughness. The results showed that the membrane with 20 wt% of slag has a hydraulic permeability of $5263.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, which is considerably higher than the other membranes prepared in this work. The membrane with 20% of slag was submitted to the filtration of seawater, and it showed a good performance as a microfiltration membrane, it removed 97.35% of the turbidity and presented higher values of permeate flux concerning membranes manufactured with 5 and 10% of slag. Taking into account the best performance, the M21-20% Slag 1150 °C membrane was chosen as pretreatment of seawater by filtration combined with flocculation. The flocculation was performed with ferrous sulfate and anionic polyacrylamide at different concentrations, at temperatures of 20, 40, and 60°C. The permeate flux was higher when flocculation was coupled with filtration than those obtained without flocculant for the pretreatment of seawater. On the other hand, the permeate flux was more stable over time using the mixture between the two flocculants at a temperature of 40 °C, which reached a maximum of $2802.764 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, showing that the use of flocculants at different temperatures on filtration may performance improvement. The results confirmed that the efficiency of the pre-treatment of seawater by flocculation and filtration with the ceramic membrane was improved by the incorporation of slag, which shows that the membrane can be competitive and available for applications in desalination processes.

Keywords: Membranes. Slag valorization. Mechanical strength. Filtration and flocculation. Seawater.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- PRINCIPAIS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	21
FIGURA 2-ESQUEMA DA MEMBRANA CERÂMICA DE ESTRUTURA ASSIMÉTRICA.....	23
FIGURA 3-MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS	24
FIGURA 4- O NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE MEMBRANAS CERÂMICAS A BASE DE ARGILA	26
FIGURA 5-MATÉRIAS PRIMAS.....	27
FIGURA 6-MÉTODOS DE FABRICAÇÃO PARA MEMBRANAS CERÂMICAS	33
FIGURA 7-NÚMERO DE PUBLICAÇÕES NO EMPREGO DA DESSALINIZAÇÃO .	36
FIGURA 8-FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS	39
FIGURA 9- ARGILA ÚMIDA (A), ARGILA TRATADA TIPO A (B) E ARGILA TRATADA TIPO B (C).....	40
FIGURA 10- ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL	41
FIGURA 11- ESQUEMA DO PRÉ-TRATAMENTO POR FILTRAÇÃO E FLOCULAÇÃO.....	47
FIGURA 12- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS PRIMAS	52
FIGURA 13- MEMBRANAS SINTERIZADAS A 1150 °C (A E B).....	54
FIGURA 14- ESPECTRO DE DRX DAS MATÉRIAS-PRIMAS: AN, AT, AT-0% ESCÓRIA, AT-10% ESCÓRIA E AT-20% ESCÓRIA.....	55
FIGURA 15- ESPECTRO DE DRX DA ESCÓRIA	56
FIGURA 16- ESPECTRO FTIR DA AT, AT-0% ESCÓRIA E AT-10% ESCÓRIA	57
FIGURA 17- FIGURA 18- ANÁLISES DE TGA E DTG DA (A) ARGILA TRATADA AT E (B) AT-10% ESCÓRIA.....	59
FIGURA 19- EFEITO DO TEOR DE ESCÓRIA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA POROSIDADE APARENTE DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (ARGILA TIPO B = PS 91,86 μm).....	60
FIGURA 20- EFEITO DO TEOR DE ESCÓRIA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA POROSIDADE APARENTE DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (ARGILA TIPO B = PS 10 μm).....	61

FIGURA 21- EFEITO DO TEOR DE ESCÓRIA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (ARGILA TIPO A = PS 91,86 μm).....	63
FIGURA 22- EFEITO DO TEOR DE ESCÓRIA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (ARGILA TIPO B = PS 10 μm).....	64
FIGURA 23- ESPECTRO DE DRX DAS MEMBRANAS CERÂMICAS SINTERIZADAS EM 950 E 1100 °C.....	65
FIGURA 24-ESPECTRO DE DRX DAS MEMBRANAS CERÂMICAS SINTERIZADAS EM 1150 °C.....	66
FIGURA 25-IMAGENS DE MEV COM APROXIMAÇÃO DE 250 E 5000 VEZES DAS MEMBRANAS SINTERIZADAS EM 950 °C.....	67
FIGURA 26-FIGURA 16-IMAGENS DE MEV COM APROXIMAÇÃO DE 250 E 5000 VEZES DAS MEMBRANAS SINTERIZADAS 1150 °C.....	68
FIGURA 27-IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DAS MEMBRANAS.....	70
FIGURA 28- FIGURA DOS ÂNGULOS DE CONTATO FORMADOS ENTRE UMA GOTA DE ÁGUA E AS MEMBRANAS M12-0% ESCÓRIA E M21-20% ESCÓRIA.....	71
FIGURA 29-FLUXO PERMEADO DA ÁGUA DEIONIZADA COM AS MEMBRANAS DE AT TIPO B SINTERIZADAS EM 1150 °C EM FUNÇÃO DA PRESSÃO.....	72
FIGURA 30-PERMEABILIDADE HIDRÁULICA EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE ESCÓRIA NAS MEMBRANAS SINTERIZADAS EM 1150 °C.....	73
FIGURA 31- RESISTÊNCIA HIDRÁULICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS.....	74
FIGURA 32- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ESCÓRIA NO FLUXO DO PERMEADO PARA AS MEMBRANAS M12-0%, M18-10% E M21-20%.....	75
FIGURA 33- FLUXO DO PERMEADO NORMALIZADO DO PROCESSO EM BATELADA COM ÁGUA DO MAR EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	76
FIGURA 34-ÁGUA DO MAR ANTES (B) E APÓS (A) A FILTRAÇÃO.....	77
FIGURA 35-FLUXO DO PERMEADO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A MEMBRANA M21-20% ESCÓRIA-1150 °C.....	79

FIGURA 36-RESISTÊNCIA HIDRÁULICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	80
FIGURA 37-EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FLOCULANTE NO FLUXO DO PERMEADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS	81
FIGURA 38-POTENCIAL ZETA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	83
FIGURA 39-TAMNHO DOS FLOCOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	85
FIGURA 40- AMOSTRAS APÓS A FLOCULAÇÃO COM SULFATO FERROSO (A) E SULFATO FERROSO E POLIACRILAMIDA ANIÔNICA (B).....	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- MEMBRANAS CERÂMICAS FABRICADAS COM RESÍDUOS	29
TABELA 2-COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS RESIDUAIS	32
TABELA 3- COMPOSIÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS	42
TABELA 4-EXPERIMENTOS FLOCULAÇÃO E FILTRAÇÃO	50
TABELA 5- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA E DAS ARGILAS	53
TABELA 6-PARÂMETROS DE RUGOSIDADE DAS MEMBRANAS	70
TABELA 7-CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DO MAR	77
TABELA 8- MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS	87

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

MF	- Microfiltração
UF	- Ultrafiltração
NF	- Nanofiltração
OR	- Osmose Reversa
PVDF	- Poli Fluoreto de Vinilideno
AN	- Argila Natural
AT	- Argila Tratada
PS	- Tamanho de partícula (μm)
TS	- Temperatura de sinterização ($^{\circ}\text{C}$)
PA	- Porosidade Aparente (%)
σ	- Resistência a flexão (MPa)
b	- Largura da membrana cerâmica retangular (mm)
ε	- Espessura da membrana cerâmica retangular (mm)
L_p	- Permeabilidade hidráulica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)
J	- Fluxo Permeado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
J/J ₀	- Fluxo do Permeado Normalizado
R _t	- Resistência hidráulica (m^{-1})
ΔP	- Pressão (bar)
M_u	- Massa úmida da membrana cerâmica (g)
M_s	- Massa seca (g)
M_i	- Massa imersa (g)
m_p	- Massa do permeado (kg)
A_p	- Área da membrana (m^2)
t	- Tempo (h)
R	- Coeficiente de rejeição da turbidez (%)
T _a	- Turbidez água do mar (NTU)
T _p	- Turbidez do permeado (NTU)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo geral	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL	19
2.2 SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	19
2.2.1 Classificação de processos de separação por membranas	20
2.3 MEMBRANAS CERÂMICAS	22
2.3.1 Morfologia de membranas inorgânicas.....	23
2.3.2 Membranas cerâmicas convencionais	24
2.3.3 Membranas cerâmicas fabricadas com resíduos	25
2.4 MATÉRIAS-PRIMAS PARA MEMBRANAS CERÂMICAS	27
2.4.1 Membranas cerâmicas de anortita	30
2.5 FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS COM RESÍDUOS	33
2.5.1 Métodos de fabricação	33
2.6 APLICAÇÕES	35
2.6.1 Pré-tratamentos da água do mar.....	35
3 MATERIAL E MÉTODOS	38
3.1 MATERIAL	38
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
3.3 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	40
3.4 PROCESSO HIDROTERMAL	41
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	42
3.5.1 Granulometria.....	42
3.5.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	43
3.5.3 Difração de Raios X (DRX).....	43
3.5.4 Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	43
3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X (EDS).....	44
3.6 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA.....	44

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	45
3.7.1 Porosidade Aparente	45
3.7.2 Resistência a Flexão	45
3.7.3 Ângulo de Contato	46
3.7.4 Rugosidade	46
3.8 ENSAIOS DE FILTRAÇÃO	46
3.8.1 Permeabilidade Hidráulica	47
3.8.2 Pré-tratamento da água do mar por microfiltração	48
3.8.3 Pré-tratamento da água do mar por floculação/microfiltração	49
3.9 MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	52
4.1.1 Análise granulométrica	52
4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	53
4.1.3 Difração de raios X	54
4.1.4 Análise de FTIR	57
4.1.5 Análise termogravimétricas (TGA e DTG)	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS	60
4.2.1 Porosidade Aparente	60
4.2.2 Resistência mecânica	62
4.2.3 Análises de DRX	65
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
4.2.5 Microscopia de força atômica (MFA)	69
4.2.6 Ângulo de contao (AC)	71
4.3 PRÉ-TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR POR MICROFILTRAÇÃO	72
4.3.1 Permeabilidade Hidráulica	72
4.3.2 Efeito da membrana no fluxo permeado	74
4.4 PRÉ-TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR POR FLOCULAÇÃO/MICROFILTRAÇÃO	78
4.4.1 Efeito da membrana na permeabilidade hidráulica em diferentes temperaturas 78	
4.4.2 Efeito da membrana na floculação/microfiltração em diferentes temperaturas 81	
4.4.3 Potencial Zeta em diferentes temperaturas	83

4.4.4 Tamanho dos flocos formados em diferentes temperaturas.....	84
4.5 MODELOS BLOQUEIO DE POROS	86
5 CONCLUSÕES	88
6 PRODUÇÃO TÉCNICA-CIENTÍFICA	89
6.1 ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	89
REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos na indústria siderúrgica está relacionada com o desenvolvimento e demanda por produtos de aço. A escória siderúrgica é um dos principais subprodutos produzidos durante a fabricação de aço. De acordo com a World Steel Association, a produção mundial de aço bruto em 64 países foi de 1.869 milhões de toneladas em 2019, sendo a China o maior produtor com 996,3 milhões de toneladas. O Brasil está entre os 10 maiores países produtores de aço do mundo (ANNUAL CRUDE STEEL PRODUCTION, 2019). O acúmulo de escória siderúrgica ocupa uma grande área de terreno nas siderúrgicas, o que é considerado um problema para a indústria e para o meio ambiente. A grande quantidade de diferentes tipos de escória de aço produzida em todo o mundo implica que o aproveitamento deste resíduo se faz necessário.

As membranas cerâmicas são amplamente utilizadas em processos de microfiltração. Em comparação com as membranas poliméricas, as membranas cerâmicas apresentam algumas vantagens, como excelente estabilidade térmica e química, e maior durabilidade. Essas características permitem que as membranas cerâmicas sejam selecionadas para tratamento de água sob condições adversas, como alta temperatura, pressão e diferentes pH. Apesar das vantagens, as membranas cerâmicas convencionais apresentam algumas limitações, que as impedem de serem empregadas em larga escala no tratamento de água. Muitas vezes são mais caras do que as membranas poliméricas, devido ao alto custo das matérias-primas (alumina, zircônia, sílica e titânia) (MAHDAVI; ARZANI; MOHAMMADI, 2018). A propriedade frágil é uma outra desvantagem, que pode limitar as membranas cerâmicas em certas aplicações. Assim, membranas cerâmicas de alto desempenho sem as limitações citadas acima são altamente desejáveis.

A fabricação de membranas cerâmicas a base de escória seria uma solução promissora, pois pode proporcionar uma boa separação em diferentes processos de microfiltração e converter os resíduos industriais em materiais úteis. A escória possui em sua composição, principalmente, alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e óxido de cálcio (CaO), e esses componentes são essenciais para a produção de membranas cerâmicas. O CaO presente na escória, em mistura com argila, por exemplo, contribui para a formação da fase anortita, que conseqüentemente contribui no aumento da resistência mecânica em materiais cerâmicos (JIANG et al., 2017). Considerando a

sua composição e a influência nas propriedades físico químicas das membranas de argila, a escória pode ser um bom aditivo para criar porosidade e garantir uma boa resistência mecânica em membranas cerâmicas empregadas em processos de separação.

Atualmente, membranas de baixo custo, feitas a partir de materiais naturais, têm sido estudadas em processos de separação para aplicações de pré-tratamento de água do mar (ACHIOU et al., 2017; BELGADA et al., 2021; SAMHARI et al., 2020). Em contraste, existem poucos estudos sobre a aplicação de membranas cerâmicas a base de resíduos em combinação com outros processos de separação, como floculação, no pré-tratamento da água do mar. A capacidade do pré-tratamento de remover impurezas é um fator importante no desempenho dos processos de dessalinização. Dessa forma, se faz relevante o estudo de escória no desenvolvimento de membranas cerâmicas, visando a melhoria do desempenho do pré-tratamento da água do mar para dessalinização.

Assim, a escória torna-se uma excelente fonte inorgânica para a produção de membranas cerâmicas, tanto por ser uma fonte de óxido de cálcio, quanto por ser um resíduo industrial que pode ser reaproveitado em materiais úteis. Até o momento, o desenvolvimento de membranas cerâmicas, com escória de aço inoxidável e argila tratada termicamente, empregadas em processos de pré-tratamento da água do mar, ainda não foi reportado. Nesse estudo, membranas cerâmicas planas foram preparadas a partir de escória e argila tratada termicamente. A influência do tamanho de partícula da argila, a concentração de escória e a temperatura de sinterização foram investigadas. Nas várias condições estudadas, as misturas das matérias primas foram caracterizadas e utilizadas para a fabricação das membranas cerâmicas. As membranas cerâmicas foram caracterizadas e sua eficiência no pré-tratamento da água do mar foi avaliada em termos de fluxo permeado, permeabilidade hidráulica, turbidez e condutividade.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é desenvolver membranas cerâmicas à base de escória de aço inoxidável e argila tratada termicamente utilizando a técnica

hidrotermal e prensagem uniaxial, avaliar suas propriedades estruturais para aplicação em processos de pré-tratamento da água do mar.

1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram:

- Empregar um tratamento térmico e caracterizar a argila utilizada como matéria-prima base das membranas cerâmicas (distribuição granulométrica, análise de fases cristalinas, composição química);
- Preparar e caracterizar a escória (distribuição granulométrica, análise de fases cristalinas, composição química);
- Fabricar membranas planas utilizando o método hidrotermal e prensagem uniaxial ;
- Verificar a influência da metacaulinita com enriquecimento de óxido de cálcio provenientes do resíduo industrial (escória) nas estruturas das membranas;
- Avaliar o efeito das condições de preparo das membranas (concentração de escória, tamanho de partícula da argila tratada termicamente e temperatura de sinterização) nas características estruturais (morfologia, porosidade aparente e resistência mecânica);
- Avaliar o desempenho da membrana no sistema de filtração em termos de remoção da matéria orgânica e material particulado da água do mar;
- Avaliar o uso do sulfato de ferro e poliacrilamida aniônica em diferentes concentrações como floculante na água do mar em termos de fluxo permeado.
- Estudar e avaliar o efeito da temperatura durante a floculação em linha com microfiltração da água do mar em termos de fluxo permeado, tamanho do floco, turbidez e potencial zeta.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL

Nos últimos anos, de acordo com os relatórios estatísticos do Fórum Internacional do Aço Inoxidável (ISSF, 2020), a produção global da fundição de aço inoxidável foi de 52,2 milhões de toneladas métricas em 2019, onde 56,3% foi impulsionado principalmente pela China e o resto por outros países como Japão, EUA, Brasil, Alemanha, etc. Considerando que para cada três toneladas de aço inoxidável produzidas, também é gerada cerca de uma tonelada de resíduo de escória. Atualmente, o uso da escória é limitado. A maioria é descartada em aterros que ocupam grandes áreas e que podem poluir o meio ambiente (HUU et al., 2020). A escória de aço inoxidável é um resíduo que consiste principalmente de óxidos de cálcio, silício, magnésio e alumínio e, portanto, tem sido utilizada como agregados na construção civil, fertilizantes e aditivos em concreto, etc (NATH, 2018; SARKAR; BASU; SAMANTA, 2017). No entanto, sua grande quantidade e propriedades químicas tornam um desafio o uso de escória em várias outras aplicações.

Uma das possíveis aplicações para o uso desse subproduto seria na fabricação de membranas, nas quais tem sido estudado nos últimos anos mostrando resultados interessantes (AZARSHAB et al., 2016; DEEPTI et al., 2020; MOHAMMADI; MOHAMMADI, 2017). A escória pode reagir com a argila tratada termicamente durante a sinterização de membranas cerâmicas para formar fases como a anortita, e assim podendo resultar em excelentes propriedades mecânicas, mantendo uma alta porosidade tornando membranas com propriedades excelentes para aplicação em processos de separação.

2.2 SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Uma membrana é uma camada sólida muito fina com uma estrutura específica e atua como uma barreira seletiva que, sob a aplicação de uma força motriz (pressão, concentração, temperatura e potencial elétrico), permitirá a passagem ou retenção de determinados elementos (sais, açúcares, materiais coloidais, gases, óleo, etc) contidos na alimentação (MULDER, 1996).

Nos principais processos de separação por membranas a força motriz é um parâmetro de grande importância, tendo em vista que sua variação possui grande impacto no desempenho do processo. Por exemplo, a aplicação da pressão como força motriz em processos de separação por membranas contribui para que a solução de alimentação passe rapidamente pela membrana sob uma determinada pressão, no qual alguns compostos são permeados (o líquido que passa através da membrana) e outros retidos (líquido restante). O permeado consiste de moléculas menores que o tamanho médio dos poros presentes na membrana (DA SILVA, 2005). Além da força motriz, a própria membrana é o principal fator que determina a seletividade e o fluxo. A estrutura e o material da membrana determina o tipo de aplicação.

As tecnologias de separação por membranas tem amplas perspectivas de aplicação no tratamento de água. Nesse tipo de aplicação um alto fluxo é desejável, mas um fluxo muito alto pode causar incrustações na membrana, levando a um declínio no fluxo. Devido a sua utilização, elas devem apresentar propriedades adequadas relacionadas à morfologia, tamanho de poro e características físico-químicas. Estudos realizados sugerem que o comportamento hidrofóbico ou hidrofílico das membranas possuem influência no mecanismo de incrustação, enquanto que a estabilidade química e a resistência térmica e mecânica governam a durabilidade sob diferentes condições de operação (JIANG et al., 2017).

2.2.1 Classificação de processos de separação por membranas

As operações com membranas são classificadas em quatro tipos com base no tamanho dos poros das membranas. Esses quatro grupos são microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) como indicados na FIGURA 1. Membranas de MF apresentam poros entre 0,1 μm e 5 μm , enquanto as de UF possuem poros entre 0,1 μm e 0,01 μm . E as membranas de nanofiltração (NF) possuem um diâmetro de poros que variam entre 0,01 e 0,001 μm , já as membranas de osmose reversa (OR) são densas e têm tamanho médio de poros inferior a 0,001 μm (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; JUDD; JEFFERSON, 2003; JUTTA, 2014).

A microfiltração (MF) está entre as primeiras membranas acionadas por pressão praticadas comercialmente. As membranas MF são operadas a uma pressão entre 0,1 e 2 bar e são usadas para separar matérias de tamanho micrométrico, como

partículas suspensas, vírus, bactérias, proteínas e algas. Os diâmetros dos poros das membranas de MF variam de 0,1 μm a 5 μm . Membranas com estrutura aberta são utilizadas para separar partículas de diâmetro maior que 0,1 μm . Devido à sua baixa resistência hidrodinâmica, essas membranas precisam de baixas pressões hidrostáticas para alcançar uma alta rejeição de contaminantes (ISMAIL; GOH, 2015). Apesar da baixa resistência hidrodinâmica, o tamanho de poros (0,1 μm a 5 μm) possibilita que a MF seja aplicada em diferentes áreas, que incluem, farmacêutica, alimentos, tratamento de água, pré-tratamento de água para a dessalinização, entre outros.

FIGURA 1- PRINCIPAIS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Tamanho μm	Íônica	Molecular	Macro molecular	Micro partículas	Macro partículas		
	0,001	0,01	0,1	1,0	10	100	1000
	Dissolvido		Coloidal		Suspensos		
Tamanho de vários materiais na água	Íons meta	Vírus		Bactéria		Areia	
	Sal	Ácidos húmicos		Algas			
	Orgânicos dissolvidos		Argilas	Silte			
Processos de separação	OR		MF				
		UF				Filtração Convencional	
	NF						

FONTE: Hendricks (2006).

As membranas de ultrafiltração (UF) são operadas em uma pressão que varia entre 1 e 5 bar e visa na separação de moléculas com maior peso molecular e sólidos em suspensão, bem como outras variáveis que podem desempenhar um papel significativo, como estrutura da molécula, carga, e condições hidrodinâmicas. Mais especificamente, as forças de pressão hidrostática fazem com que um líquido flua através de uma membrana semipermeável. O mecanismo chave para UF é a exclusão de tamanho; no entanto, dependendo dos componentes encontrados, as interações entre as partículas e a membrana podem restringir o processo de operar com desempenho máximo (HENDRICKS, 2006).

As membranas de nanofiltração (NF) são usadas em processos de separação sob uma pressão que varia de 5 a 20 bar. A membrana de NF é capaz de reter íons multivalentes, por exemplo, sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas, como açúcares. A permeabilidade à água, a seletividade do soluto, a estabilidade mecânica/térmica e as propriedades anti-incrustantes das membranas de nanofiltração são determinadas por suas composições químicas e propriedades físicas, que têm um impacto significativo no desempenho de separação e custo operacional em aplicações de nanofiltração.

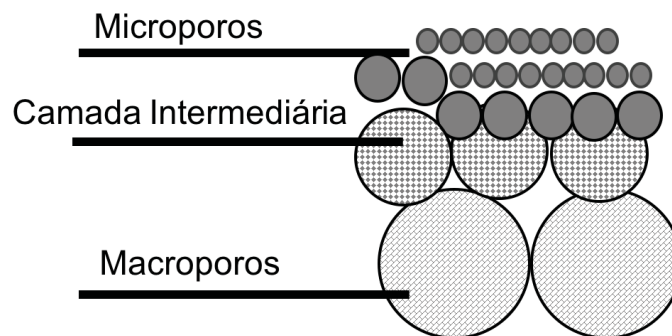
A tecnologia de osmose inversa (OR) tem sido mais utilizada para tratamento de água e dessalinização. A membrana de OR é usada em indústrias de dessalinização para produzir água limpa e potável para beber, o processo por OI é capaz de remover sais, minerais e íons da água presente na alimentação. Na tecnologia de dessalinização por OR, a pressão externa (10-100 bar) é aplicada a um fluxo de água para superar a pressão osmótica natural (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

2.3 MEMBRANAS CERÂMICAS

As membranas cerâmicas foram aplicadas pela primeira vez no início da década de 1960 para filtração de álcool e recuperação de extrato (FINNIGAN; SKUDDER, 1989) e separação de gases (HANLEY, 1966). Uma variedade de materiais e técnicas são aplicadas para formar membranas de características físico-químicas e estruturas variadas, que posteriormente determinam a seletividade e aplicações da membrana. As características morfológicas podem ser ajustadas através de técnicas de preparação da membrana; portanto, com base na estrutura da membrana e das aplicações a que se destina, as membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas (ROMEIO, 2007).

A membrana cerâmica porosa é bastante utilizada no tratamento de água. As membranas assimétrica (FIGURA 2) se caracterizam por uma camada muito fina, por volta de 1 μm , com poros ou não, conhecida como pele filtrante, sendo suportada em uma estrutura porosa.

FIGURA 2-ESQUEMA DA MEMBRANA CERÂMICA DE ESTRUTURA ASSIMÉTRICA



FONTE: O autor (2022).

Na região da pele (microporosa) é onde ocorre a separação real dos elementos. A região do suporte suporoso (macroporos) tem como função de proporcionar resistência mecânica durante a filtração.

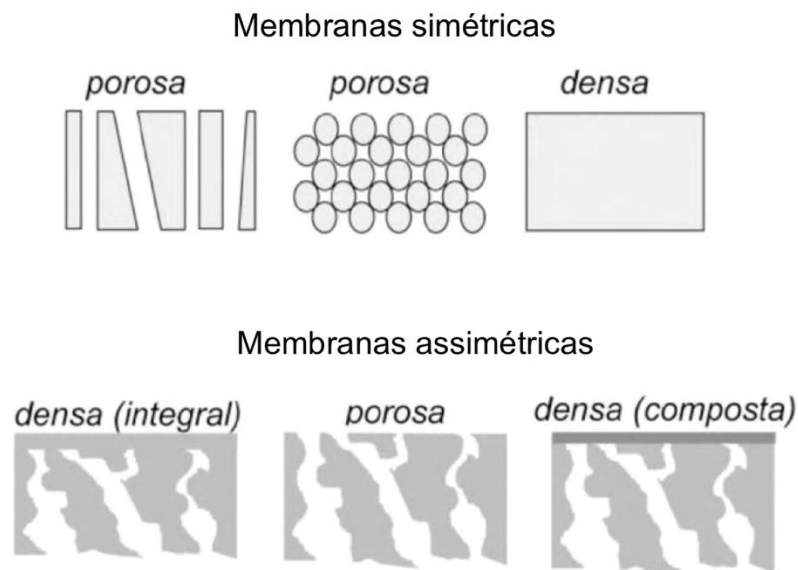
2.3.1 Morfologia de membranas inorgânicas

As características morfológicas da membrana cerâmica tem impacto nas suas propriedades e desempenho. A estrutura da membrana cerâmica pode ser dividida em duas estruturas que são estruturas simétricas e assimétricas (FIGURA 3), (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996; ROMEO, 2007). A estrutura simétrica da membrana cerâmica é uma estrutura com poros distribuídos aleatoriamente e interconectados e apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de toda a sua espessura. Em um estudo, Zou et al. (2021) fabricaram membrana cerâmica com estrutura simétrica de poros homogêneos e sem defeitos através do método de prensagem. As partículas dos materiais inorgânicos utilizados para produzir a membrana se organizaram através do mecanismo de empacotamento durante o método de prensagem.

Enquanto que as membranas com estrutura assimétrica possui uma estrutura com multicamadas de um único material ou de diferentes materiais cerâmicos. As membranas assimétricas geralmente possuem uma estrutura macroporosa que fornece um suporte mecânico, uma ou duas camadas intermediárias mesoporosas e uma camada microporosa densa. Membranas com estrutura assimétrica podem ser obtidas depositando outra camada em toda a superfície da membrana. Membrana assimétrica de argila e caulim foi preparada para a separação de óleo em água pelos

autores (CHEN; DUAN; FANG, 2016). No estudo, a membrana cerâmica foi preparada pelo método de prensagem e para produzir uma camada intermediária a membrana foi mergulhada em uma suspensão mista de caulim, óxido de alumina, amido de milho, álcool polivinílico e carboximetilcelulose para produzir a camada intermediária. E a camada de separação superior foi obtida pelo método sol-gel.

FIGURA 3-MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS



FONTE: Habert; Borges (1996).

A estrutura e configuração da membrana têm impacto significativo nas características de separação. Como resultado, é importante projetar uma membrana com uma técnica apropriada para obter a estrutura e morfologia desejáveis para uma aplicação específica. Em geral, as membranas de microfiltração e ultrafiltração são porosas e são empregadas para concentrar ou purificar soluções aquosas. A microestrutura das membranas (forma, tamanho, porosidade etc) depende do método de fabricação.

2.3.2 Membranas cerâmicas convencionais

A tecnologia de membrana tem sido bastante aplicada em tratamento de água. Em comparação com as membranas poliméricas, as membranas cerâmicas apresentam muitas vantagens, como durabilidade a longo prazo, excelente

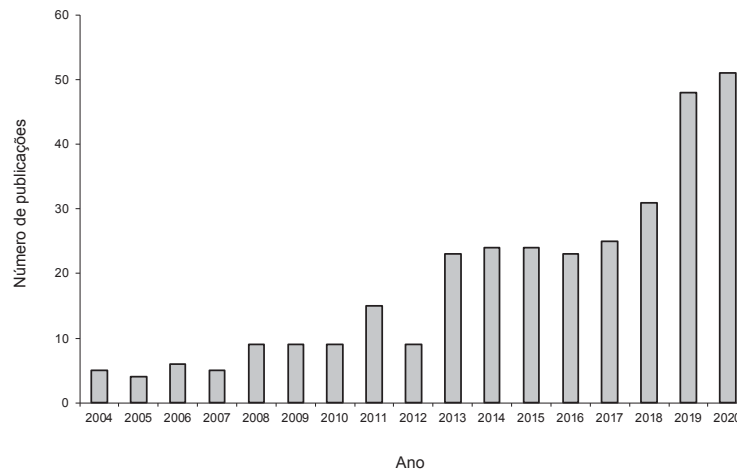
estabilidade térmica e excelente resistência química (HUBADILLAH et al., 2018b; LYCKFELDT; FERREIRA, 1998). Essas características permitem que as membranas cerâmicas sejam as aplicadas em processos de tratamento de água sob diferentes condições ambientais, como alta temperatura, pH extremo e presença de fortes oxidantes (YUE et al., 2016). Além disso, a manutenção das membranas cerâmicas também é relativamente simples (por exemplo, retro lavagem, limpeza química e preservação) (SUN; WANG; GAO, 2020). As membranas cerâmicas geralmente têm altos fluxos em baixas pressões e excelentes propriedades anti-incrustantes devido aos seus tamanhos de poros relativamente grandes e alta hidrofiliabilidade (AMIN et al., 2016).

Apesar das vantagens citadas acima, as membranas cerâmicas convencionais apresentam algumas limitações, que as impedem de serem amplamente utilizadas no tratamento de água. Muitas vezes são mais caras do que as membranas poliméricas devido ao custo das matérias-primas (alumina, titânio, óxidos de zircônio, entre outros) e de fabricação, em que se necessita elevadas temperaturas de sinterização (1450-1500 °C) (FANG et al., 2013; SAFFAJ et al., 2006; WEI; HOU; ZHU, 2016). As propriedades frágeis são também uma desvantagem, que pode limitar as membranas cerâmicas convencionais em certas aplicações. Assim, membranas cerâmicas de alto desempenho sem as limitações acima são desejáveis. Portanto, as pesquisas atuais sobre separação por membranas estão focadas na produção de membranas cerâmicas usando resíduos como matéria prima que, por conseguinte não só reduz o custo dos precursores cerâmicos, mas também pode diminuir a temperatura de queima para a fabricação da membrana.

2.3.3 Membranas cerâmicas fabricadas com resíduos

As membranas cerâmicas fabricadas com materiais de origem natural e materiais residuais apresentam grande potencial para superar as limitações das membranas cerâmicas convencionais. A FIGURA 4 mostra os resultados das pesquisas do Scopus, que mostram um aumento no número de trabalhos no desenvolvimento de membranas cerâmicas a base de argila nos últimos anos (2004 - 2020).

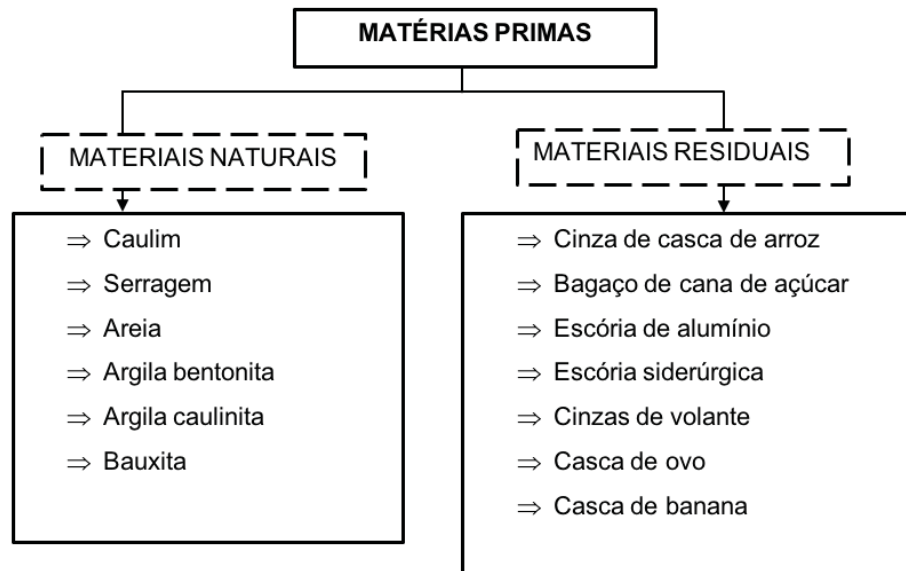
FIGURA 4- O NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE MEMBRANAS CERÂMICAS A BASE DE ARGILA



FONTE: Base de dados Scopus (2022).

Devido a sua disponibilidade, as matérias-primas das membranas cerâmicas fabricadas a partir de materiais de origem natural e residuais são geralmente mais baratos do que as das membranas cerâmicas convencionais. Por exemplo, os custos das membranas de cerâmica tubular convencionais feitas de α -alumina estão na faixa de 500-1000 $\text{\$}\cdot\text{m}^{-2}$ (MESTRE et al., 2019; SUN; WANG; GAO, 2020), enquanto os custos das membranas cerâmicas feitas de caulim ou outros materiais de baixo custo são muito menores ($\sim 130 \text{\$}\cdot\text{m}^{-2}$) (FATIMAH et al., 2015). Além do custo do material, as membranas cerâmicas produzidas com resíduos apresentam menores custos de fabricação. Os materiais convencionais como exemplo, a alumina, requer uma temperatura de sinterização de aproximadamente 1600 °C durante o fabrico de materiais cerâmicos, enquanto a temperatura de sinterização para cinzas de carvão é até 1200°C (QIN *et al.*, 2015). Resíduos sólidos como cinzas da casca de arroz, cinzas de carvão e escória de alto forno contêm vários óxidos metálicos, o que permite a fabricação de membranas cerâmicas com menor temperatura de sinterização, resultando em menores custos de fabricação. Por essa razão o desenvolvimento de membrana cerâmica a partir de resíduos ganhou muito interesse. Conforme a literatura, a FIGURA 5 mostra os resíduos mais utilizados para a fabricação de membranas cerâmicas.

FIGURA 5-MATÉRIAS PRIMAS



FONTE: O autor(2022).

Esses resíduos podem ser encontrados em todo o mundo, e eles contêm altas concentrações de sílica, alumina ou outros óxidos inorgânicos.

2.4 MATÉRIAS-PRIMAS PARA MEMBRANAS CERÂMICAS

Membranas fabricadas somente com materiais naturais, como exemplo, a argila sem nenhum tratamento e também sem aditivos não possui uma porosidade suficiente para serem aplicadas em processos de separação, diante disso muitas pesquisas foram feitas para aumentar a porosidade das membranas cerâmicas utilizando argila juntamente com agentes formadores de poros (como serragem e amido) (BELIBI BELIBI et al., 2015; ISSAOUI et al., 2017). Além disso, ligantes (como carbonato de cálcio) também são comumente adicionados à massa cerâmica e sinterizados para melhorar a resistência mecânica da membrana cerâmica (KUMAR; ROSHNI; VASANTH, 2019; WANG et al., 2021). Como a adição de ligantes e agentes formadores de poros também podem ser reconhecidos como fatores que aumentam o custo das membranas cerâmicas, uma interessante alternativa, então, seria o emprego de resíduos industriais (AZARSHAB et al., 2016; KAMGANG-SYAPNJEU et al., 2020). Na TABELA 1 estão representados trabalhos onde se utilizaram resíduos como fonte de sílica, alumina e carbonato de cálcio para fabricar membranas cerâmicas.

Li et al. (2020) desenvolveram membranas cerâmicas por prensagem uniaxial utilizando materiais de baixo custo, resíduos de construção e demolição, cinzas de carvão e bauxita natural. Os autores relatam um aumento no teor da fase anortita com o aumento do teor de óxido de cálcio, resultando em um aumento na permeabilidade. Em um outro trabalho, Deepti et al. (2020) aplicaram como matéria-prima a escória Linz Donawitz modificada, alumina, quartzo e outros precursores químicos para fabricar membranas cerâmicas circulares através do método de prensagem uniaxial. As membranas de microfiltração elaboradas apresentaram altos valores de porosidade aparente e boa qualidade em termos de resistência química e mecânica. Considerando o custo das matérias-primas e o custo elétrico, o custo das membranas fabricadas foi estimado na faixa de 100 USD/m² o que viabiliza a sua comercialização.

Membranas tubulares de fibra oca de baixo custo foram preparadas com resíduos da casca de arroz pelos autores Hubadillah et al. (2018a). O resíduo de casca de arroz foram convertidos em cinzas de casca de arroz a base de sílica amorfa e sílica cristalina garantindo uma excelente resistência mecânica e boa porosidade. Os autores relatam que essa membrana pode ser aplicada para a dessalinização de água do mar através do processo de destilação por membrana.

Kamgang-syapnjeu et al. (2020) elaboraram suportes de membranas cerâmicas com 75% de argila e resíduos de casca de ovo (15%) e de casca de coco (10%). No trabalho realizado, as temperaturas de sinterização (800, 900 e 1000 °C) mostraram um impacto na porosidade e resistência mecânica do suporte cerâmico. A utilização dos resíduos aumentou a porosidade decrescendo a resistência mecânica, resultando em suportes quebradiços a 800 e 1000 °C. Em termos de porosidade e diâmetro médio dos poros (0,08 µm), as propriedades estruturais do suporte cerâmico elaborado em 900 °C são satisfatórios para uso em microfiltração pois obtiveram 90% de remoção da bactéria *Escherichia coli*. Em um trabalho similar, Alves Xavier et al. (2019) desenvolveram uma membrana cerâmica a base de casca de ovo como fonte de carbonato de cálcio. Foi utilizado como matéria prima principal 95% de argila tratada termicamente, 2,5 % de casca de ovo e 2,5 % de amido catiônico. Os autores relatam que a metacaulinita presente na argila tratada termicamente favoreceu o aumento da porosidade aparente e o uso do aditivo de casca de ovo contribuiu para melhoras na resistência mecânica devido a formação da fase cristalina anortita.

TABELA 1- MEMBRANAS CERÂMICAS FABRICADAS COM RESÍDUOS

Matérias primas	Sinterização (°C)	Tempo de sinterização (h)	Porosidade aparente (%)	Tamanho do poro (µm)	Resistência mecânica (MPa)	Referências
Resíduo de Construção	1100	2	29	0,15	-	(LI et al., 2020)
Escória siderúrgica modificada	950	6	60	8	9	(DEEPTI et al., 2020)
Cinzas de casca de arroz	1200	3	43,1	-	71,21	(HUBADILLAH et al., 2018a)
Osso de vaca	1200	-	-	-	13,33	(NAJIEHA KAMARUDIN et al., 2021)
Casca de ovo e coco	900	-	52	0,08	-	(KAMGANG-SYAPNJEU et al., 2020)
Casca de banana	1100	2	40,3	5,5	19,2	(MOUIYA et al., 2019)
Casca de Ovo	1100	0,5	59,05	-	8,75	(ALVES XAVIER et al., 2019)
Resíduo da fabrica de chá	900	6	52,5	0,49	-	(SAIKIA et al., 2019)
Escória de granito e rejeitos de mina de ouro	1000	2	-	0,055	29,47	(JIANG et al., 2022)
Cinzas de carvão	1150	2	42,0	0,49	26,6	(LIANG et al., 2021)
Cinzas de carvão e escória de aço	1170	2	49,21	-	12,88	(ZONG; WAN; CANG, 2019a)

FONTE: O autor (2022).

Membranas cerâmicas porosas devem apresentar uma proporção de porosidade aparente de 30% (BOUZERARA et al., 2006; HARABI et al., 2014a). E de acordo com a TABELA 1, a porosidade aparente de todas as membranas cerâmicas a base de resíduos são superiores a 40%, exceto o trabalho realizado por Li et al. (2020) que obtiveram 29%. Na realidade, a alta temperatura de sinterização leva à preparação de membranas densas com alta resistência mecânica (ABDULLAYEV et al., 2019; QIN et al., 2015). Por outro lado, a baixa temperatura de sinterização resulta em aumento da porosidade. E além da temperatura de sinterização, as impurezas nos materiais residuais também podem ser um agente formadores de poros induzindo o aumento da porosidade e conseqüentemente reduzir a resistência mecânica das membranas cerâmicas (SUN; WANG; GAO, 2020).

Para fabricar membranas livres de rachaduras, durante a etapa de sinterização os materiais residuais são misturados com outros óxidos inorgânicos presentes nas matérias primas (argila, alumina e bauxita, entre outros) para reagirem entre si e formar fases cristalinas desejáveis, como mulita e anortita (ABDULLAYEV et al., 2019). De modo geral, a cristalinidade, temperatura de sinterização, impurezas, agentes formadores de poros afeta na porosidade e tamanho médio dos poros. Além disso, a porosidade tem uma relação inversa com a resistência mecânica. A seleção dos resíduos mais adequados e o processo de fabricação são um aspecto chave na seletividade e resistência físico-química da membrana cerâmica.

2.4.1 Membranas cerâmicas de anortita

Para o desenvolvimento de membranas cerâmicas a partir de resíduos se faz necessário conhecer as características e composições químicas dos materiais residuais. A TABELA 2 resume as composições químicas dos resíduos usados para fabricar membranas cerâmicas. Os principais componentes químicos presentes nos resíduos são os óxidos de silício, alumina e cálcio. Esses componentes são fundamentais na formação de fases na estrutura cerâmica (por exemplo, mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), e anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)). Dentre os resíduos, as escórias citadas, vem se destacando devido a diferença entre elas nas concentrações dos seus principais componentes químicos. O teor do componente químico varia dependendo da fonte dos resíduos.

Para formar a fase cristalina mulita durante a etapa de sinterização é essencial os componentes de alumina e sílica, enquanto o óxido de magnésio e o óxido de cálcio são necessários para fornecer as fases de cordierita e anortita. Harabi et al. (2014b) estudaram a preparação de membranas cerâmicas a partir da mistura da caulinita calcinada em 600 °C em mistura com o carbonato de cálcio e obtiveram fases de mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e anortita ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) nas membranas sinterizadas a 1100 °C.

A anortita é um mineral de silicato rico em cálcio e é conhecido por suas propriedades, como boa resistência ao choque térmico, alta resistência à abrasão e corrosão e baixo coeficiente de expansão térmica. O baixo coeficiente de expansão térmica ($4,82 \times 10^{-6} K^{-1}$) e alta resistência ao choque térmico fazem da anortita um candidato ideal para aplicações em altas temperaturas, como membranas cerâmicas (KLOSEK-WAWRZYN; MALOLEPSZY; MURZYN, 2013; LIU et al., 2016). Devido as suas propriedades, as membranas de anortita são bastante eficazes para processos de separação. Resíduos sólidos, como cinzas de carvão, lama de cal, papel processado e construção foram utilizados no desenvolvimento de membranas cerâmicas a base de anortita.

Cinzas de volante e dolomite em diferentes concentrações (0,15, 28 e 40%) foram utilizados para preparar suportes de membrana cerâmica em diferentes temperaturas de sinterização (1100, 1150, 1175 e 1200 °C). O uso do resíduo favorece a formação da fase mulita em todas as faixas de temperatura. A dolomite apresentou em sua composição química 31,21% de CaO, que reagiu com os óxidos de alumina e silício presente na cinzas de volante produzindo a fase cristalina de anortita ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) (LIU et al., 2016). No entanto, com o aumento da concentração da dolomita para 28% em 1150 °C, o teor de anortita aumenta e o teor de mulita diminui. A diminuição no teor de mulita na amostra com 28% de dolomite ocorreu pelo fato dela ter sido transformada em anortita de acordo com a Equação (1).

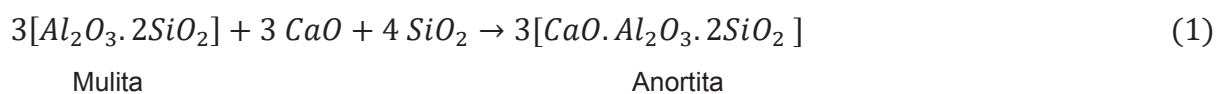


TABELA 2-COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS RESIDUAIS

Resíduos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅	Referência
Escória de aço e	11,65	2,07	52,69	4,18	0,14	0,10	21,89	-	-	2,78	-	(ZONG; WAN;
Cinzas de carvão	54,08	38,00	1,08	0,46	0,49	1,25	1,89	-	-	-	-	CANG, 2019a)
Escória de alto	36,06	9,16	36,91	10,21	0,48	0,70	0,70	3,5	1,15	1,46	-	(AZARSHAB et al.,
forno	0,1	0,1	52,1	0,4	0,1	0,1	-	-	0,1	-	0,1	2016)
Casca de ovo												(ALVES XAVIER
												et al., 2019)
Cinza sabugo de												(KAMARUDIN et
milho	18,35	-	-	0,73	-	59,16	1,21	0,053	1,34	0,36	13,5	al., 2020)
Cinza da casca												(HUBADILLAH et
de arroz	98,5	0,3	0,1	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,1	-	0,2	al., 2018a)
Cinza Bagaço de												(ANDRADE et al.,
cana de açúcar	57,46	3,78	5,02	3,67	-	6,90	6,18	1,46	-	-	1,81	2019)

FONTE: O autor (2022).

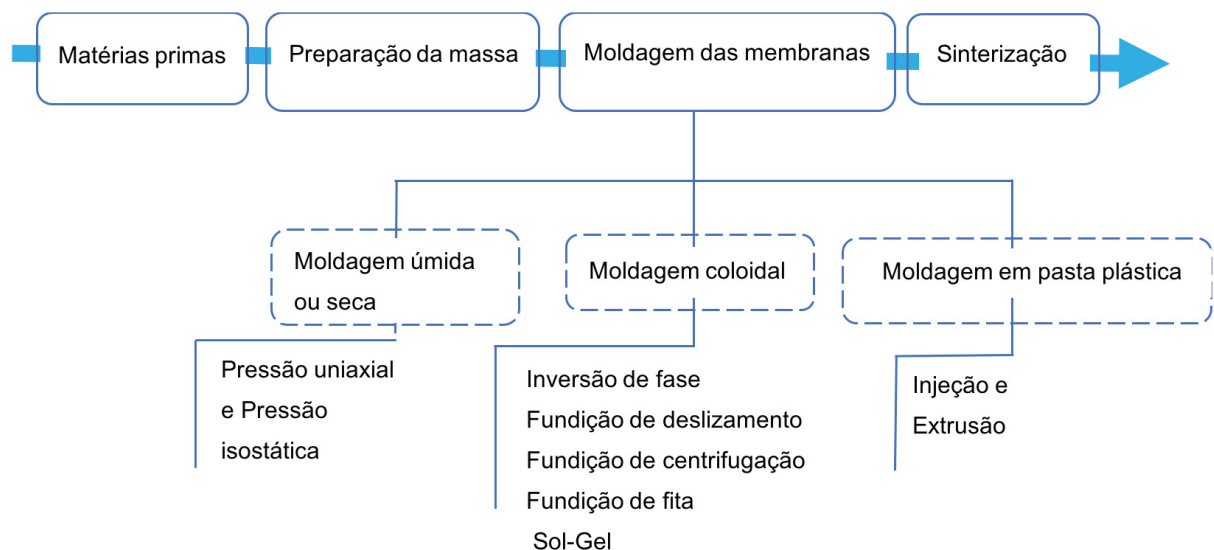
Li et al. (2020) utilizaram resíduos da construção e demolição para fabricar membranas cerâmicas de anortita para separação de emulsão de óleo em água. Os autores relataram que a presença da anortita melhorou a hidrofiliicidade da membrana, melhorada resultando em uma eficiente separação da emulsão óleo em água.

2.5 FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS COM RESÍDUOS

2.5.1 Métodos de fabricação

As diferentes configurações de membranas disponíveis são projetadas para minimizar a incrustação e prolongar a durabilidade da membrana. A fabricação de membranas cerâmicas envolve quatro etapas principais, conforme a FIGURA 6. A primeira etapa inclui a escolha das matérias-primas, onde através desta escolha se determina a temperatura de sinterização, as características dos poros, resistência mecânica e o custo de uma membrana (A.J. BURGGRAAF L. COT, 1996). A segunda etapa é a mistura dos materiais em forma de pó com solventes, para formar uma massa para a modelagem dos corpos cerâmicos. Na terceira e quarta etapa é possível minimizar defeitos, como trincas e rachaduras no corpo cerâmico durante conformação e sinterização da matriz.

FIGURA 6-MÉTODOS DE FABRICAÇÃO PARA MEMBRANAS CERÂMICAS



FONTE: O autor (2022).

Membranas cerâmicas apresentam configurações diferentes devido a variedade de métodos de moldagem. Visto que a forma de processo de fabricação tem grande influência na aplicação final, alguns trabalhos empregaram os diferentes métodos de fabricação (Fundição de fita (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008), extrusão (DE OLIVEIRA HENRIQUES et al., 2017), prensagem (MOUIYA et al., 2018) e inversão de fases (HUBADILLAH et al., 2018b)) na fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo.

Na indústria cerâmica, o processo de prensagem é uma técnica de conformação bem conhecida. Na fabricação de membranas cerâmicas a prensagem uniaxial é aplicada para obter membranas com geometrias planas e simétricas, é uma técnica onde se utiliza uma menor quantidade de materiais, tornando uma fonte barata e adequada para produzir grandes quantidades de membranas. O pó é compactado em uma matriz rígida (aço não flexível) e então uma força desejada é aplicada em uma única direção axial através de um pistão. Prensagem uniaxial é classificada em dois tipos, sendo, prensagem a seco e prensagem úmida. A prensagem seca envolve apenas os pós secos sem aglutinantes ou solventes, já a prensagem úmida envolve a adição de ligantes ou solventes nos materiais para moldar. Um grupo de pesquisadores da Universidade Nacional Tsing-Hua de Taiwan publicou um artigo em 1999 que desenvolveu um processo de prensagem para a fabricação de membranas cerâmicas a base de caulim (HUANG et al., 1999). O processo de prensagem ganhou mais reconhecimento para a fabricação de membrana cerâmica do que a fundição por deslizamento e fita, pois proporcionou maior resistência mecânica. O método de prensagem úmida com adição de ligantes foi estudado por diferentes autores (HUBADILLAH et al., 2017; KAMGANG-SYAPNJEU et al., 2020; LORENTE-AYZA et al., 2015). Estes autores estudaram a possibilidade de promover melhorias nas membranas com a adição de aditivos, sendo que o aditivo escolhido deve ser completamente queimado durante a etapa de sinterização.

Uma outra técnica de fabricação de membrana cerâmica bem conhecida é a extrusão. A moldagem em pasta plástica envolve o método por extrusão, onde a pasta homogênea formada com a mistura das matérias-primas é forçada através da extrusora para criar membranas com configurações tubulares. A preparação de pasta de extrusão difere significativamente da preparação de pasta de prensagem. O teor de umidade da pasta na extrusão é superior a 10% e, dependendo do material, pode exceder 20 a 22%. A plasticidade e o tamanho de partícula da matéria-prima,

acrescido do teor de água são as principais características de composição da pasta para o processo de extrusão. Muitos trabalhos foram realizados utilizando argila caulinita como matéria-prima para fabricar membranas cerâmicas tubulares (ACHIOU et al., 2017; DE OLIVEIRA HENRIQUES et al., 2017; HARABI et al., 2014a), devido as propriedades reológicas que as matérias-primas apresentam. Processamento de cerâmica inorgânica com mistura de aditivos fornece propriedades plásticas necessárias para formar o corpo cerâmico. Vale ressaltar que a temperatura de sinterização para membranas cerâmicas produzidas por extrusão está entre 800°C e 1250°C.

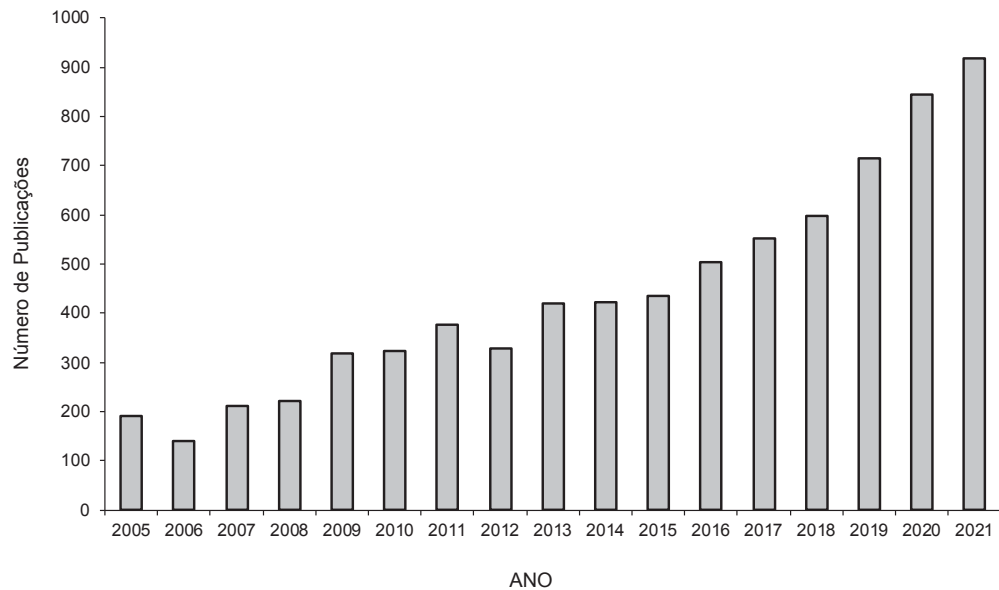
2.6 APLICAÇÕES

Devido aos elementos voláteis presente na matéria-prima, as membranas cerâmicas a base de resíduos apresentam poros grandes, o que impede suas aplicações em processos de NF e OR (ABDALLAH et al., 2018). Assim, as membranas cerâmicas fabricadas com resíduos têm sido usadas principalmente em processos de MF e UF. As membranas cerâmicas possuem boas propriedades, como termicamente estáveis e quimicamente resistentes e com uma longa vida útil (acima de 10 anos), tornando-as adequadas para uma variedade de aplicações, como pré-tratamento para dessalinização de água do mar, tratamento de águas residuais oleosas, adsorção de metais pesados e tratamento de águas residuais têxteis (ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019).

2.6.1 Pré-tratamentos da água do mar

A dessalinização está se tornando uma alternativa essencial para produção de água potável nosso planeta, o crescente interesse no emprego da dessalinização pode ser visto na FIGURA 7. Considerando o valor da dessalinização da água do mar, pré-tratamentos devem ser aprimorados para melhorar a eficiência dos processos. O pré-tratamento da água do mar é realizado para reduzir a turbidez, microrganismos, contaminantes coloidais e sólidos totais dissolvidos da água do mar e torná-la adequada para o processo de dessalinização.

FIGURA 7-NÚMERO DE PUBLICAÇÕES NO EMPREGO DA DESSALINIZAÇÃO



FONTE: Base de dados Scopus (2022).

A água do mar fornecida às plantas de dessalinização contém uma variedade de sólidos suspensos e matéria orgânica e biológica. A água do mar também inclui matéria dissolvida, como carbonatos, sulfatos e sílica. A formação de depósitos afeta na eficiência do processo de dessalinização, pois a formação de incrustações na superfície da membrana (por exemplo, osmose inversa) reduz a permeação e a taxa de rejeição de sal impedindo que alcance o resultado na qualidade da água obtida (VOUTCHKOV, 2010). Dessa forma, se faz necessário o uso de pré-tratamentos para reduzir os riscos da incrustação e melhorar o desempenho nos processos.

Em geral, a escolha do método de pré-tratamento mais adequado depende da fonte e composição da água do mar. Métodos convencionais e separação por membranas tem sido utilizados como pré-tratamentos da água do mar. As técnicas de pré-tratamento convencionais mais comuns incluem coagulação/floculação, sedimentação e filtração granular (BADRUZZAMAN et al., 2019). No entanto, o pré-tratamento baseado na tecnologia de separação por membranas têm sido muito utilizado devido à sua eficiência de separação. Os principais processos são por microfiltração e ultrafiltração, pois são capazes de remover materiais particulados, orgânicos e coloides da água do mar (VOUTCHKOV, 2010).

Durante 15 anos de pesquisa e desenvolvimento em uma planta de dessalinização foi avaliado diferentes tipos de pré-tratamento da água do mar. Nesse trabalho, métodos convencionais como floculação, filtração granular e microfiltração

foram avaliados. Os pesquisadores relataram que a microfiltração obteve melhor desempenho do fluxo permeado em relação à demanda biológica de oxigênio e também foi mais eficiente no controle da incrustação na membrana de dessalinização do que o pré-tratamento convencional (ABDEL-JAWAD et al., 2001).

Vários estudos foram realizados sobre a eficácia no pré-tratamento de água do mar por MF. Uma membrana cerâmica de baixo custo a partir de fosfato natural foi usada no tratamento de água do mar para dessalinização. A membrana cerâmica de baixo custo preparada apresentou $697 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ de permeabilidade e uma excelente remoção de carbono orgânico total (73%) e turbidez (98%) (BELGADA et al., 2021). Outro estudo avaliando o uso de membrana para pré-tratamento da água do mar mostrou uma permeabilidade de $1447,7 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ e alta rejeição a turbidez (98,25 %) (ACHIOU *et al.*, 2017). Um outro tipo de pré-tratamento que pode melhorar a qualidade da água do mar para o processo de dessalinização é a filtração por membrana acoplada a processos físico-químicos, como a floculação. Jeong et al. (2011) utilizaram uma membrana de microfiltração comercial de PVDF e cloreto de ferro como floculante. Os autores sugeriram que a filtração acoplada com a floculação usando cloreto de ferro aumentou o fluxo crítico de $20 \text{ L.m}^2.\text{h}$ para $55 \text{ L.m}^2.\text{h}$. Comparando os pré-tratamentos utilizando microfiltração e ultrafiltração, apesar de reter partículas de tamanhos menores, a UF tem algumas desvantagens como menor fluxo, maior custo e alto teor de biofouling em relação à MF. Comparando MF e UF como pré-tratamento de água do mar para dessalinização, Yang e Kim et al. (2009) observaram que a microfiltração foi mais efetiva pelo maior fluxo do permeado e alta remoção da turbidez utilizando um tratamento combinado com a coagulação. Dessa forma, para esse tipo de aplicação, a MF tem mostrado resultados mais expressivos do que a UF.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Neste trabalho, amostras de argila caulínica foram coletadas na empresa Cermassas-Pastacer Ltda, Campo Largo-PR. A escória de aço inoxidável foi gentilmente adquirida pela empresa Aperam South América localizada em Timóteo-MG.

Para a elaboração da membrana cerâmica, foi utilizado água deionizada e álcool etílico absoluto P.A fabricado pela Neon/Brasil.

Para o processo de microfiltração com fluido real, água do mar foi obtida no Centro de Estudos do Mar (CEM-Mirassol) da Universidade Federal do Paraná, localizado em Pontal do Paraná (PR).

Na etapa do pré-tratamento da água do mar por floculação/microfiltração foram utilizados como agente floculantes o sulfato de ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), fabricado por Êxodo, e a poliacrilamida aniônica (Polímero A-130HMW), elaborado na Politécnica Química Ltda, Brasil.

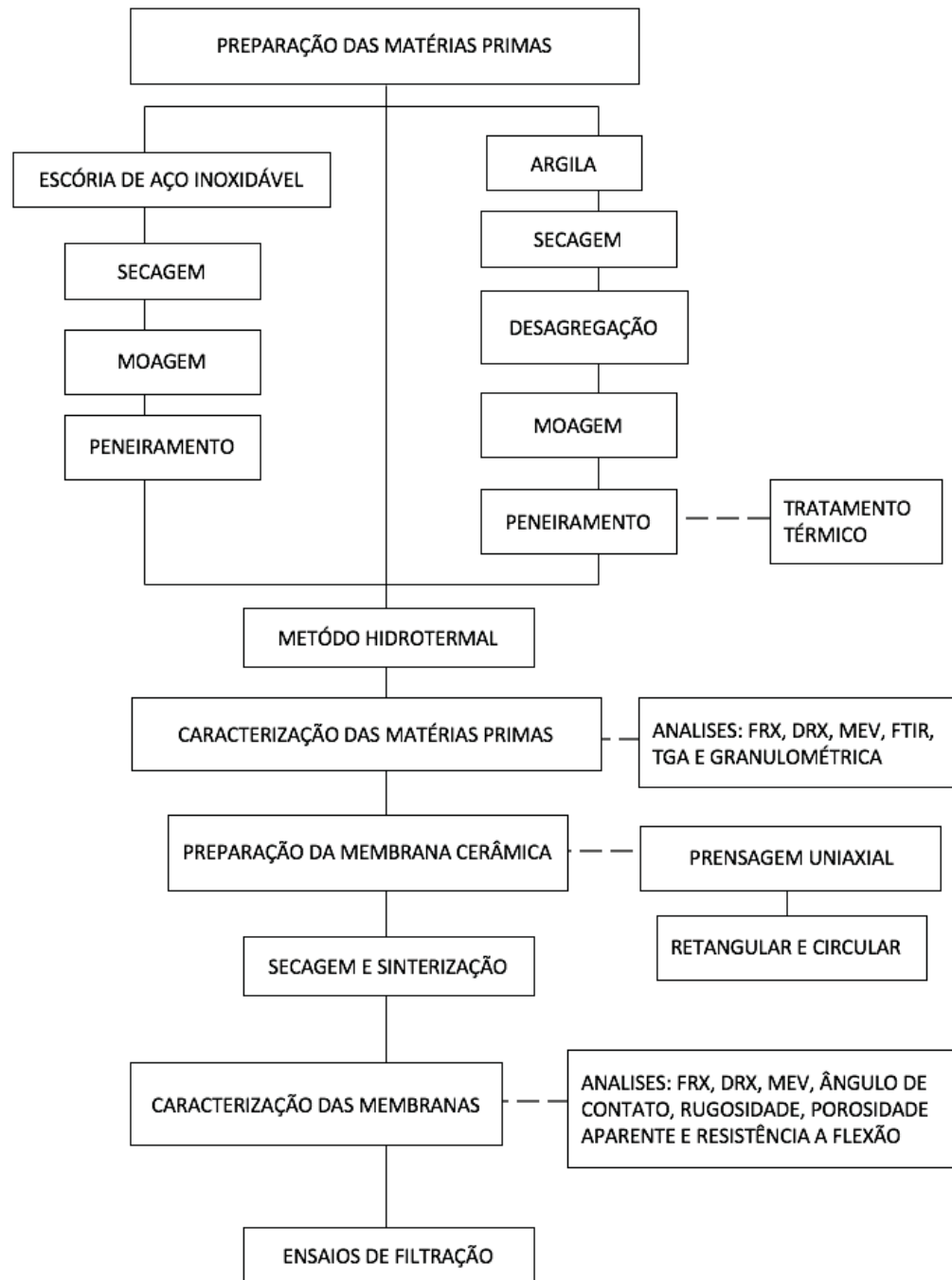
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As membranas cerâmicas foram produzidas no Laboratório de Cerâmica da Universidade Federal do Paraná, por meio do método de prensagem uniaxial.

Para o desenvolvimento do trabalho, foram realizadas etapas sequenciais de acordo com o fluxograma da metodologia ilustrado na FIGURA 8. Primeiramente, a argila foi preparada em diferentes condições de processamento e o tratamento térmico avaliado. A escória foi preparada para se obter em forma de pó. Após o método hidrotermal as amostras da mistura de argila e escória em diferentes concentrações foram caracterizadas pela morfologia, estabilidade térmica, composições químicas, tamanho de partícula, cristalinidade. Essas amostras foram utilizadas para fabricação das membranas cerâmicas. As membranas cerâmicas retangulares obtidas foram caracterizadas quanto à morfologia, cristalinidade, composições químicas, porosidade aparente, resistência mecânica, hidrofobicidade, e rugosidade. As membranas circulares foram utilizadas em processos de pré-tratamento da água do mar, e a

membrana com melhor desempenho foi utilizada para o pré-tratamento da água do mar utilizando floculação/microfiltração.

FIGURA 8-FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS



FONTE: O autor (2022).

3.3 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A argila natural (AN) indicada na FIGURA 9A foi adquirida com 30,77 % teor de umidade. Para fabricar as membranas cerâmicas é necessário retirar toda umidade da argila para se obter em forma de pó, por isso a argila natural foi submetida à secagem em uma estufa (Heraeus) a 100°C durante 12 horas. Após secagem, os pedaços foram desagregados em uma galga granulométrica e pulverizados em moinho de bolas de bancada (Tecnal) por 30 minutos. Na sequência o tamanho médio de partícula (PS) da AN foi classificado usando uma série de peneiras Tyler (Bertel Industrial Metalurgia LTDA) com padrão sequencial Mesh (80, 170, 200, 270 e 325). O PS foi dividido em duas frações, na primeira fração o PS variou de 80 a 200 mesh e foi rotulada como tipo A. Já na segunda fração, rotulada como tipo B, o PS foi 270, 325 mesh e o fundo da peneira.

Uma quantidade de AN do tipo A e tipo B foram submetidas a um tratamento térmico no forno elétrico de laboratório (marca Linn, modelo Elektro Therm) na temperatura de 500 °C a uma taxa aquecimento de 5 °C.min⁻¹ em um período de 24 horas. Após o tratamento térmico, as argila tratadas (AT) do tipo A (Figura 9B) e tipo B (Figura 9C) foram utilizadas na fabricação de membranas cerâmicas.

FIGURA 9- ARGILA ÚMIDA (A), ARGILA TRATADA TIPO A (B) E ARGILA TRATADA TIPO B (C)



FONTE: O autor (2022).

A escória de aço inoxidável foi recebida da empresa Aperam South América na cidade de Timóteo-MG, possuindo uma forma granular e 3,17% de umidade conforme representado na FIGURA 10.

FIGURA 10- ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL



FONTE: O autor (2022).

Para obter o pó de escória se fez necessário secá-la em uma estufa a 100 °C por 24 horas e logo após foi disposto em um moinho de bolas de bancada (Tecnal) por 2 horas. E por final, o pó de escória obtido foi passado em uma peneira com abertura de 0,250 mm (60 Mesh).

3.4 PROCESSO HIDROTHERMAL

Um tratamento hidrotérmal baseado no trabalho de Chen et al. (2017) foi usado para revestir a argila tratada termicamente com escória de aço inoxidável (CHEN et al., 2017).

A escória foi misturada separadamente em cada argila, tipo A(92 μm) e tipo B(10 μm) conforme a proporção indicada na TABELA 3.

O processo de revestimento consistiu nas seguintes etapas: Primeiramente a escória industrial foi dissolvida em uma mistura de água deionizada e etanol (proporção 1:1). Em seguida a AT do tipo A e AT do tipo B foram adicionadas e misturadas separadamente em cada solução formada sob uma agitação por 30 minutos.

TABELA 3- COMPOSIÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

Amostras	PS (μm)	Escória (%)	TS ($^{\circ}\text{C}$)
M1	92	0	950
M2	92	0	1100
M3	92	0	1150
M4	92	5	950
M5	92	5	1100
M6	92	5	1150
M7	92	10	950
M8	92	10	1100
M9	92	10	1150
M10	10	0	950
M11	10	0	1100
M12	10	0	1150
M13	10	5	950
M14	10	5	1100
M15	10	5	1150
M16	10	10	950
M17	10	10	1100
M18	10	10	1150
M19	10	20	950
M20	10	20	1100
M21	10	20	1150

FONTE: O autor (2022).

PS- Tamanho de partícula;

TS- Temperatura de sinterização.

A solução homogênea obtida foi seca a 100°C por 24 h. Então os pós secos das argilas tratadas dopadas com escória foram submetidos ao tratamento térmico, a uma temperatura de 500°C por 24 h em um forno elétrico a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e resfriamento natural até a temperatura ambiente. Após o processo hidrotermal as argilas dopadas com escória foram usadas na preparação da membrana cerâmica.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.5.1 Granulometria

A distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas foi medida

por difração a laser utilizando um granulômetro Microtrac S3500 Particle Size Analyzer com capacidade para medir partículas entre 0,02 a 2800 μm . As amostras foram analisadas no laboratório de análises de rochas (LAMIR)-UFPR.

3.5.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição elementar das argilas e da escória de aço inoxidável foram analisadas por fluorescência de raios X (FRX) usando o equipamento PANalytical (Axios Max) com um tubo de raios X de ródio.

3.5.3 Difração de Raios X (DRX)

A composição mineralógica de todas as matérias-primas foram examinadas por meio da técnica de difração de raios-x (DRX). As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X (Empyrean, PANalytical) com um detector X'Celerator e um tubo de cobre operando com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), pertencente ao laboratório de análise de minerais e rochas do departamento de geologia (LAMIR)-UFPR. A aquisição de dados ocorreu com um ângulo (2θ) variando de 3.5° a 70° .

3.5.4 Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)

Um espectrômetro Bruker Vertex 70 do Laboratório de espectroscopia de absorção no infravermelho do departamento de química (DQUI) da UFPR foi utilizado para realizar a varredura espectral de infravermelho médio das amostras, identificando as modificações químicas e estruturais ao longo do intervalo de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros dos materiais foram operados pela refletância difusa (DRIFT), com resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas na argila tratada e na argila revestida com escória utilizando um analisador termogravimétrico diferencial térmico (Metler Toledo). As análises

foram conduzidas em uma panela de alumina sob atmosfera de nitrogênio com uma vazão de $8,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e em uma faixa de temperatura de 30–1000 °C com uma taxa de aquecimento de $8,33 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X (EDS)

A morfologia das matérias-primas foram analisadas através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Carl Zeiss – EVO MA 10), a uma tensão de aceleração de 10kV, no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Um equipamento de Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) foi acoplado ao MEV para determinar a composição química elementar dos componentes da amostra.

3.6 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA

As membranas foram conformadas pelo método de prensagem, na configuração retangular e circular. Na configuração retangular, as membranas cerâmicas possuem 60 mm de comprimento, 20 mm de largura e 2 mm de espessura. Já as membranas circulares apresentaram 40 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

O pó de argila revestida com a escória foi misturado e homogeneizado com 10 % de água deionizada para formar uma pasta que permite as operações de conformação. A pasta cerâmica foi moldada usando uma prensa uniaxial a 25 MPa durante 2 min em um molde de aço inoxidável para formar as membranas retangulares e circulares. Em seguida, as membranas cerâmicas foram secas em uma estufa à temperatura de 100 °C durante 24 horas, de forma a eliminar a umidade restante da conformação. Após a etapa de secagem os corpos cerâmicos foram submetidos ao processo de sinterização. As membranas cerâmicas foram sinterizadas em um forno elétrico de laboratório (marca Linn, modelo Elektro Therm) em três temperaturas diferentes (950 °C, 1100 °C e 1150 °C) com uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, e um tempo de permanência no patamar de 6 horas. Após a sinterização, as membranas foram resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente. Foram realizados seis repetições para cada composição apresentada na TABELA 1. A

temperatura de sinterização, taxa de aquecimento, tempo de patamar de queima e o resfriamento natural empregados neste estudo, foram adotados por outros autores (ALVES XAVIER et al., 2019; MOTTA et al., 2002; MULDER, 1996).

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.7.1 Porosidade Aparente

A porosidade aparente (PA) das membranas foi calculada utilizando o princípio de Arquimedes. O método consiste em obter a massa seca, úmida e imersa das membranas cerâmicas. A partir da Equação (2) é possível calcular a porosidade aparente das membranas cerâmicas (CHANGMAI; PASAWAN; PURKAIT, 2019).

$$PA = \left(\frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

No qual M_u é a massa úmida da amostra após ser imersa em água por 24 horas, M_s é a massa seca da membrana obtida após a etapa de sinterização e M_i é a massa imersa em água. Os ensaios foram realizados em triplicata.

3.7.2 Resistência a Flexão

A Resistência a flexão das membranas cerâmicas foram determinadas usando o método de flexão de três pontos através da máquina de ensaio EMIC-DL 30000, com capacidade de carga máxima de 300 KN, a uma velocidade constante de 5 mm/min. A distância entre os pontos de apoio (L) foi de 45 mm. A resistência a flexão (σ) das membranas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Madeira (LTM) – UFPR e calculadas de acordo conforme a Equação (3) (ZONG; WAN; CANG, 2019b).

$$\sigma = \frac{3FL}{2b\epsilon^2} \quad (3)$$

Em que σ é a resistência à flexão (MPa), F é a força total aplicada à fratura por flexão (N), L é a distância entre os pontos de apoio (L = 45 mm), b é a largura da

amostra ($b = 20 \text{ mm}$) e ε é a espessura da amostra ($\varepsilon = 2 \text{ mm}$). Para cada membrana retangular, a resistência à flexão foram medidas em triplicata.

3.7.3 Ângulo de Contato

As análises de ângulo de contato para avaliar a hidrofiliicidade das membranas cerâmicas foram realizadas pela técnica gota séssil usando um goniômetro (Modelo: OCA 15 EC, Dataphysics, Alemanha) e colocando de $10 \mu\text{L}$ de água deionizada como líquido de contato na superfície da membrana à temperatura ambiente ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). O ângulo de contato (AC) médio foi obtido a partir de cinco diferentes regiões da superfície da membrana para minimizar os erros experimentais e o valor médio foi relatado.

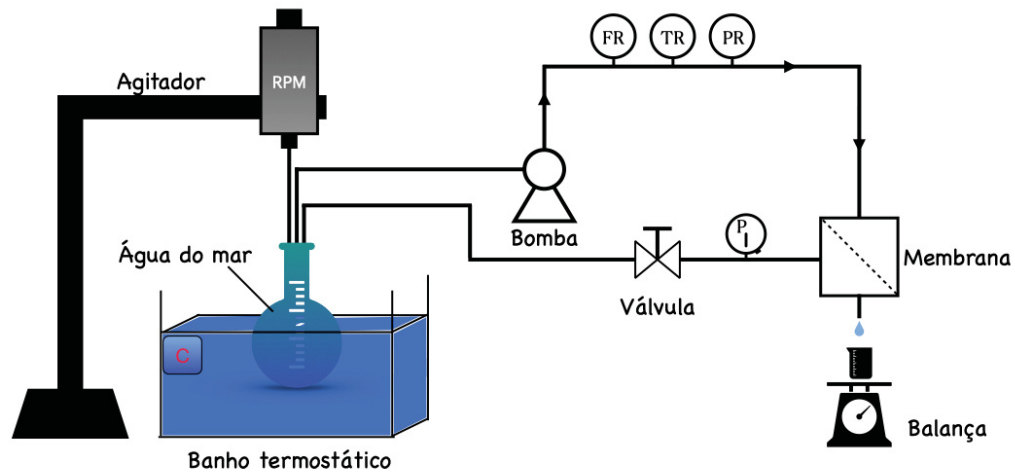
3.7.4 Rugosidade

A rugosidade da superfície das membranas cerâmicas foram determinadas por Microscopia de Força Atômica (AFM) utilizando o microscópio scanning SPM-9600 (Shimadzu) por meio dos parâmetros de média aritmética da rugosidade superficial, S_a , e desvio médio quadrático, S_q , obtidos pelo software Gwyddion. Os experimentos foram realizados na Universidade Federal de Uberlândia.

3.8 ENSAIOS DE FILTRAÇÃO

O diagrama esquemático do processo utilizado para os ensaios de filtração estão apresentados na FIGURA 11, resumindo a floculação e a microfiltração.

FIGURA 11- ESQUEMA DO PRÉ-TRATAMENTO POR FILTRAÇÃO E FLOCULAÇÃO



FONTE: O autor (2022).

As membranas cerâmicas circulares foram caracterizadas quanto ao seu desempenho hidráulico e na permeação. Os testes foram realizados mantendo a vazão e temperatura (25 °C) de escoamento do fluido constantes. Antes de realizar os ensaios de filtração, as membranas foram compactadas com água sob pressão transmembranar de 1 bar a temperatura ambiente de 25 °C, o fluxo permeado foi medido a cada 5 minutos até se obter um fluxo constante (30 minutos). Após a compactação das membranas com água, foram conduzidos para os ensaios de filtração para determinar a permeabilidade hidráulica e o fluxo permeável das membranas.

3.8.1 Permeabilidade Hidráulica

Os testes de desempenho hidráulico foram realizados em uma unidade de permeação de bancada no laboratório de cerâmica do departamento de engenharia química da UFPR. O experimento foi realizado, para cada pressão, por um período de 5 minutos, com coleta de amostra a cada minuto, nas pressões transmembrana de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 e 1,6 bar.

Ao final do processo, para determinar a permeabilidade hidráulica da membrana L_P ($\text{Kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$), o fluxo do permeado J ($\text{Kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) foi avaliado em

função da pressão transmembrana (ΔP). A permeabilidade hidráulica corresponde ao coeficiente angular da reta obtida no gráfico do fluxo permeado versus a pressão de operação, e pode ser calculada a partir da Equação (4). (DE OLIVEIRA HENRIQUES *et al.*, 2017)

$$J = L_p \times \Delta P \quad (4)$$

3.8.2 Pré-tratamento da água do mar por microfiltração

O desempenho das membranas de microfiltração foi avaliado pela filtração da água do mar bruta. A água do mar utilizada neste estudo foi obtida no Pontal do Sul localizado na região litorânea do Estado do Paraná, Brasil. O experimento foi operado a uma pressão transmembrana de 0,8 bar em um tempo total de 120 minutos, com coleta de amostra do permeado de 5 em 5 minutos durante todo o experimento.

O perfil obtido do fluxo de permeado em função do tempo foi avaliado a partir da Equação (5).

$$J = \frac{m_p}{A_p \cdot t} \quad (5)$$

No qual m_p é a massa (kg) do permeado que atravessa A_p a área da membrana (m^2) por um determinado t tempo (h).

A resistência hidráulica (R_t) foi calculada para avaliar a resistência da membranas a fluidos. Seguindo a lei de Darcy, R_t pode ser determinada a partir do fluxo permeado a água pura e ΔP (bar) usando a Equação (6) :

$$R_t = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J} \quad (6)$$

A resistência hidráulica é R_t (m^{-1}), μ e a viscosidade da água pura a 25 °C (0,89 mPas).

A caracterização da água do mar antes e depois da filtração foi realizada mensurando o pH, condutividade elétrica e turbidez. O coeficiente de rejeição foi calculado em função da turbidez de acordo com a Equação (7) .

$$R(\%) = \frac{T_a - T_p}{T_a} \quad (7)$$

Os valores de turbidez da água do mar da alimentação e do permeado são, respectivamente T_a e T_p .

3.8.3 Pré-tratamento da água do mar por floculação/microfiltração

Todos os experimentos foram realizados a uma vazão constante ($6,94 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) em diferentes temperaturas (20, 40 e 60 °C). Inicialmente, a membrana foi compactada com água deionizada a uma pressão de 1,0 bar por 30 minutos para avaliar a uniformidade em seus fluxos de permeado. Após a compactação, a permeabilidade hidráulica L_p ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) foi avaliada para cada temperatura em diferentes pressões de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 bar, de acordo com a Equação 1. Os floculantes utilizados neste estudo foram sulfato ferroso que foi aplicado para preparar 5g/L de solução estoque. E o floculante poliacrilamida aniônica, onde uma solução estoque de 1g/L foi preparada em água Milli-Q com mistura contínua a 100 rpm por 4 h e armazenada em temperatura ambiente.

Diferentes dosagens de floculantes (TABELA 4) foram adicionadas às amostras de água do mar em diferentes temperaturas, seguindo o procedimento realizado por Nishimura *et al.*, 2022 com algumas modificações. A temperatura dos béqueres com a água do mar foi ajustada em banho-maria termostático. As amostras foram misturadas rapidamente a 100 rpm por 2 min e depois uma mistura lenta a 50 rpm por 5 min para floculação, após que os flocos foram formados a filtração foi realizada como descrita no item 3.8.2. O fluxo do permeado foi mensurado de acordo com a Equação 5.

Após a floculação, o equipamento nano Zetasizer (Nano ZS90) foi usado para medir o potencial zeta e o tamanho de partícula da água do mar bruta e dos flocos formados em diferentes temperaturas (20, 40 e 60 °C).

TABELA 4-EXPERIMENTOS FLOCULAÇÃO E FILTRAÇÃO

Experimento	Sulfato ferroso (gL ⁻¹)	Poliacrilamida aniônica (gL ⁻¹)	Temperatura (°C)
1	0,08	-	20
2	0,08	-	60
3	0,12	-	20
4	0,16	-	20
5	0,20	-	40
6	0,40	-	20
7	0,16	-	40
8	0,16	-	60
9	0,16	0,02	40
10	0,16	0,02	20

FONTE: O autor (2022).

Para a medição do potencial zeta as amostras foram diluídas em água destilada (1:20/v:v) de acordo com o limite de leitura da condutividade do equipamento. Para cada temperatura, três réplicas foram medidas e o valor médio foi considerado.

3.9 MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS

À partir dos dados ensaios de microfiltração, demonstrados no item 2.14, foram realizadas modelagens baseadas nos modelos de bloqueio de poros com o intuito de analisar e descrever o declínio do fluxo de acordo com os parâmetros experimentais. Os modelos de bloqueio de poros foram desenvolvidos a partir da equação diferencial proposta para microfiltração de fluxo cruzado (Equação 8):

$$\frac{dJ}{dt} = -k (J - J_e)J^{2-n} \quad (8)$$

Onde, J é o fluxo permeado experimental, J_e é o fluxo permeado estacionário, t é o tempo de filtração, k é uma constante e n é o índice de bloqueio de poros considerado (n=0 modelo de filtração em torta, n=1 modelo de bloqueio intermediário, n=1,5 modelo de bloqueio padrão, n=2 modelo de bloqueio completo).

A função ODE do software Scilab foi utilizada para as simulações e estimações dos parâmetros. A função ODE foi utilizada para resolver o problema de valor inicial correspondente a Equação 8, enquanto que a função fminsearch foi utilizada para minimizar a função objetivo. Os parâmetros do modelo (k, J_e e n) foram

estimados minimizando a soma dos erros quadrados entre os valores calculados e experimentais de J , de acordo com a Equação 9.

$$FO(k, J_e, n) = \sum_{i=1}^N (J_i^{exp} - J_i^{calc})^2 \quad (9)$$

Onde N é o número de pontos experimentais utilizados, FO é a função objetivo, J_i^{exp} é o fluxo permeado experimental e J_i^{calc} é o fluxo permeado calculado.

O índice de bloqueio e sua incerteza expandida (em 95%) foram utilizados para identificar o tipo de bloqueio mais provável para cada ensaio realizado.

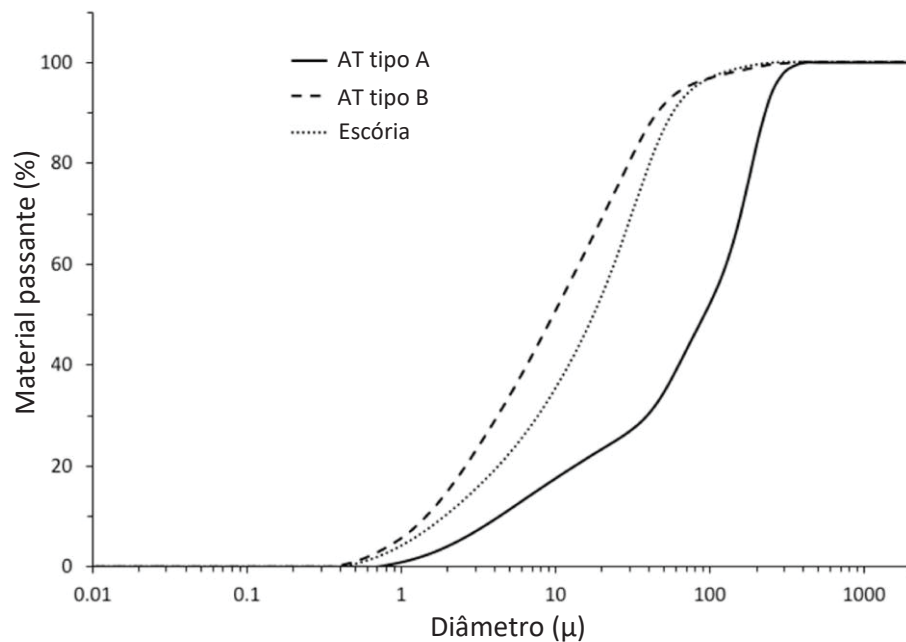
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada para avaliar a variação do tamanho dos aglomerados formados nas argilas do tipo A e do tipo B depois do tratamento térmico submetidos a 500 °C. A FIGURA 12 mostra a distribuição do tamanho das partículas das argilas e também da escória.

FIGURA 12- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS PRIMAS



FONTE:O autor (2022).

O tamanho médio das partículas da argila tipo A, argila tipo B e escória foram 91,86, 9,66 e 17,6 μm, respectivamente. Aglomeração ou mudanças estruturais tendem a ocorrer entre pequenas partículas durante o tratamento térmico, o que explica o tamanho das partículas da argila tipo A.

O estudo das distribuições de tamanho de partícula das argilas tratadas termicamente (tipo A e do tipo B) mostra que o tamanho médio de partícula é maior na argila do tipo A. O tamanho médio de partícula da argila do tipo A é maior e por

tanto forma maiores aglomerações. A utilização de material argiloso com partículas de menor tamanho pode proporcionar melhoras nas propriedades mecânicas, além de apresentar uma maior reatividade e, logo, uma melhor sinterabilidade.

4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

O efeito da adição de escória na argila tratada após o processo hidrotermal foi avaliado pela análise de fluorescência de raios X (FRX). As composições químicas da escória, argila tratada (AT), argila tratada dopada com 5% de escória e argila tratada dopada com 10% de escória são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA E DAS ARGILAS

Óxidos	Escória (% m/m)	AT (% m/m)	AT-5% Escória (% m/m)	AT-10% Escória (% m/m)
SiO ₂	40,79	62,12	60,96	59,01
Al ₂ O ₃	13,77	26,76	26,59	25,45
CaO	32,62	4,04	5,38	7,72
MgO	10,61	3,15	3,10	3,55
Fe ₂ O ₃	1,13	1,34	1,29	1,37
TiO ₂	0,65	1,23	1,21	1,27
K ₂ O	0,83	0,85	0,93	0,96
MnO	0,81	0,02	0,07	0,17
Na ₂ O	-	0,10	0,07	0,06
ZrO ₂	-	0,07	0,07	0,07
P ₂ O ₅	0,06	0,10	0,08	0,10
SO	-	0,12	0,12	0,12

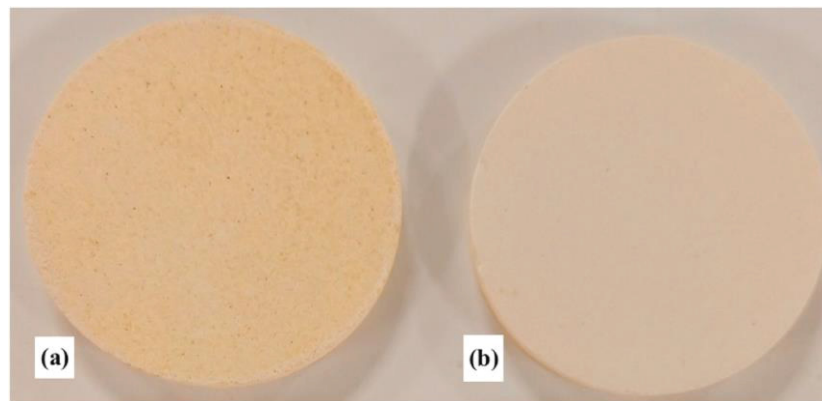
FONTE: O autor (2022).

Os principais componentes químicos da escória foram CaO, SiO₂, MgO e Al₂O₃. A composição química da escória varia de acordo com o tipo de processo realizado por cada indústria siderúrgica. De acordo com a composição química, esse tipo de escória é neutra com grau de basicidade de 1,04 ($K_b = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$) (AZARSHAB et al., 2016; DAS et al., 2021; GENCEL et al., 2021). Na argila tratada termicamente, foram obtidos 62,12% (m/m) de SiO₂ e 26,76% (m/m) de Al₂O₃, além de outros óxidos como MgO e CaO. Em termos de composição, a escória possui maior teor de CaO (32,62%) mas contém menos óxido de alumínio do que a argila tratada, argila tratada dopada com 5% de escória e argila tratada dopada com 10% de escória. A adição de escória na argila tratada durante o processo hidrotermal

aumenta o teor de cálcio e diminui o teor de sílica e alumina, o que sugere que a escória foi incorporada ao material.

Na FIGURA 13 mostra as membranas sinterizadas a 1150 °C, evidenciando uma mudança na coloração das membranas, no qual pode ter ocorrido devido a composição química das matérias primas e o tamanho de partícula da mesma.

FIGURA 13- MEMBRANAS SINTERIZADAS A 1150 °C (A E B)



FONTE: O autor (2022).

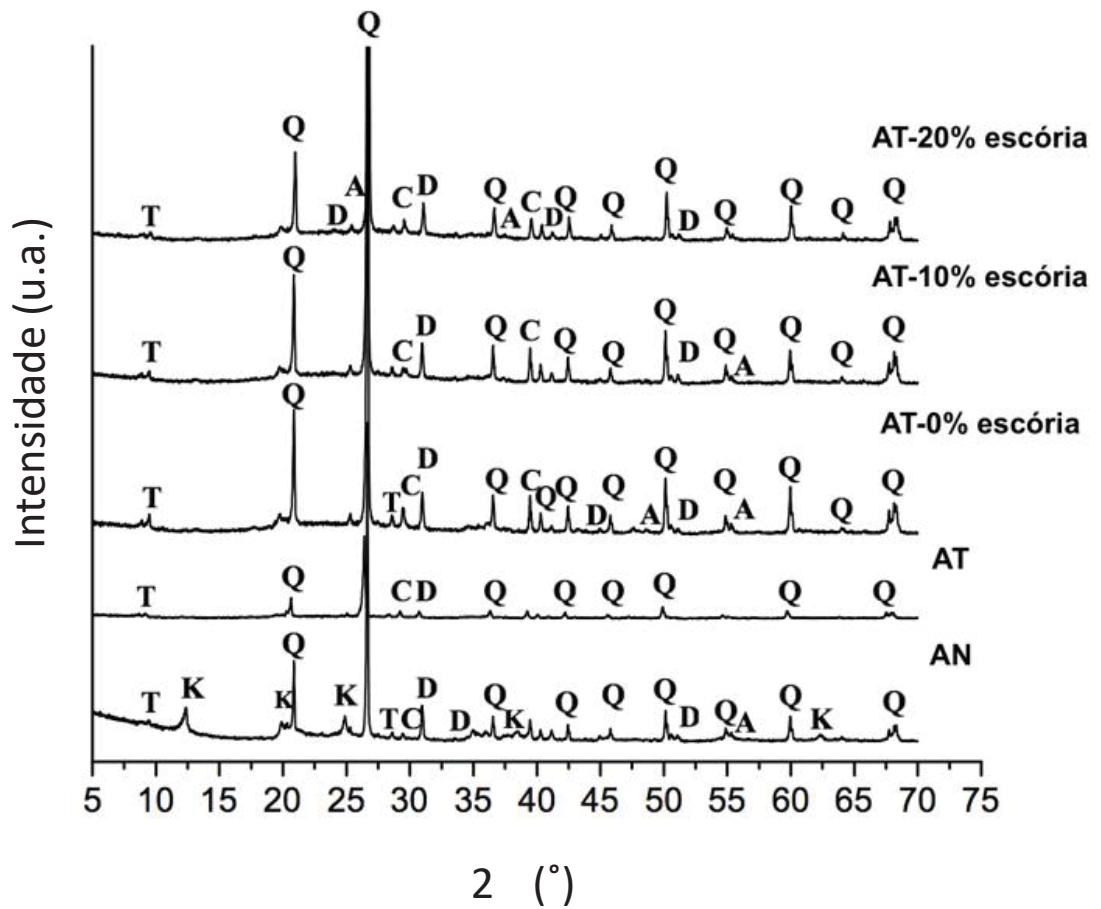
LEGENDA: (A,B) = 92 μm e (C,D)= 10 μm

De acordo com Ouallal et al. (2019) a presença de MgO, CaO, Al₂O₃ e TiO₂ e a temperatura de sinterização afetam a cor no material cerâmico.

4.1.3 Difração de raios X

As amostras de escória, argila natural (AN), argila tratada (AT), argila tratada após o tratamento hidrotérmico (AT-0% escória), argila tratada dopada com 10% de escória (AT-10% escória) e a argila tratada com 20% de escória (AT-20% escória) foram analisadas por DRX para identificar as principais fases cristalinas e possíveis amorfas. Os difratogramas destas composições são mostrados na FIGURA 14 e FIGURA 15.

FIGURA 14- ESPECTRO DE DRX DAS MATÉRIAS-PRIMAS: AN, AT, AT-0% ESCÓRIA, AT-10% ESCÓRIA E AT-20% ESCÓRIA



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Q=Quartzo (SiO_2), T=Talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), D- Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), C= Calcita (CaCO_3), A=Anatase (TiO_2), K= Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

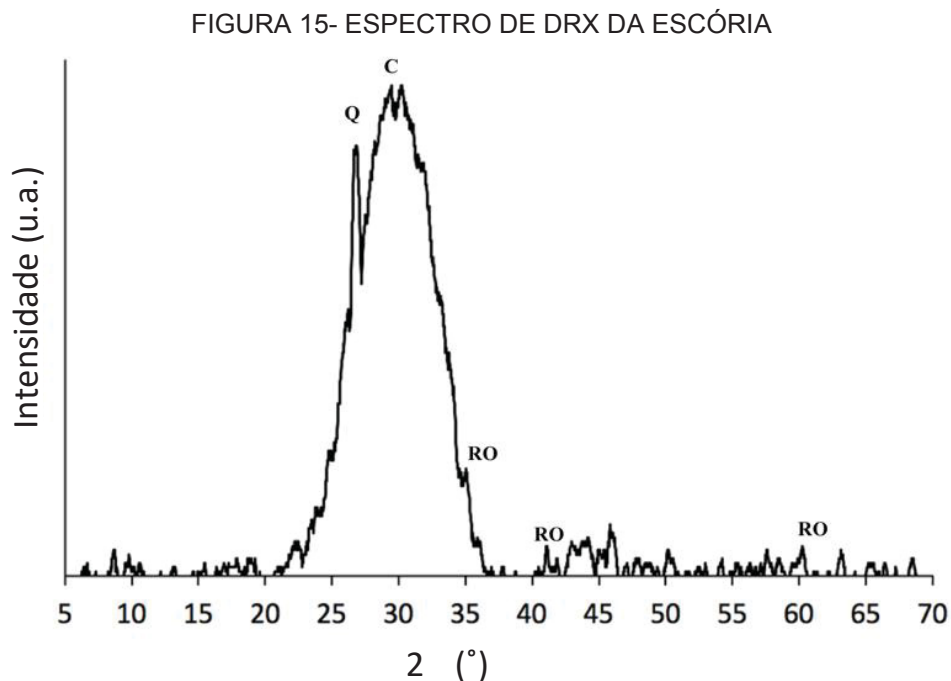
Nas análises de DRX, os espectros de todas as amostras com argila tratada (FIGURA 14) apresentaram uma forte semelhança, uma vez que exibem reflexões cristalinas que indicam a presença de quartzo, dolomita, calcita, talco e anatase.

Pequenos picos agudos nas difrações e principalmente em $10,5^\circ$, estão relacionados com a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e foram detectados principalmente na amostra de argila sem tratamento térmico. Nas amostras de AT, o espectro mostra a ausência dos picos de caulinita, evidenciando que o tratamento térmico aplicado na argila natural foi o suficiente para obter a metacaulinita. A metacaulinita é amorfa, e pode ser formada durante o processo de desidroxilação da caulinita em uma

temperatura acima de 500 °C (FIALIPS; PETIT; DECARREAU, 2000; SABIR; WILD; BAI, 2001).

As intensidades das reflexões foram mais fortes nas amostras que passaram pelo método hidrotermal (AT-0% escória; AT-10% escória e AT-20% escória). Este resultado sugere que o tratamento térmico decompõe esses componentes, mas a adição de escória e o procedimento de revestimento levam à formação dos mesmos componentes nas misturas AT e escória indicando mais cristalinidade. Esses resultados confirmam a maior resistência a flexão das membranas M20% em relação as amostras com AT.

A FIGURA 15 mostra o difratograma da escória, que foi analisada por DRX para identificar as principais fases cristalinas e amorfas.



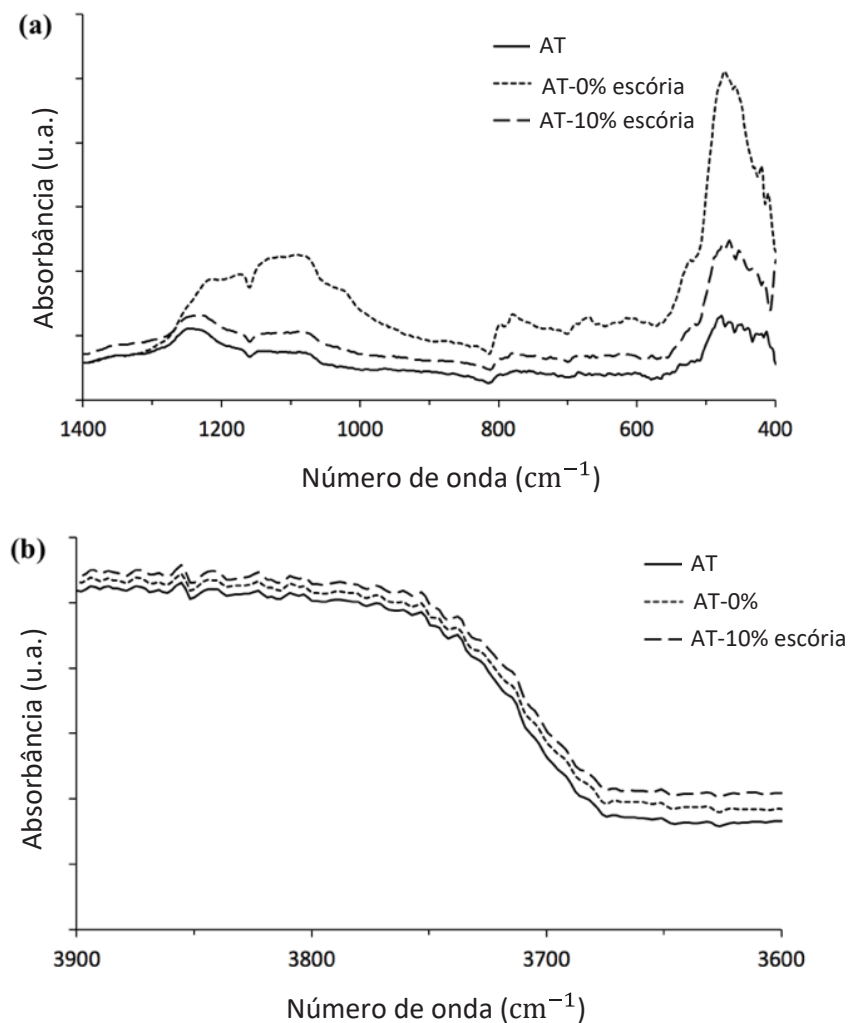
FONTE: O autor (2022).

Na análise de DRX, a escória tem cristalinidade menor que a AT com apenas três fases, quartzo (Q), calcita (C) e as fases RO (uma solução sólida de CaO, FeO, MnO e MgO) (SHEN; FORSSBERG; NORDSTRÖM, 2004; ZHU et al., 2021). O espectro mostra um pico amplo e pequenos agudos. Os picos acentuados a 21 e 36° indica pequenos domínios cristalinos e possíveis fases amorfas, o que está de acordo com a literatura (GUO et al., 2021).

4.1.4 Análise de FTIR

As análises de FTIR foram utilizadas para avaliar a presença de grupos químicos presentes nas amostras de argila tratada (AT), argila tratada após o processo hidrotermal sem adição de escória (AT-0% escória) e argila tratada após o tratamento hidrotermal com a adição de 10% de escória (AT-10% escória) e interações entre a escória e argila (FIGURA 16).

FIGURA 16- ESPECTRO FTIR DA AT, AT-0% ESCÓRIA E AT-10% ESCÓRIA



FONTE: O autor (2022).

Os espectros FTIR das amostras AT, AT-0% escória e AT-10% escória mostram as principais bandas (1050 e 1200 cm^{-1}) associada aos modos de vibração das ligações Si–O–Si do SiO_2 amorfo. A banda característica em 800 cm^{-1} pode ser atribuída à mudança da coordenação octaédrica do Al^{3+} na caulinita para a

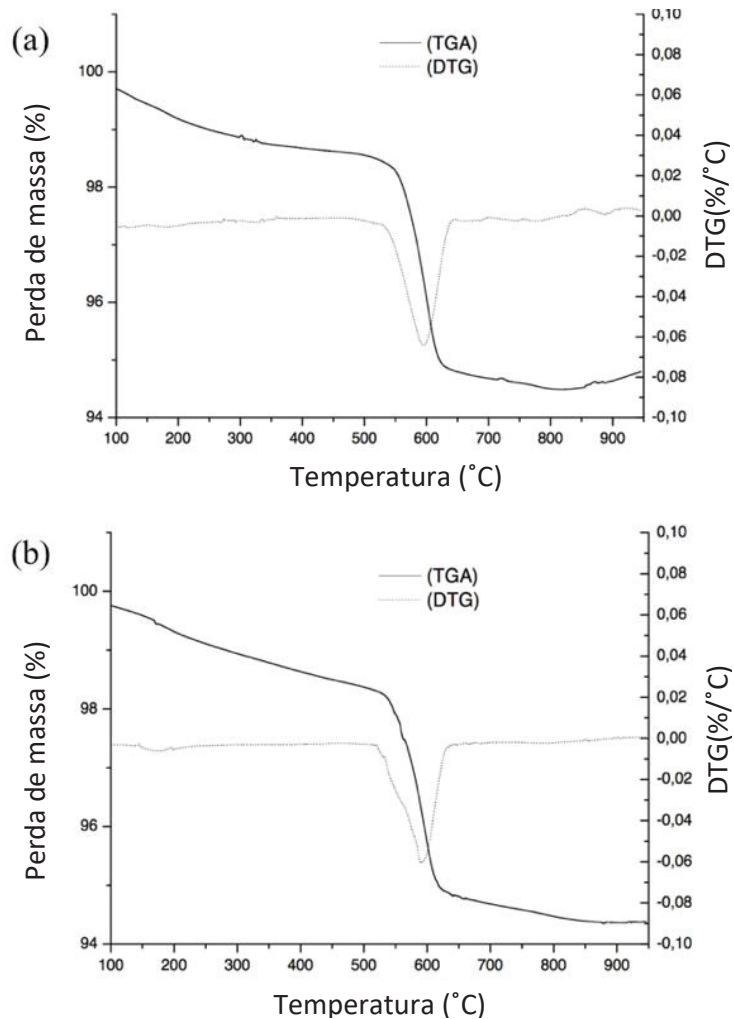
coordenação tetraédrica na metacaulinita. O que caracteriza a desidroxilação da caulinita após tratamento térmico. Espectro IR das matérias-primas também mostrou picos em 779, 694 e 540 cm^{-1} no espectro de AT, AT-0% escória e AT-10% escória e são atribuídos à presença de quartzo (NANA et al., 2021; TCHAKOUTÉ et al., 2020). Já a amostra AT-10% escória, com maior valor de número de ondas (entre 400 e 500 cm^{-1}) no espectro infravermelho da AT-10% escória podem ser atribuídas à formação do talco.

Por fim, as amostras AT, AT-0% escória e AT-10% escória apresentaram bandas de mesma intensidade em 3600–3700 cm^{-1} . Tendência semelhante foi observada em outras pesquisas (ALVES XAVIER et al., 2019; TCHAKOUTÉ et al., 2020).

4.1.5 Análise termogravimétricas (TGA e DTG)

Análises termogravimétricas utilizando TGA e DTG foram realizadas na amostra de AT e AT-10% escória (FIGURA 17). A curva DTG da AT-10% escória mostra duas perdas de massa. O primeiro estágio corresponde a um pico endotérmico de menor intensidade que ocorreram na faixa de temperatura de 100 °C a 200 °C, provavelmente devido à evaporação da água de hidratação da superfície das matérias-primas após o tratamento hidrotermal. No segundo estágio é notável um pico endotérmico a 590 °C, o mesmo pico é observado na amostra de AT.

FIGURA 17- FIGURA 18- ANÁLISES DE TGA E DTG DA (A) ARGILA TRATADA AT E (B) AT-10% ESCÓRIA



FONTE: O autor (2022).

Para ambas amostras, uma perda de massa é identificada entre 400 °C e 630 °C associada à desidroxilação da caulinita presente nas matérias-primas. As temperaturas de desidroxilação relatadas na literatura variam de 400°C a 650°C acarretando a formação da metacaulinita, conforme apresentado na Equação (9) (DIXIT; DU; PANG, 2021; GASPARINI et al., 2013).

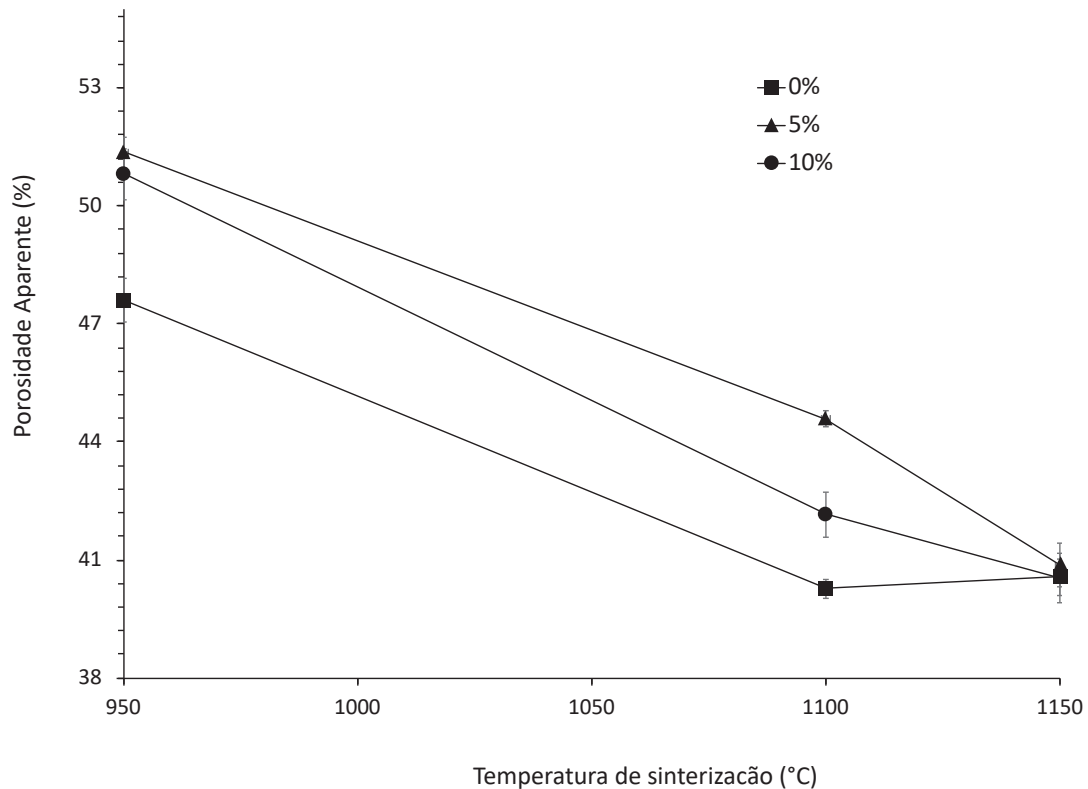


4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

4.2.1 Porosidade Aparente

O efeito do tamanho de partícula da argila, teor de escória e a temperatura de sinterização na porosidade aparente das membranas cerâmicas foram avaliados e são mostrados nas FIGURAS 19 e 20.

FIGURA 19- EFEITO DO TEOR DE ESCÓRIA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA POROSIDADE APARENTE DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (ARGILA TIPO B = PS 91,86 μm)

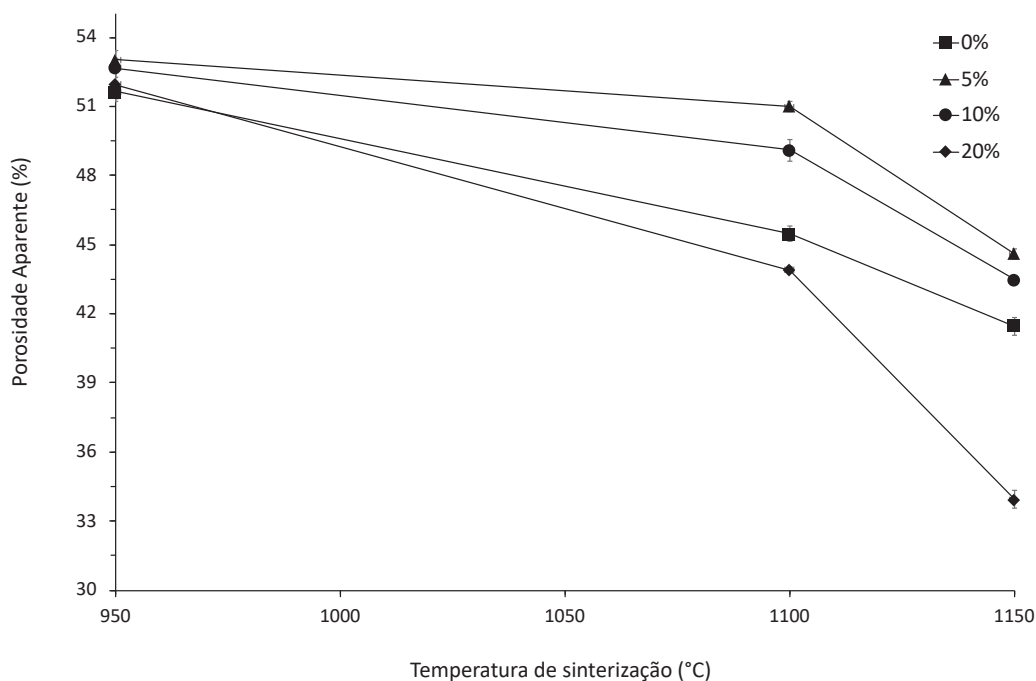


FONTE: O autor (2022).

Todas as membranas cerâmicas possuem porosidade aparente superior a 40%, o que as caracteriza como membranas porosas. Para produzir cerâmicas porosas é necessário possuir uma porosidade aparente acima de 30% (CRESPO; BÖDDEKER, 1994; ZONG; WAN; CANG, 2019a). A porosidade aparente de todas as membranas cerâmicas diminuem como o aumento da temperatura de sinterização, essa mesma tendência é observado por outros autores na literatura (BEQQOUR et al., 2019; NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008).

Para as membranas fabricadas a partir da argila de maior tamanho de partícula (PS 92 μm), a adição de escória em 5 e 10% aumentou a porosidade aparente nas membranas sinterizadas nas temperaturas de 950 °C e 1100 °C. Por outro lado, ao aumentar a temperatura de sinterização para 1150 °C, a adição de escória não apresentou mudança significativa na porosidade. Já as membranas com o menor tamanho de partícula (PS 10 μm) apresentaram maiores valores de porosidade aparente do que as membranas fabricadas com maior tamanho de partícula (PS 92 μm). De fato, a diminuição do tamanho de partícula da argila e a adição de escória gera uma mudança significativa na porosidade aparente das membranas sinterizadas a 1150 °C (FIGURA 20), e essa troca não foi observada nas membranas com maior tamanho de partícula.

FIGURA 20- EFEITO DO TEOR DE ESCÓRIA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA POROSIDADE APARENTE DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (ARGILA TIPO B = PS 10 μm)



FONTE: O autor (2022).

As membranas com menor tamanho de partícula sinterizadas em 1150 °C tiveram melhores desempenhos.

A porosidade aumenta significativamente com o aumento da concentração de escória de 0 a 5%. Enquanto, com o aumento do teor de escória de 10 para 20%, a porosidade aparente das membranas diminuíram, indicando que os constituintes da

fase líquida foram gerados nesta faixa de temperatura (1150 °C) e preencheram os poros das membranas cerâmicas porosas (LIU et al., 2016). Estas tendências são observadas para membranas feitas de ambos os tamanhos de partículas. A porosidade máxima foi de 44,60% para membranas com menor quantidade de escória. Em contrapartida, o valor mínimo de porosidade foi exibido para membranas cerâmicas contendo a maior quantidade de escória (33,94%).

Em geral, partículas menores resultaram em membranas com maior porosidade aparente e maior resistência mecânica. Isso ocorre porque partículas menores tendem a se aglomerar mais facilmente do que partículas maiores. Assim, as porosidades das membranas dependem da distribuição do tamanho das partículas das matérias-primas e da temperatura de sinterização.

4.2.2 Resistência mecânica

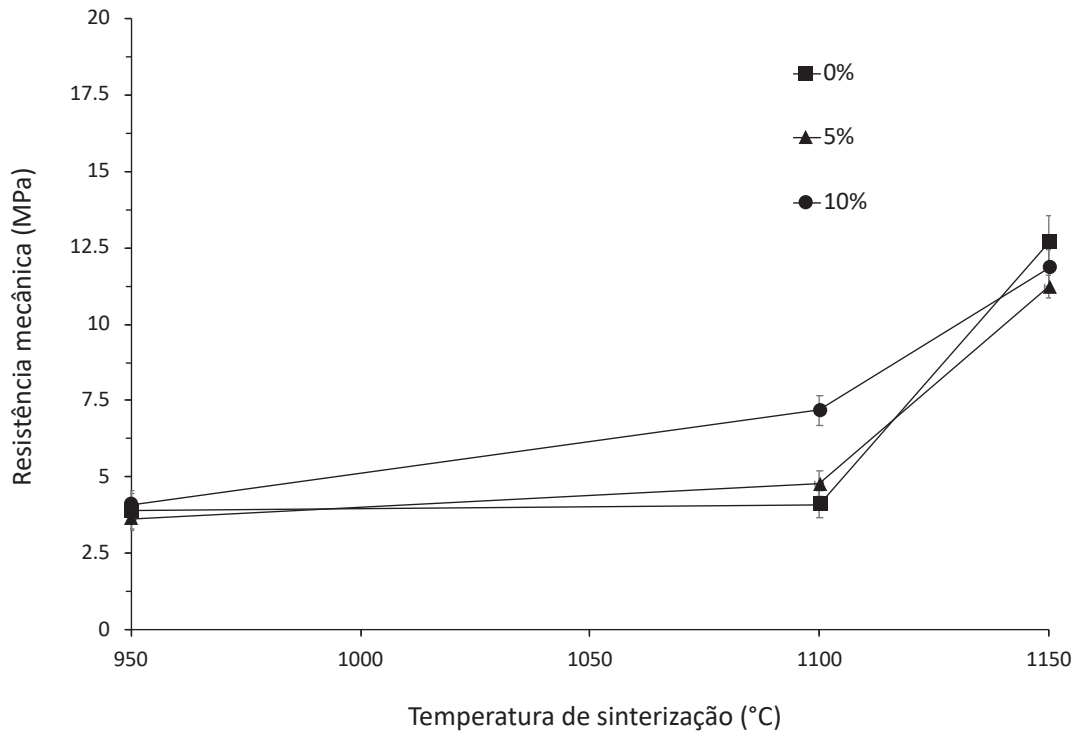
A resistência da membrana à pressão hidráulica durante o processo de microfiltração é uma característica fundamental, assim a resistência mecânica foi avaliada usando o método de três pontos. É possível perceber pela FIGURA 21 e FIGURA 22 um aumento na resistência mecânica das membranas cerâmicas com o aumento da concentração de escória e da temperatura de sinterização.

As membranas cerâmicas fabricadas com o menor tamanho de partícula (Tipo B) e sinterizadas a 950 e 1150°C, mostraram que a resistência à flexão aumentou com o aumento da concentração de escória de 0% para 5%, enquanto uma diminuição ocorreu quando a quantidade de escória passou de 10 e 20%. Observando o comportamento das membranas, o aumento da temperatura de sinterização para 1150°C apresentaram maiores valores na resistência mecânica das membranas. Portanto, quanto maior a temperatura de sinterização, maior é o efeito da escória, os valores de resistência mecânica das membranas com 0, 5, 10 e 20% são, respectivamente, 15,33, 18,03, 16,73 e 16,24 MPa (Fig. 22). Uma possível explicação para os resultados observados é que a 1150 °C e maior concentração de escória mais anortita é formada (LIU et al., 2016; SAJA et al., 2018).

Além disso, todas as amostras preparadas com o maior tamanho de partícula (Tipo A) apresentaram menor resistência mecânica do que as amostras preparadas com partículas menores (Tipo B). Embora a resistência mecânica seja menor para as membranas com partículas grandes (92 µm), quando sinterizadas em 1150 °C, elas

apresentaram resistência mecânica (>10 Mpa) necessária que possibilite as operações de filtração (FIGURA 21).

FIGURA 21- EFEITO DO TEOR DE ESCÓRIA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (ARGILA TIPO A = PS 91,86 μm)



FONTE: O autor (2022).

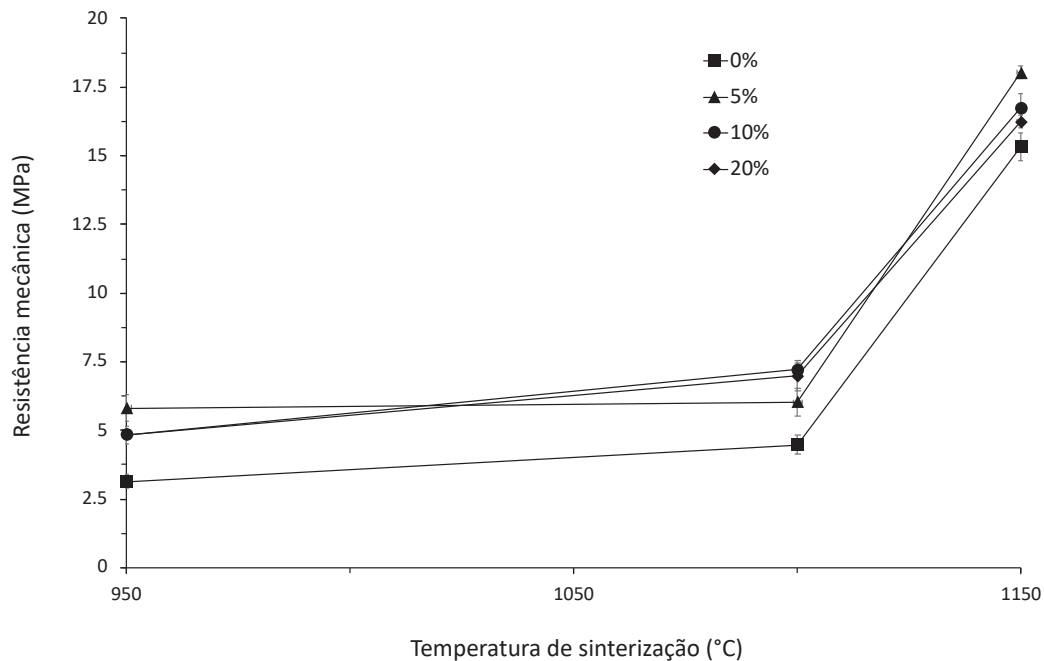
Também foi relatado pelos autores Manotham e Tesavibul et al. (2022) que com a diminuição do tamanho de partícula do pó cerâmico favorece o aumento da resistência mecânica, o que também é observado no presente estudo.

Os resultados sugerem que os processos de densificação e vitrificação, são influenciados pela concentração de escória adicionada na AT em diferente granulometria durante o processo de sinterização e que podem ter influenciado na resistência mecânica das membranas.

Geralmente, a resistência mecânica das membranas cerâmicas aumenta com a diminuição da porosidade (OUALLAL et al., 2020). É mostrado na literatura que o CaO reage com SiO₂ e Al₂O₃ para formar uma estrutura em rede, de modo que as cerâmicas porosas apresentam alta porosidade e ainda mantêm alta e efetiva resistência mecânica (ZONG; WAN; CANG, 2019a). Considerando o teor de CaO

presente na escória é possível que a reação entre CaO e AT forme a estrutura de rede na membrana cerâmica e aumente a resistência à flexão.

FIGURA 22- EFEITO DO TEOR DE ESCÓRIA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS (ARGILA TIPO B = PS 10 μm)



FONTE: O autor (2022).

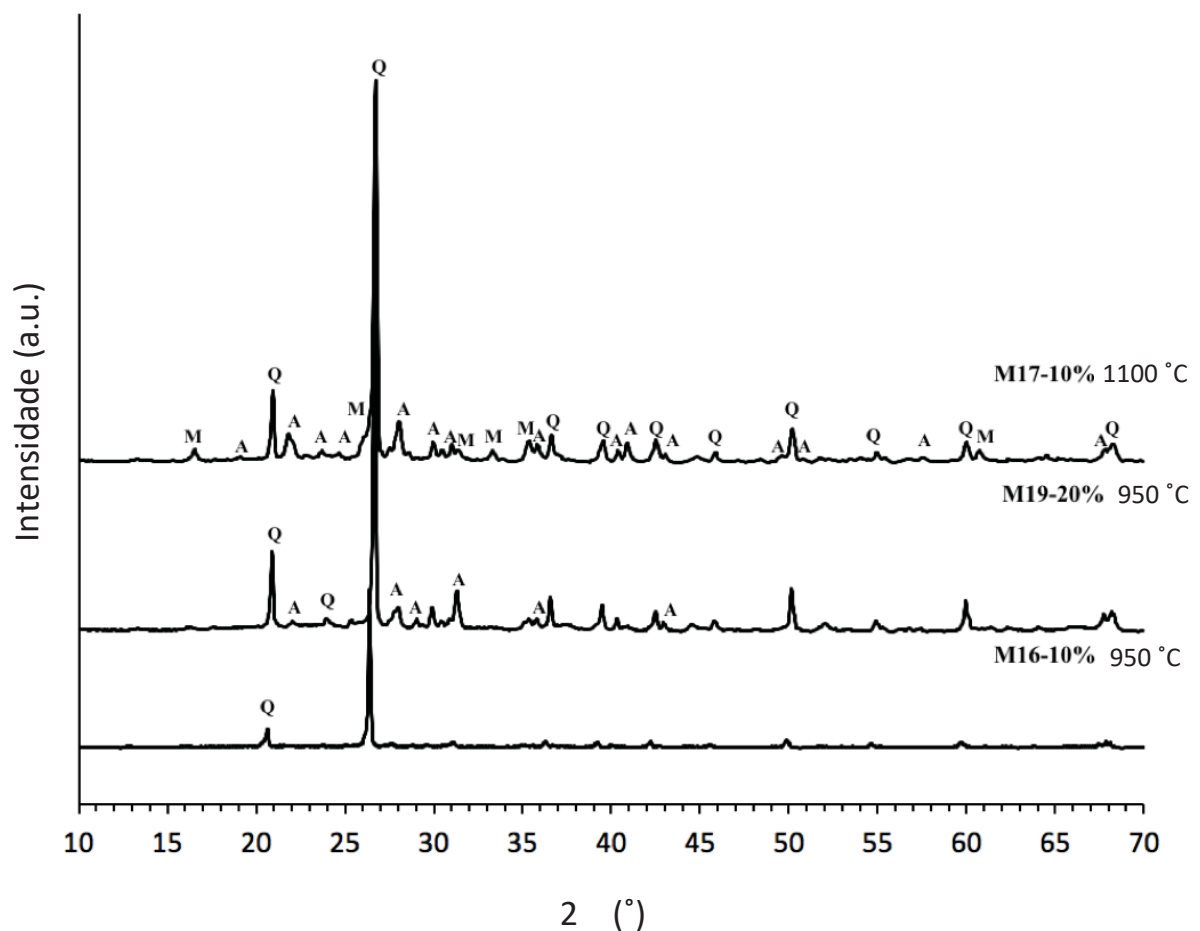
Deepti et al. (2020) obtiveram uma porosidade de aproximadamente 71% e uma resistência mecânica de 10 MPa usando 60% de escória Linz Donawitz modificada e outros precursores químicos. Em outro trabalho, Alves xavier *et al.*, 2019 concluíram que a melhora da resistência mecânica se deve à presença de anortita presente nas membranas cerâmicas produzidas com CaO da casca do ovo e argila.

O presente trabalho é consistente com pesquisas anteriores em que a resistência mecânica da membrana cerâmica com escória correlacionou-se bem com a presença de fases cristalinas de anortita, como mostrado a seguir no resultado da análise de DRX. Portanto, as propriedades mecânicas das membranas com granulometria menor (10 μm) atendem aos requisitos para uso prático em aplicações de microfiltração (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008).

4.2.3 Análises de DRX

Os resultados da análise de DRX das membranas cerâmicas fabricadas com o menor tamanho de partícula (10 μm), revestidas com escória em diferentes concentrações e sinterizadas em diferentes temperaturas são mostrados nas (FIGURA 23 e FIGURA 24).

FIGURA 23- ESPECTRO DE DRX DAS MEMBRANAS CERÂMICAS SINTERIZADAS EM 950 E 1100 °C



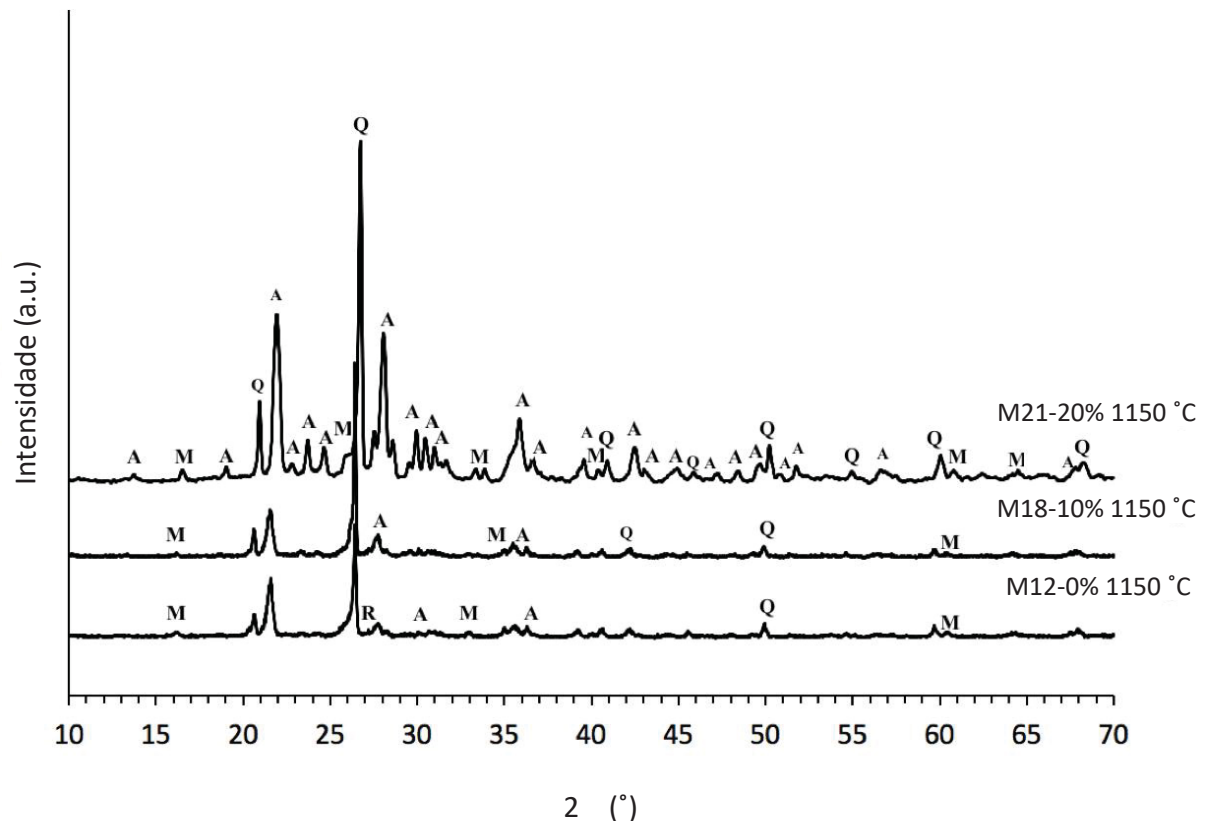
FONTE: O autor (2022).

As FIGURAS 23 e 24 mostra os difratogramas das membranas cerâmicas sinterizadas a 950 (10 e 20% de escória), 1100 (10% de escória) e 1150 °C (0, 10 e 20% de escoria), conforme listado na TABELA 1.

As fases cristalinas predominantes nas amostras são anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), mulita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), rutilo (TiO_2) e quartzo (SiO_4), as quais contribuem para a estabilidade térmica da membrana. A intensidade do pico de anortita e quartzo é mais

forte quando a quantidade de escória aumentou de 10 para 20% e também quando a temperatura de sinterização aumentou de 950 para 1150 °C. Isso significa que a formação de anortita e mulita aumenta com o aumento do teor de escoria nas membranas sinterizadas em 1150 °C (FIGURA 24).

FIGURA 24-ESPECTRO DE DRX DAS MEMBRANAS CERÂMICAS SINTERIZADAS EM 1150 °C

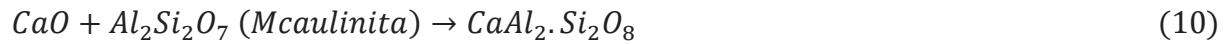


FONTE: O autor (2022).

Os picos de mulita e anortita são mais intensos nas membranas com 20% de escória. A presença de alumínio e silício pode ser atribuída à formação de mulita, que também contribui para o aumento da resistência mecânica em materiais cerâmicos (MA et al., 2019). À medida que a concentração de CaO aumenta, a formação de fases com baixo ponto de fusão, como a anortita, é favorecida. Fases cristalinas de anortita são formadas em temperaturas que variam de 900 a 1150 °C (GHOUIL et al., 2015; JIANG et al., 2017; WEI; HOU; ZHU, 2016). A formação de anortita em membranas cerâmicas provavelmente está relacionada à reação entre o CaO presente na escória com a metacaulinita formada durante o tratamento térmico da argila. A presença de mulita e anortita nas membranas com 20% de escória pode ter

contribuído para a diminuição da porosidade aparente mantendo a mesma resistência mecânica.

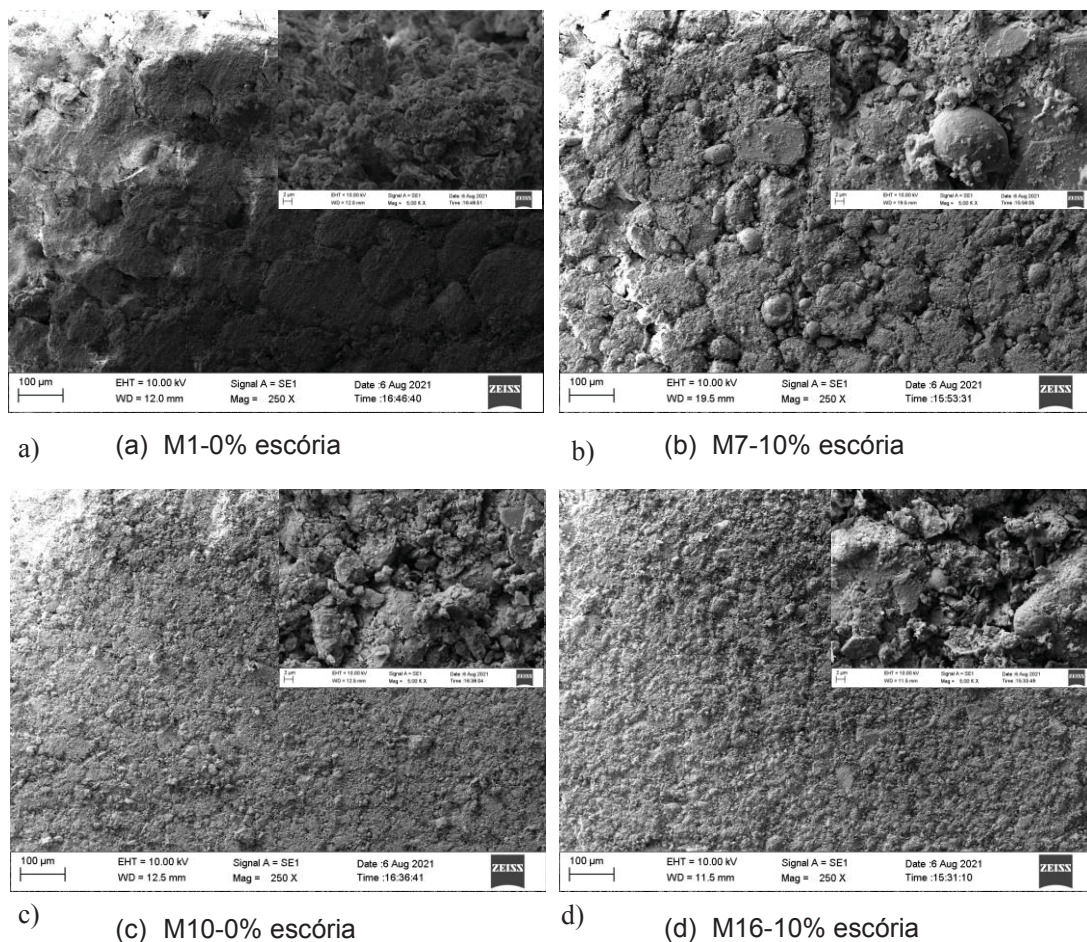
A reação do CaO com metacaulinita produz anortita Equação (10) (AGARWAL et al., 2020; TEO et al., 2014).



4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi utilizado para caracterizar a morfologia das membranas sinterizadas em 950 °C e 1150 °C , como mostrado nas FIGURAS 25 e 26.

FIGURA 25-IMAGENS DE MEV COM APROXIMAÇÃO DE 250 E 5000 VEZES DAS MEMBRANAS SINTERIZADAS EM 950 °C

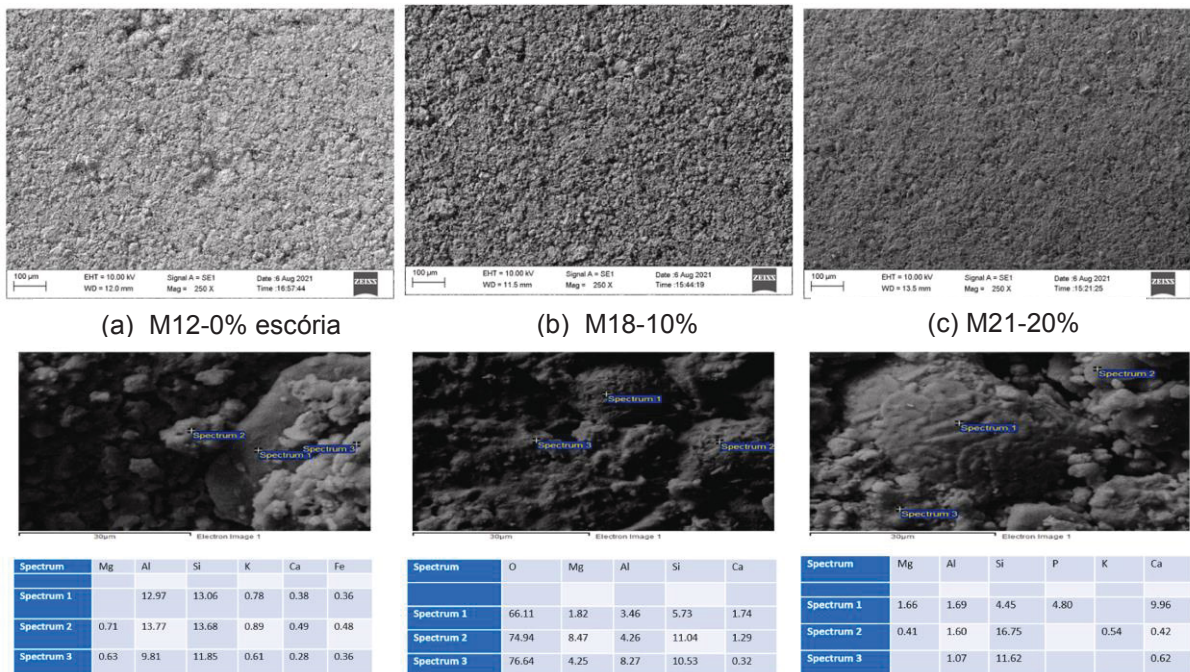


FONTE: O autor (2022).

A FIGURA 25 mostra a diferença da morfologia das membranas sinterizadas em 950 °C com argila tratada do tipo A e tipo B. As imagens de MEV mostraram que o tamanho de partícula da AT tem um impacto significativo na microestrutura da membranas. Como pode-se observar na Figura 25 (a) e Figura 25 (b), as membranas fabricadas com o maior tamanho de partícula (92 μm) contem grãos irregulares e largos conectados entre si, a presença de espaços entre os grãos resultou em altos valores de porosidade aparente. Ao diminuir o tamanho de partícula para 10 μm , as membranas (Figura 25 (c) e Figura 25 (d)) mostraram as partículas conectadas entre si sem grandes espaços vazios fazendo com que o tamanho de poros sejam menores, o que contribuiu para uma maior resistência mecânica. As imagens de MEV também apresentaram uma maior aglomeração das partículas com a adição de escória.

As micrografias SEM para as amostras desenvolvidas com o tamanho de partícula de 10 μm sinterizadas a 1150 °C e diferentes concentrações de escória são exibidas na FIGURA 26.

FIGURA 26-FIGURA 16-IMAGENS DE MEV COM APROXIMAÇÃO DE 250 E 5000 VEZES DAS MEMBRANAS SINTERIZADAS 1150 °C



FONTE: O autor (2022).

A estrutura da membrana, incluindo tamanho de poro e tamanho de grão, é importante para a filtração. A FIGURA 26 mostra a evolução da morfologia da

membrana com o aumento da concentração de escória. Verifica-se a partir de micrografias SEM que a concentração de escória tem um impacto significativo na microestrutura da membrana. A utilização de partículas finas (10 μm) de AT com escória resulta em membranas com estruturas mais uniformes e com maior números de poros, o que é positivo para a filtração da membrana cerâmica.

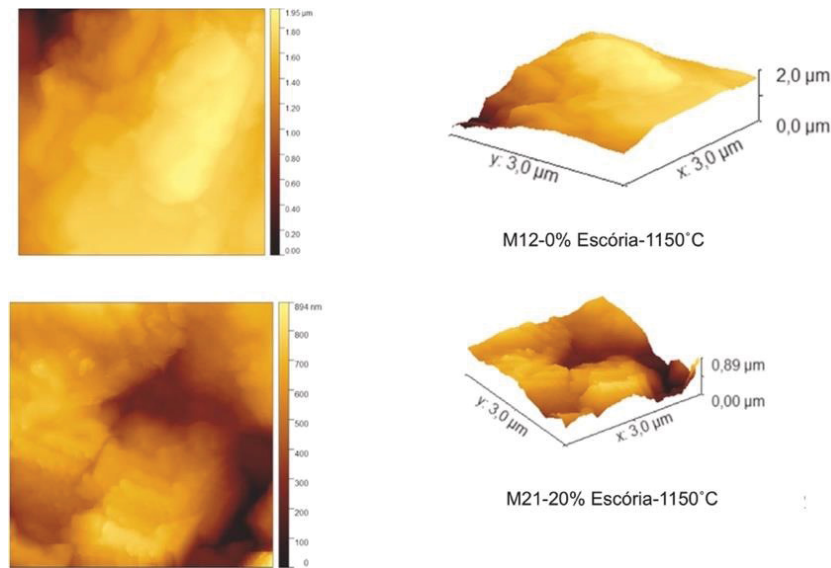
Com base nas imagens de MEV (Fig. 26), verificou-se que as membranas preparadas com partículas finas e sinterizadas a 1150 °C favorecem a formação de estruturas porosas com um tamanho de partícula menor e uniforme. Em estudo semelhante, Teo et al. (2014) fabricaram placas cerâmicas com escória de forno elétrico na temperatura de sinterização de 1150°C , os autores relataram a existência de trincas na microestrutura das placas cerâmicas, e foi sugerido que esse defeito ocorreu pela diferença no coeficiente de expansão térmica entre os constituintes da microestrutura.

Com base na FIGURA 26 , três espectros por EDS foram identificados e denotados como espectro 1, espectro 2 e espectro 3 nas membranas. Observa-se que houve aumento do teor de cálcio (Ca) com o aumento da concentração de escória, o que pode estar contribuindo para melhorar o fluxo na membrana M21-20%.

4.2.5 Microscopia de força atômica (MFA)

MFA foi utilizada para medir a rugosidade das membranas de menor tamanho de partícula sinterizadas em 1150 °C , e a FIGURA 27 mostra as imagens obtidas. As imagens tridimensionais de MFA indicaram que altura máxima (Sz) da membrana M12-0% é cerca de 0,45 μm , enquanto a da membrana M21-20% é de 0,39 μm .

FIGURA 27-IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DAS MEMBRANAS



FONTE: O autor (2022).

Como visto nas imagens, os picos e vales na superfície das membranas são representados por áreas claras e escuras, respectivamente. Após a adição de escória, as topografias das membranas fabricadas foram alteradas, indicando que a presença de escória resultou na diminuição da rugosidade superficial da membrana M21-20% em relação à membrana pura M12-0% (TABELA 6).

TABELA 6-PARÂMETROS DE RUGOSIDADE DAS MEMBRANAS

Membrana	Parâmetros de Rugosidade	
	S_a	S_q
M12-0%	1,49 μm	502 nm
M21-20%	327 nm	165 nm

FONTE: O autor (2022).

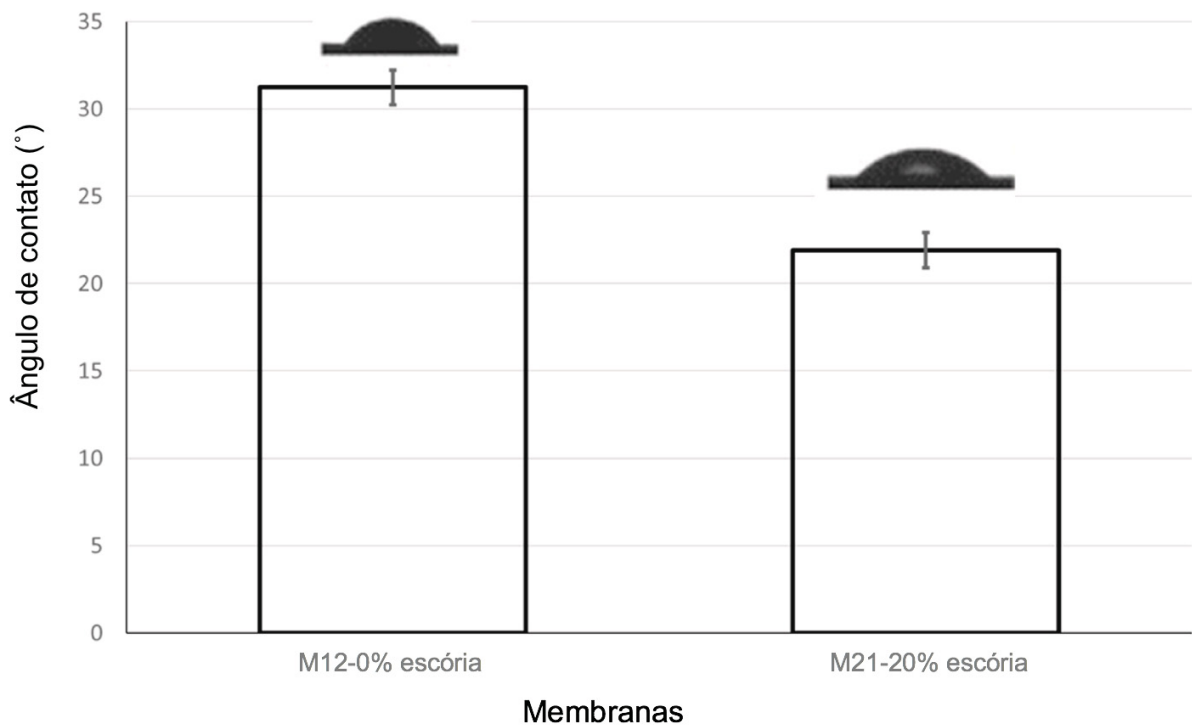
De acordo com a análise MFA, a rugosidade média (S_a) e a rugosidade quadrática média (S_q) para as membranas M12-0% e M21-20% diminuíram cerca de 65% em ambos os parâmetros com a adição da escória na membrana cerâmica. Esses resultados indicaram que a adição de escória afetou as topografias das membranas fabricadas, o que pode explicar o aumento do fluxo permeado. Cheng et al. (2017), fabricaram membranas cerâmicas com óxido de manganês em diferentes tamanhos de partículas. A membrana com o menor tamanho de partícula (52 nm) apresentou uma menor rugosidade e obteve um melhor desempenho da purificação da água do

que as membranas compostas por partículas de tamanhos maiores. Os autores relacionaram o aumento do fluxo diretamente ao aumento de rugosidade da amostra.

4.2.6 Ângulo de contao (AC)

O ângulo de contato (AC) da membrana é a média dos ângulos da direita e da esquerda da imagem, formados entre a gota de água e a membrana, como mostra a FIGURA 28.

FIGURA 28- FIGURA DOS ÂNGULOS DE CONTATO FORMADOS ENTRE UMA GOTA DE ÁGUA E AS MEMBRANAS M12-0% ESCÓRIA E M21-20% ESCÓRIA



FONTE: O autor (2022).

A hidrofiliçidade da superfície de uma membrana desempenha um papel importante na resistênçia à incrustaçãõ. As propriedades de molhabilidade das membranas M12-0% e M21-20% foram medidas em termos de ângulo de contato para determinar o efeito da escória. Como mostrado, valores de ângulo de contato abaixo de 35° foram obtidos para as membranas indicando alta hidrofiliçidade. A adiçãõ de escória levou a uma diminuiçãõ do ângulo de contato, tornando a membrana mais

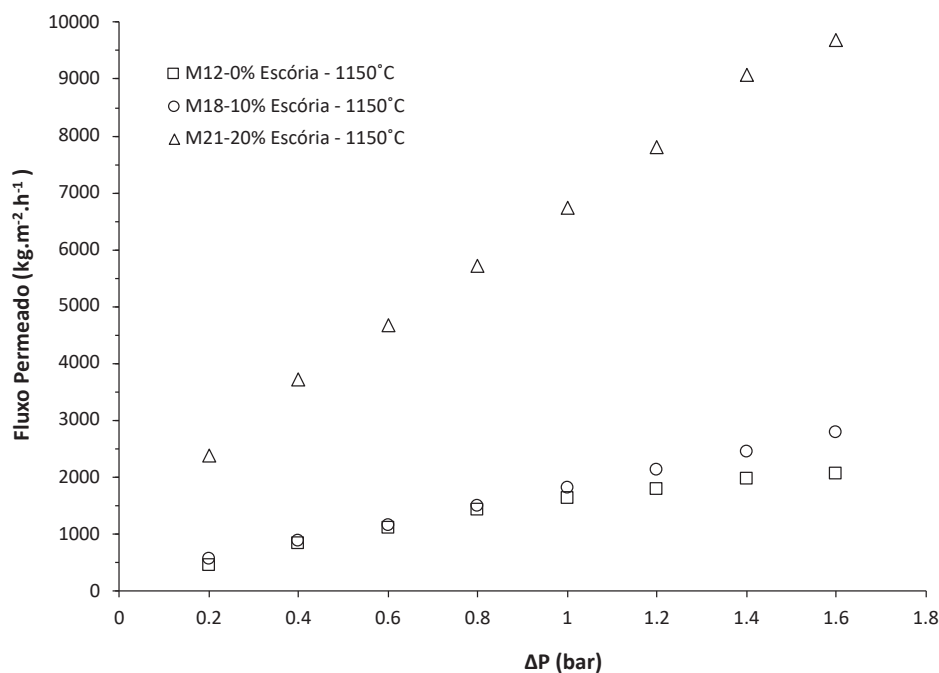
hidrofílica. O aumento da hidrofilicidade da membrana melhora o fluxo do permeado e reduz a incrustação (XIAO et al., 2018).

4.3 PRÉ-TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR POR MICROFILTRAÇÃO

4.3.1 Permeabilidade Hidráulica

A FIGURA 29 mostra o fluxo permeado durante a microfiltração da água deionizada de todas as membranas fabricadas com AT tipo B em função da pressão aplicada.

FIGURA 29-FLUXO PERMEADO DA ÁGUA DEIONIZADA COM AS MEMBRANAS DE AT TIPO B SINTERIZADAS EM 1150 °C EM FUNÇÃO DA PRESSÃO



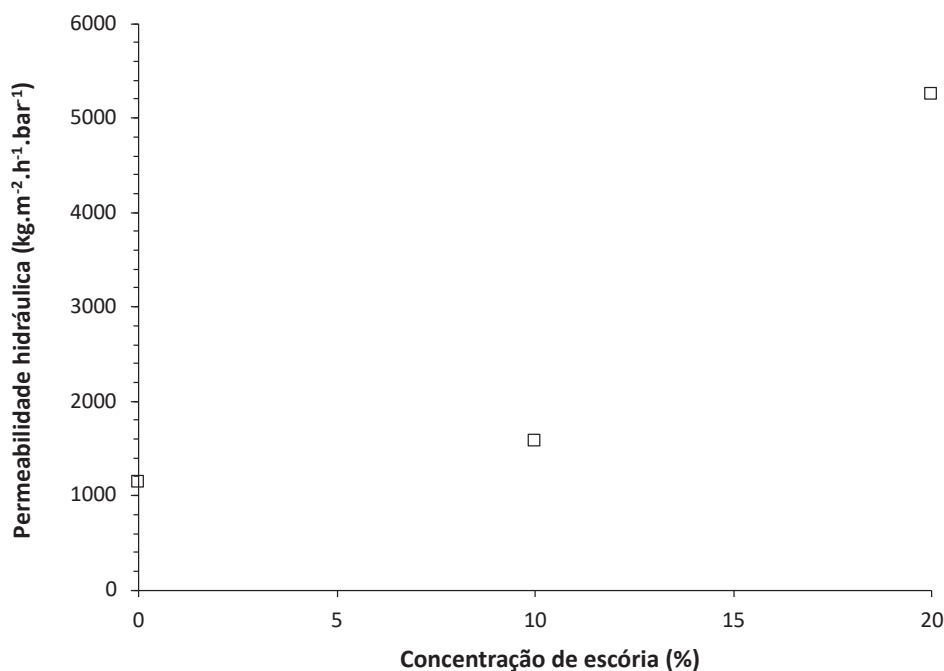
FONTE: O autor (2022).

Como esperado, o fluxo permeado aumentou com o aumento da pressão para todas as membranas, o que ocorre porque o ΔP é a força motriz do processo de microfiltração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Além disso, o fluxo permeado da água deionizada aumenta com o aumento da concentração de escória de 0 a 20% nas membranas cerâmicas. Para a membrana fabricada com 20% de escória, o fluxo permeado inicial aumentou de 2.079,39 para 9.698,48 kg.m⁻².h⁻¹, indicando que os fluxos de água pura são mais dependentes da estrutura dos poros do que na

porosidade das membranas cerâmicas. Este aumento pode ser devido a fase cristalina principal (anortita) presente na membrana cerâmica (FIGURA 24); portanto, o fluxo de permeado foi determinado pela estrutura do poro.

A FIGURA 30 apresenta a permeabilidade hidráulica das membranas em função da concentração de escória. A permeabilidade aumenta de 1.152,7 para 5.263,2 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ quando o teor de escória aumenta de 0 a 20%. Esse aumento pode ser explicado pela interação do tamanho da partícula da AT tipo B com a escória, que forma uma estrutura com mais poros na membrana cerâmica M21-20% , conforme demonstrado na caracterização SEM. As membranas cerâmicas fabricadas têm porosidade maior do que as membranas obtidas a partir de argilas e outros precursores elaboradas em outros trabalhos (DE MELO et al., 2022; OUALLAL et al., 2020).

FIGURA 30-PERMEABILIDADE HIDRÁULICA EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE ESCÓRIA NAS MEMBRANAS SINTERIZADAS EM 1150 °C

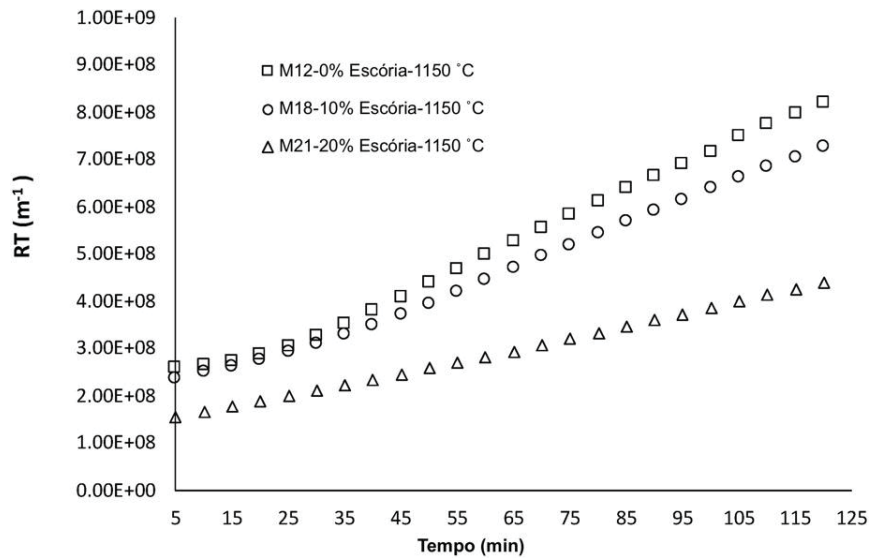


FONTE: O autor (2022).

Como um alto fluxo do permeado é interessante do ponto de vista de eficiência do processo, a pressão de 0,8 bar foi escolhida para realizar a microfiltração em batelada, que avalia o fluxo em função do tempo.

A FIGURA 31 apresenta as resistências hidráulica durante as filtrações das membranas fabricadas com 0, 10 e 20% de escória. A resistência da membrana aumentou com o tempo de filtração, como demonstrado pelos resultados.

FIGURA 31- RESISTÊNCIA HIDRÁULICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS



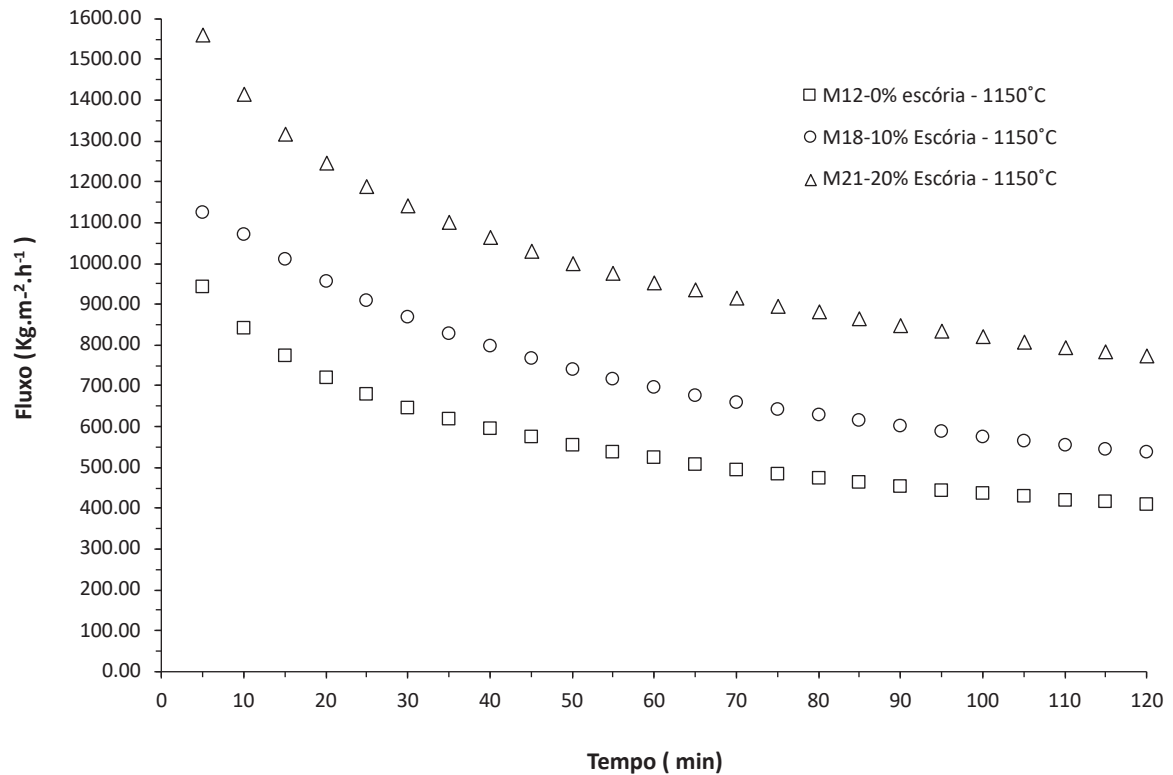
FONTE: O autor (2022).

A escória adicionada na membrana teve uma influência significativa na resistência da membrana. A membrana preparada com escória reduziu a resistência à incrustação à filtração quando comparada à membrana bruta. Como pode ser observado, a resistência total da membrana com escória permaneceu entre $7,26 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ (10% de escória) e $4,40 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ (20% de escória SS) após 120 min, enquanto a membrana sem escória atingiu uma resistência total em $8,22 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$.

4.3.2 Efeito da membrana no fluxo permeado

Os experimentos de microfiltração tangencial foram realizados como pré-tratamento da água do mar à pressão de 0,8 bar durante 120 min para verificar as características de incrustação das membranas na água do mar. A FIGURA 32 mostra o fluxo de permeado de água do mar através de membranas versus o tempo de filtração.

FIGURA 32- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ESCÓRIA NO FLUXO DO PERMEADO PARA AS MEMBRANAS M12-0%, M18-10% E M21-20%



FONTE: O autor (2022).

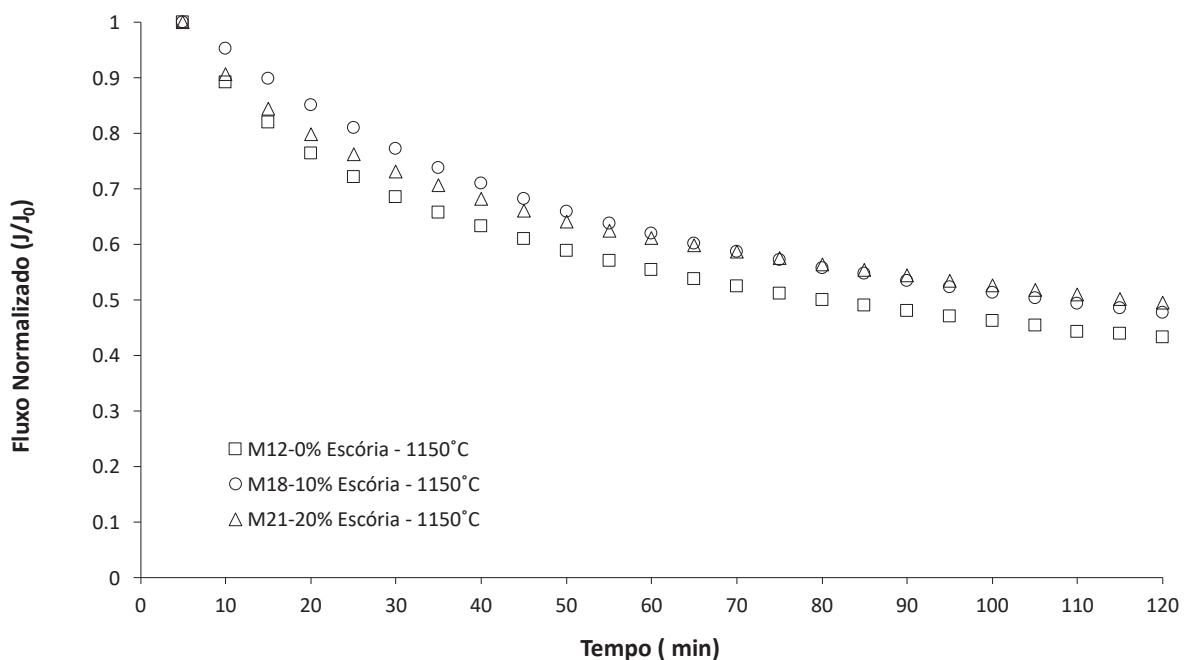
Observa-se que o fluxo aumenta com o aumento da concentração de escória. Além disso, em todos os experimentos as membranas exibiram uma rápida diminuição inicial do fluxo devido à incrustação (nos primeiros 20 min), seguido por um efeito reduzido de incrustação (até aproximadamente 100 min de filtração). O comportamento das três membranas foi semelhante, porém o fluxo foi maior para a membrana com 20% escória na composição (M21-20% Escória). O fluxo é reduzido devido à obstrução parcial dos poros causada pela deposição de partículas e microrganismos nos poros das membranas. Com menos poros disponíveis, as partículas podem começar a formar uma camada na superfície da membrana e o fluxo permeado diminui ao longo do tempo, o que está de acordo com os resultados de outros estudos semelhantes (ACHIOU et al., 2017; BOUAZIZI et al., 2017). Além disso, os resultados mostram que o fluxo de permeado das membranas M12, M18 e M21 diminuiu ao longo do tempo, mas após 120 min de tempo de operação, o fluxo de permeado de M18 e M21 ainda era maior que o fluxo de permeado de M12. De fato, depois da microfiltração com a membrana M21-20% Escória, a água do mar

mostrou valores baixos de turbidez, que podem contribuir para que o fluxo do permeado tenha se mantido em aproximadamente $120.771,50 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Os fluxos obtidos neste trabalho são superiores aos relatados por Belgada et al. (2021), que ao avaliar a filtração da água do mar durante 120 min a 0,12 bar obteve um fluxo na faixa de $22\text{-}42 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

O fluxo normalizado (J/J_0), que é definido como a razão do fluxo permeado (J) e fluxo inicial (J_0), foi adotado para verificar o efeito da incrustação da membrana com água do mar. Pode-se observar através da FIGURA 33, que as membranas contendo escória são menos influenciadas pela incrustação. Os fluxos normalizados finais (J/J_0) para M12, M18 e M21 são 43%, 47% e 49%, respectivamente.

FIGURA 33- FLUXO DO PERMEADO NORMALIZADO DO PROCESSO EM BATELADA COM ÁGUA DO MAR EM FUNÇÃO DO TEMPO



FONTE: O autor (2022).

Depois da filtração com a membrana M21-20% Escória-1150 °C, o permeado foi analisado em termos de turbidez, pH e condutividade (TABELA 7) para comparar a água do mar antes e depois da filtração. Os valores de pH da água do mar antes e após a filtração ficaram em torno de 8, indicando que o experimento de filtração não altera o pH da água do mar.

A condutividade da água do mar foi reduzida em 6,77%, provavelmente apenas uma pequena quantidade de íons fica retido na membrana. Pelo resultado da condutividade a separação quase não ocorre, mas ainda existe uma pequena redução na quantidade de sais do permeado em relação a alimentação, o que reduz a condutividade.

Para a turbidez, água do mar apresentou um valor maior do que 30 NTU, e após a filtração o valor foi significativamente menor que 1 NTU, resultando em uma rejeição de 97,35%. Essas observações são consistentes com o tamanho médio dos poros da membrana preparada que é responsável pela rejeição de sólidos suspensos e microrganismos. Assim, a filtração mostrou-se eficiente como pré-tratamento da água do mar, pois foi observado que o pré-tratamento conseguiu reter compostos causadores de turbidez que poderiam interferir no processo de dessalinização.

Esse fato revela a necessidade da utilização de pré-tratamentos para a remoção da turbidez que, ao longo do processo de dessalinização, são depositados na membrana e reduzem a transferência de massa de água para a membrana.

TABELA 7-CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DO MAR

Água do Mar	pH	Condutividade (mS/cm)	Turbidez (NTU)
Antes da filtração	8,04	39,86	34,7
Depois da filtração	7,92	37,16	0,92

FONTE: O autor (2022).

Em termos de qualidade visual, a FIGURA 34 indica a remoção completa dos materiais em suspensão, o que se reflete na descoloração total da água do mar.

FIGURA 34-ÁGUA DO MAR ANTES (B) E APÓS (A) A FILTRAÇÃO



FONTE: O autor (2022).

Para a dessalinização por osmose inversa, outros autores também aplicaram um pré-tratamento e obtiveram efluentes da floculação seguido por microfiltração com aspectos de qualidade satisfatórios, como, livre de sólidos suspensos, bactéria e coloides (DEY et al., 2013).

Dessa forma, a membrana cerâmica com 20% de escória em sua composição foi escolhida como a mais adequada para o pré-tratamento da água do mar com floculação/microfiltração. Cabe ressaltar que a escolha pela membrana foi baseada nos resultados obtidos do fluxo permeado e características da água do mar utilizada, porém, em diferentes condições mais testes devem ser realizados avaliando a qualidade do efluente e a necessidade de manutenção da membrana com o tempo e em escalas maiores.

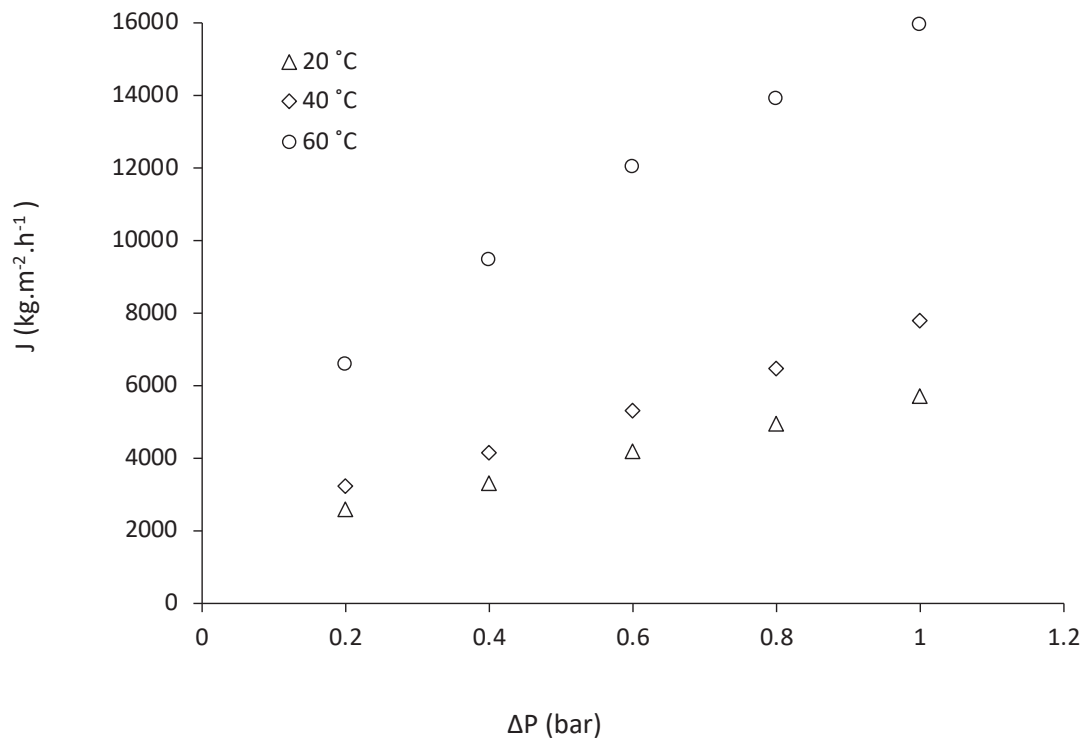
4.4 PRÉ-TRATAMENTO DA ÁGUA DO MAR POR FLOCULAÇÃO/MICROFILTRAÇÃO

4.4.1 Efeito da membrana na permeabilidade hidráulica em diferentes temperaturas

Os fluxos permeado em função da pressão em diferentes temperaturas (20 °C, 40 °C e 60 °C) são apresentados na FIGURA 35, para a membrana cerâmica M21-20% Escória-1150 °C.

A permeabilidade hidráulica obtida através do coeficiente angular da reta apresentaram valores de 3982, 5714 e 11600 Kg.m⁻².h⁻¹.bar para as temperaturas de 20, 40 e 60 °C respectivamente. Esse aumento pode ser explicado principalmente pelo o aumento da temperatura.

FIGURA 35-FLUXO DO PERMEADO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A MEMBRANA M21-20% ESCÓRIA-1150 °C



FONTE: O autor (2022).

O fluxo de água aumentou linearmente à medida que a pressão aplicada foi aumentada de 0,2 bar para 1 bar em todas as temperaturas. Esta tendência está de acordo com a lei de Darcy.

A influência da temperatura no fluxo permeado também precisa ser levada em consideração. Maiores fluxos permeado foram obtidos com o aumento da temperatura, indicando um efeito significativo. Este comportamento indica que a temperatura de alimentação mais alta leva a uma viscosidade mais baixa da alimentação e também a uma maior solubilidade de alguns constituintes presente na alimentação. O mesmo também reduz a polarização da concentração e o transporte de solvente através da membrana se intensifica, resultando em um maior fluxo de permeado (GOOSEN et al., 2002; LEE et al., 2013). O mesmo comportamento é semelhante ao observado por (GOOSEN et al., 2002), que em seu estudo descobriram que o fluxo permeado aumentou em 60% quando a temperatura da água aumentou de 20 para 40 °C. O rendimento do fluxo permeado obtido neste estudo teve um aumento acima de 70%, quando a temperatura da alimentação aumentou de 20 para 60 °C. Segundo a Equação (11) o efeito da temperatura no fluxo permeado

também pode ser representado pela a equação de Arrhenius (MALLEVIALLE; ODENDAAL; WIESNER, 1996).:

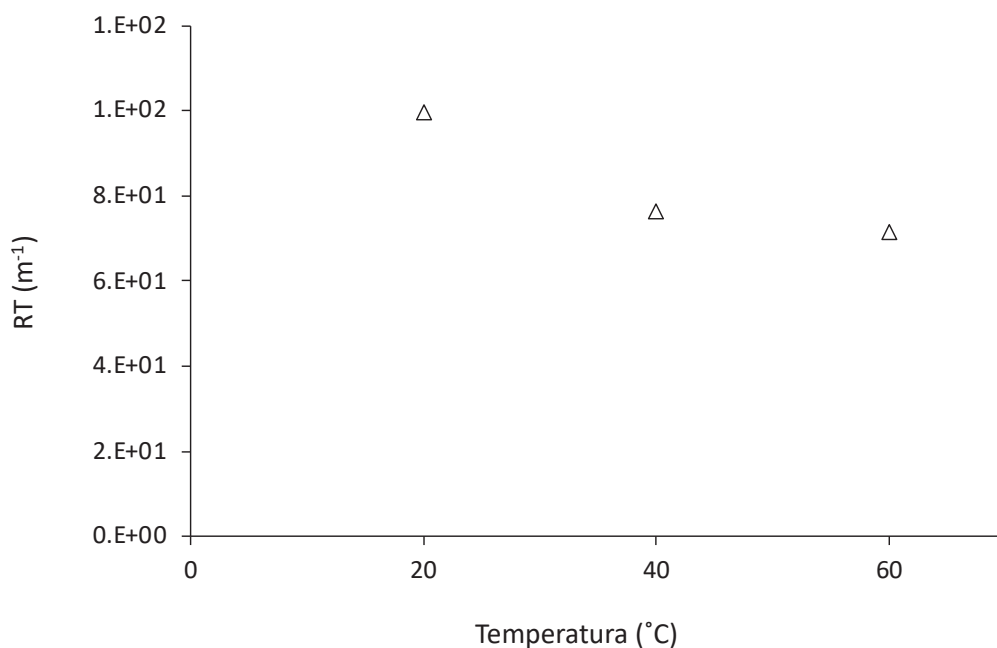
$$J = J_x \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) \quad (11)$$

Onde J é o fluxo permeado a uma temperatura arbitrária, J_x é o fluxo permeado a uma temperatura de referência, ε é uma constante empírica que deve ser avaliada para cada membrana.

Membranas cerâmicas conduzem uma maior estabilidade térmica e, portanto, o alargamento do tamanho dos poros da membrana é menos óbvio com o aumento da temperatura de alimentação, o que indica que o efeito das alterações do tamanho dos poros na qualidade do permeado é insignificante.

A influência da temperatura na resistência hidráulica é mostrado na FIGURA 36. Observa-se um decréscimo na RT quando se aumenta a temperatura, esse comportamento também foi apontado por (MOHAMMADI; ESMAEELIFAR, 2004) na temperatura de 20, 40 e 55 °C. Este efeito pode ser devido a uma diminuição da viscosidade da água em temperaturas mais altas, o que aumenta o fluxo de permeação através da membrana e diminui sua capacidade de retenção.

FIGURA 36-RESISTÊNCIA HIDRÁULICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

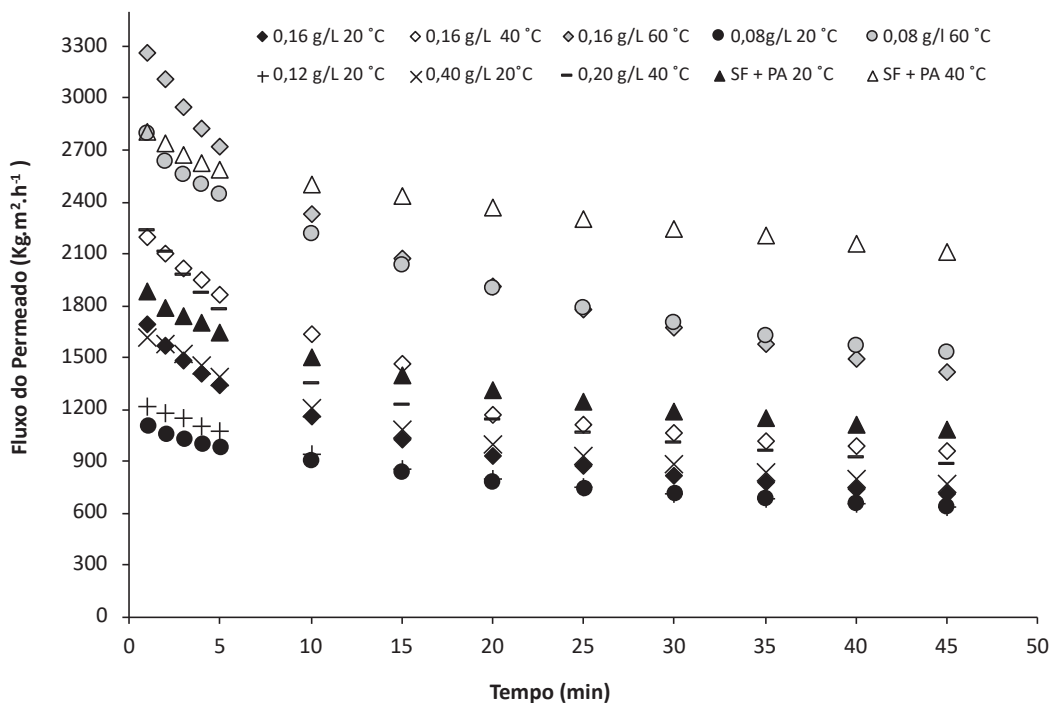


FONTE: O autor (2022).

4.4.2 Efeito da membrana na floculação/microfiltração em diferentes temperaturas

A FIGURA 37 mostra a variação do fluxo do permeado com o tempo para a filtração das soluções. O fluxo permeado da água do mar foi avaliado em três temperaturas (20, 40 e 60 °C) na pressão de 0,8 bar e adição de floculante em diferentes concentrações.

FIGURA 37-EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FLOCULANTE NO FLUXO DO PERMEADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS



FONTE: O autor (2022).

O fluxo permeado aumentou com o aumento da temperatura. Assim, a temperatura e o tempo de filtração tiveram uma influência considerável no fluxo permeado.

O fluxo permeado medido na temperatura de 20 °C aumentou notavelmente com o aumento da concentração de sulfato ferroso. Os fluxos mais altos a 20 °C foram 1058 Kg.h⁻¹.m⁻², 1178 Kg.h⁻¹.m⁻², 1687 Kg.h⁻¹.m⁻² e 1618 Kg.h⁻¹.m⁻², respectivamente, que foram alcançados em dosagens de sulfato ferroso de 0,08 g/L, 0,12 g/L, 0,16 g/L e 0,40 g/L. A quantidade de sulfato ferroso necessária para obter o fluxo máximo foi de 0,16 g/L. Com a concentração de 0,16 g/L a 20 °C, o fluxo inicial nos primeiros 5

min foi de $1336 \text{ Kg.m}^2.\text{h}^{-1}$ após 30 minutos diminuiu gradualmente para $819 \text{ Kg.m}^2.\text{h}^{-1}$ até atingir um valor estável. No entanto, o fluxo permeado da água do mar (sem floculante) obtido com a mesma membrana cerâmica nas mesmas condições de operação foi maior nos primeiros 5 minutos de operação ($1559 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^2$) e após 30 minutos de filtração o fluxo diminuiu para $952 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^2$. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de incrustação devido à interação entre o tamanho de poros da membrana e o tamanho de partículas da matéria resultante da floculação em diferentes temperaturas. Alguns estudos anteriores também relataram que o pré-tratamento de coagulação/floculação pode afetar a filtração, e um fator importante é a dosagem e o tipo de floculante (BERGAMASCO et al., 2011; KONIECZNY et al., 2009).

É possível verificar na FIGURA 37 a 40°C que no fluxo inicial e final não há diferença significativa utilizando diferentes doses de sulfato ferroso (0,16 e 0,20 g/L). No entanto, a concentração de 0,16 g/L de sulfato ferroso nos primeiros 10 e 15 minutos o fluxo permeado foi superior que na concentração 0,20 g/L. Em contraste, a 60°C o fluxo permeado aumentou de 2794 para $3259 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$ à medida que a concentração de sulfato ferroso aumentou de 0,08 para 0,16 g/L.

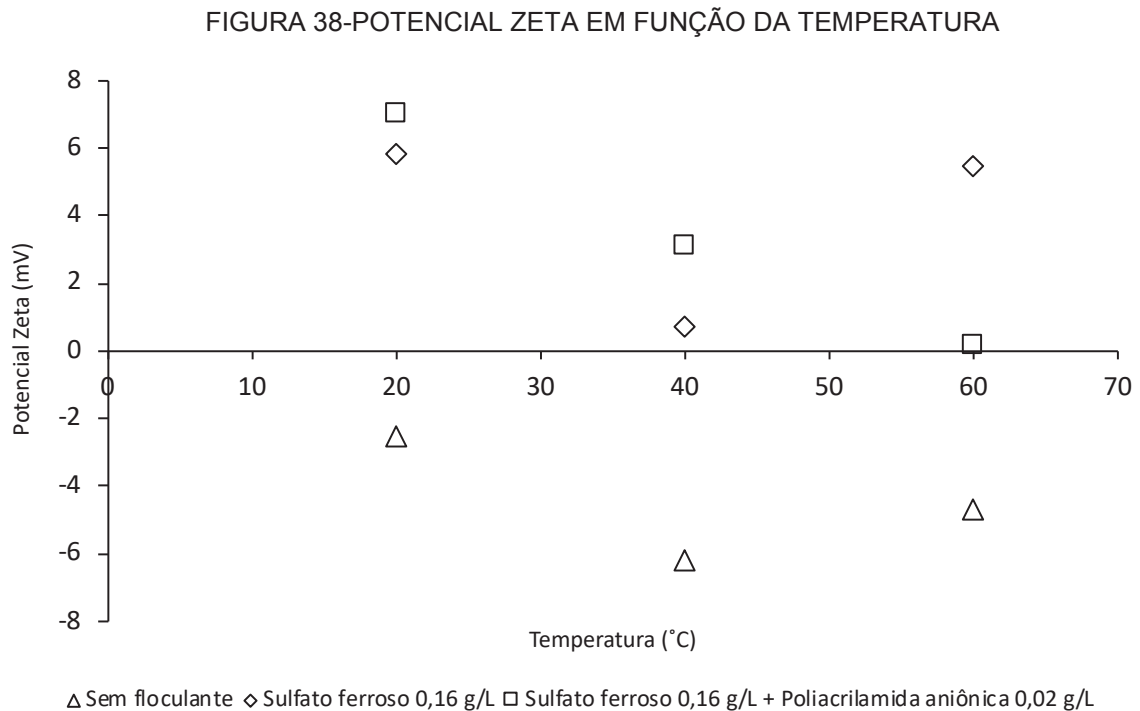
Os diferentes resultados de fluxo permeado utilizando a membrana cerâmica em diferentes concentrações de sulfato ferroso provavelmente estão associados à formação de flocos em diferentes temperaturas (20, 40 e 60°C). Estudos anteriores demonstraram que os flocos promoveriam a redução da resistência da membrana e melhorariam o fluxo da membrana (BERGAMASCO et al., 2011; NISHIMURA et al., 2022). Neste estudo, o aumento da temperatura de 20°C para 40°C da solução de alimentação com uma concentração 0,16 g/L de sulfato ferroso favoreceu um aumento no fluxo permeado de $1688 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^2$ para $2192 \text{ Kg.h}^{-1}.\text{m}^2$, indicando que a concentração de 0,16 g/L de sulfato ferroso seria a mais viável para se obter um maior permeado em um tempo de 45 minutos.

O efeito entre dois floculantes foi estudado em termos de fluxo permeado (FIGURA 37). Foram utilizadas as concentrações de 0,16 g/L de sulfato ferroso e 0,02 g/L de poliacrilamida aniônica para cada temperatura (20 e 40°C). Em geral, os fluxos de permeado atingiram um valor estável dentro de 45 min de filtração. Ao utilizar o sulfato ferroso em mistura com a poliacrilamida aniônica o fluxo permeado foi maior (em ambas temperaturas) em comparação aos experimentos com apenas o sulfato ferroso. Levando em consideração que ao aumentar a temperatura, o fluxo do

permeado aumenta, mas operar o sistema em uma temperatura alta aumenta o custo operacional. Seria, portanto, funcional operar membranas à temperatura ambiente, a menos que seja necessário um fluxo maior, temperaturas menores que 40 °C são recomendadas. O efeito da temperatura na eficiência do tratamento varia com os materiais utilizados e a natureza da fonte de alimentação.

4.4.3 Potencial Zeta em diferentes temperaturas

A FIGURA 38 mostra os resultados das análises de potencial zeta em função da temperatura para as amostras sem floculante, e com floculante sulfato ferroso (0,16 g/L) e sulfato ferroso (0,16 g/L) em mistura com a poliacrilamida aniônica (0,02 g/L).



FONTE: O autor (2022).

O potencial zeta da água do mar na temperatura de 20, 40 e 60 °C sem floculante apresentaram valores negativos, indicando a alta salinidade e a presença de materiais dissolvidos da água do mar. Esses resultados são consistentes com estudos anteriores, onde o potencial zeta da água do mar se tornou mais negativo a medida que a água do mar foi diluída (JACKSON; AL-MAHROUQI; VINOGRADOV, 2016; JELDRES et al., 2020). E também é possível observar que quando a

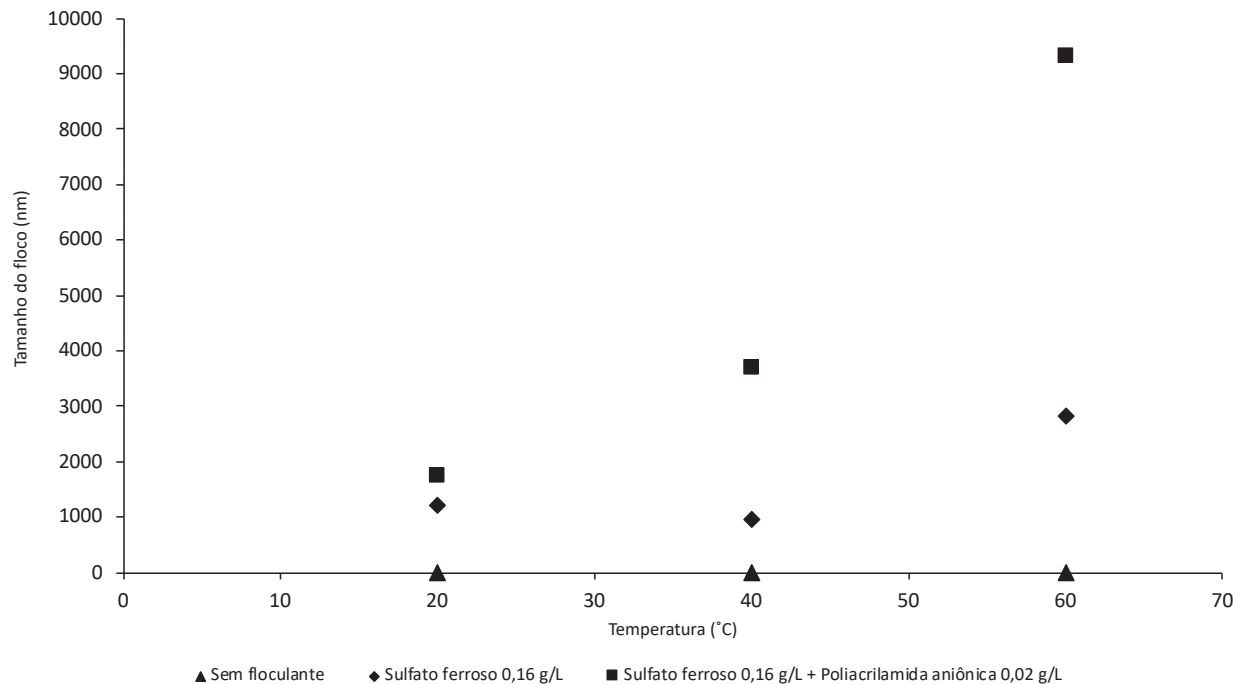
temperatura aumenta os valores de potencial zeta da água do mar não floculada são mais negativos e a suspensão estáveis, o que pode ser atribuído a dissolução em diferentes temperaturas (MPOFU; ADDAI-MENSAH; RALSTON, 2004).

Todas as amostras com floculantes apresentaram valores positivo de potencial zeta. O impacto do floculante sulfato ferroso no potencial zeta dependeu da temperatura, onde se observa uma diminuição na magnitude do potencial zeta quando a temperatura aumenta de 20 °C para 40 °C. Por outro lado, com a mistura do sulfato ferroso e a poliacrilamida aniônica o potencial zeta mostrou uma tendência linear decrescente com o aumento da temperatura de 20 °C para 60 °C . Este efeito pode ser observado na FIGURA 38, que os valores de potencial zeta nas condições medidas caíram de 7,05 para 0,18 mV na faixa de temperatura de 20 °C a 60 °C, respectivamente. Quanto mais próximo de zero o potencial zeta, menor são as forças repulsivas entre as partículas, o que contribui para a floculação com grandes aglomerados (KUMAR; DIXIT, 2017). Esses resultados mostraram que a influência da temperatura e da floculação com o polímero orgânico na filtração, pode ter sido favorecido pelos os grupos de carga negativa da poliacrilamida e aos íons de sais com carga positiva presentes na água do mar (AMIR et al., 2019).

4.4.4 Tamanho dos flocos formados em diferentes temperaturas

Em um sistema de floculação-microfiltração, o tamanho do floco afeta o desempenho da filtração por membranas devido a incrustação. No presente trabalho, os dados do tamanho dos flocos formados são expressos na FIGURA 39. A partir destes dados pode-se observar que os flocos foram formados mediante a adição do floculante.

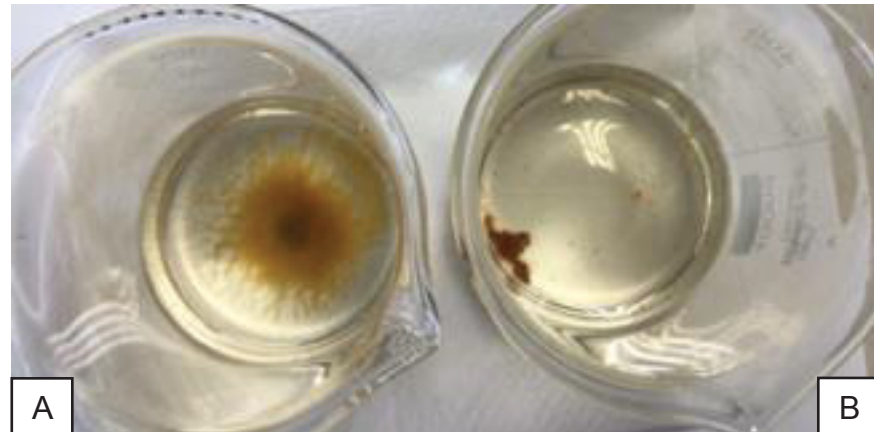
FIGURA 39-TAMNHO DOS FLOCOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



FONTE: O autor (2022).

A eficiência do processo de flocação foi analisado comparando o tamanho dos flocos antes e após a adição dos flocoantes. A FIGURA 39 mostra os resultados obtidos para o sulfato ferroso e poliacrilamida aniônica. Após o processo de flocação, o tamanho dos flocos produzidos ao adicionar sulfato ferroso foram menores com estrutura mais abertas (Fig. 40 A) que os formados pela a adição do sulfato ferroso em mistura com a poliacrilamida aniônica (Fig. 40 B) na temperatura de 40 °C. Independente da temperatura, a adição do flocoante poliacrilamida aniônica aumentou o tamanho das partículas dos flocos. Quando o sulfato ferroso foi adicionado à água do mar como flocoante primário, formaram-se pequenos flocos com estrutura mais abertas. Nesse processo, o principal mecanismo de flocação pode ser a neutralização de carga. No entanto, a poliacrilamida aniônica, adicionada como flocoante auxiliar, foi adsorvida na superfície da partícula pelo grupo aniônico, o que favoreceu a flocação em ponte (aglomerados). Esses resultados são consistentes com o trabalho realizados por (BOLTO; GREGORY, 2007), que as propriedades do polímero levam a formação de flocos maiores e mais fortes.

FIGURA 40- AMOSTRAS APÓS A FLOCULAÇÃO COM SULFATO FERROSO (A) E SULFATO FERROSO E POLIACRILAMIDA ANIÔNICA (B)



FONTE: O autor (2022).

O tamanho dos flocos também aumentou com o aumento da temperatura. Em alta temperatura, os flocos se formaram e aglomeraram rapidamente. O tamanho dos flocos formados pela adição de sulfato ferroso e poliacrilamida aniônica na temperatura de 40°C atingiu 57,19 μm . Os grandes e aglomerados flocos formados levou a um aumento no fluxo permeado. Uma tendência semelhante foi observada por (SCHIMMOLLER; LOZIER, 2011), que relataram maior permeabilidade da membrana usando um polímero aniônico. Portanto, essa análise mostra o potencial do uso de flocculantes para avaliar como influencia na qualidade do permeado e na taxa de incrustação da membrana.

4.5 MODELOS BLOQUEIO DE POROS

A TABELA 8 apresenta os modelos de bloqueio de poros obtidos, juntamente com o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente ajustado (k), à partir da modelagem matemática para todos os ensaios de floculação/microfiltração em diferentes temperaturas.

TABELA 8- MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS

Ensaio	Completo (n=2)		Interno (n=1.5)		Intermediário (n=1)		Formação de torta (n=0)	
	k_c	R^2	k_{in}	R^2	k_{im}	R^2	k_T	R^2
1	5.303	0.994	1.221	0.930	0.004	0.996	3.43E-06	0.992
2	4.621	0.993	0.998	0.977	0.003	0.986	1.70E-06	0.975
3	4.499	0.996	0.787	0.978	0.002	0.996	7.60E-07	0.990
4	3.911	0.994	0.789	0.982	0.004	0.991	4.85E-06	0.986
5	4.279	0.993	0.577	0.979	0.002	0.990	8.65E-07	0.984
6	4.296	0.998	0.958	0.974	0.004	0.996	4.63E-06	0.991
7	6.014	0.995	1.233	0.949	0.004	0.996	2.22E-06	0.991
8	4.362	0.998	0.975	0.976	0.004	0.996	2.81E-06	0.990
9	4.383	0.994	0.643	0.971	0.003	0.993	1.89E-06	0.989
10	3.712	0.980	0.234	0.966	0.001	0.980	5.96E-07	0.979

FONTE: O autor (2022).

Dentre os modelos obtidos, o que melhor se ajustou aos pontos experimentais consistiu no modelo de bloqueio de poros completo e também para o modelo de poros intermediário. Em virtude do elevado coeficiente de determinação, consistiu dos modelos que melhor descreveu o processo de filtração. Pode-se observar que, de acordo com a Tabela 14 o menor valor apresentado para o coeficiente de determinação foi de 0,980 enquanto que o maior foi 0,998 para o modelo de poros completo.

Esses mecanismos (bloqueio de poros completo e intermediário) ocorre quando o tamanho dos poros da membrana são iguais ou menores do que o tamanho das partículas do meio, ocasionando uma diminuição do fluxo permeado durante a filtração (VINOTH KUMAR; KUMAR GHOSHAL; PUGAZHENTHI, 2015).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a escória foi incorporada nas argilas tratada termicamente (Tipo A e Tipo B) através do método hidrotermal com sucesso nas concentrações de 0,5, 10 e 20%. A escória adicionada em cada argila influenciou nos resultados de porosidade aparente e a resistência mecânica das membranas cerâmicas em todas as temperaturas de sinterização. As membranas cerâmicas desenvolvidas com 20% de escória e argila de menor tamanho de partícula (Tipo B) em 1150 °C melhorou algumas características da membrana, como a resistência mecânica, rugosidade, e hidrofobicidade, além da formação de fase anortita que provavelmente está relacionada à reação entre o CaO presente na escória e com a metacaulinita formada na argila tratada termicamente. Maiores teores de escória resultam em menor porosidade devido à presença de anortita e mulita.

Para os experimentos de filtração com a água do mar, o fluxo do permeado aumentou com o aumento da concentração de escória (0, 10 e 20%), o que evidenciou um melhor desempenho da membrana M21-20% Escória. A introdução de escória na membrana teve efeito positivo no fluxo do permeado, e o coeficiente de rejeição total a turbidez ficou aproximadamente em 97%. Para utilizar o processo de floculação em combinação com a filtração, a fim de obter um alto fluxo, a membrana M21-20% foi escolhida para o pré-tratamento da água do mar. A comparação entre os pré-tratamentos da água do mar revelou que o pré-tratamento da floculação combinado com a filtração se faz essencial para melhorar o desempenho do processo em termos de fluxo do permeado, que chegou a 1884 kg m⁻².h⁻¹ utilizando o sulfato ferroso e poliacrilamida aniônica a 20 °C.

A temperatura mostrou um efeito exponencial no aumento do fluxo em todos os experimentos de floculação acoplada a filtração. A membrana cerâmica M21-20% apresentou fluxo do permeado máximo de 2803 kg.m⁻².h⁻¹ utilizando o sulfato ferroso e poliacrilamida aniônica a 40 °C. A floculação a 40 °C ocorreu facilmente, e, por isso, foi escolhida para ser utilizada nos procedimentos de pré-tratamento da água do mar. A água tratada pelos processos atendeu os parâmetros de turbidez e pH para o processo de dessalinização.

Este estudo mostra o potencial do uso de escória para a produção de membranas cerâmicas.

6 PRODUÇÃO TÉCNICA-CIENTÍFICA

6.1 ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. XAVIER, L. A.; FETZER, D. E. L.; OLIVEIRA, T. V. de; EIRAS, D.; VOLL, F. A. P.; VIEIRA, R. B. Effect of stainless-steel slag concentration in the fabrication of cost-effective ceramic membranes: Seawater pre-treatment application. *Ceramics International*, v. 48, n. 16, p. 23273–23283, 2022.
2. VARELA, G.; LESAK, G.; ALVES, L.; VALADARES, T.; OLIVEIRA, D.; FONTANA, E.; FERREIRA, A.; LUIZ, V.; BRUNO, R. Enhancement of pozzolanic clay ceramic membrane properties by niobium pentoxide and titanium dioxide addition: Characterization and application in oil-in-water emulsion microfiltration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 217, n. July, p. 110892, 2022.
3. NISHIMURA, T.; GARCIA LESAK, G. V.; ALVES XAVIER, L.; BRUNO VIEIRA, R.; BELLIN MARIANO, A. Effects of Flocculant Concentration and Temperature on the Membrane Separation Process in Microalgal Suspensions. *Chemical Engineering and Technology*, v. 45, n. 2, p. 230–237, 2022.
4. XAVIER, L. A.; VARELA, G.; LESAK, G.; OLIVEIRA, T. V. de.; EIRAS, D.; VOLL, F. A. P.; VIEIRA, R. B. Performance of Slag-based ceramic membrane in seawater treatment: Effect of temperature and flocculation on microfiltration. Está sendo redigido.

REFERÊNCIAS

A.J. BURGGRAAF L. COT. **Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology**. 1st Editio ed. [S. l.: s. n.].

ABDALLAH, H.; AMIN, S. K.; ABO-ALMAGED, H. H.; ABADIR, M. F. Fabrication of ceramic membranes from nano–rosette structure high alumina roller kiln waste powder for desalination application. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 8612–8622, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.077>.

ABDEL-JAWAD, M.; EL-SAYED, E. E. F.; EBRAHIM, S.; AL-SAFFAR, A.; SAFAR, M.; TABTABAEI, M.; AL-NUWAIBIT, G. Fifteen years of R&D program in seawater desalination at KISR Part II. RO system performance. **Desalination**, v. 135, n. 1–3, p. 155–167, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00147-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00147-3).

ABDULLAYEV, A.; BEKHEET, M. F.; HANAOR, D. A. H.; GURLO, A. Materials and applications for low-cost ceramic membranes. **Membranes**, v. 9, n. 9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/membranes9090105>.

ACHIOU, B.; ELOMARI, H.; BOUAZIZI, A.; KARIM, A.; OUAMMOU, M.; ALBIZANE, A.; BENNAZHA, J.; ALAMI YOUNSSI, S.; EL AMRANI, I. E. Manufacturing of tubular ceramic microfiltration membrane based on natural pozzolan for pretreatment of seawater desalination. **Desalination**, v. 419, n. April, p. 181–187, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.014>.

AGARWAL, A.; SAMANTA, A.; NANDI, B. K.; MANDAL, A. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 194, n. May, p. 107475, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107475>.

ALVES XAVIER, L.; DE OLIVEIRA, T. V.; KLITZKE, W.; MARIANO, A. B.; EIRAS, D.; VIEIRA, R. B. Influence of thermally modified clays and inexpensive pore-generating and strength improving agents on the properties of porous ceramic membrane. **Applied Clay Science**, v. 168, n. June 2018, p. 260–268, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.025>.

AMIN, S. K.; ABDALLAH, H. A. M.; ROUSHDY, M. H.; EL-SHERBINY, S. A. An overview of production and development of ceramic membranes. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 11, n. 12, p. 7708–7721, 2016.

AMIR, Z.; SAID, I. M.; JAN, B. M.; KHALIL, M. Molecular analysis on retardation on polyacrylamide in high salinity and high temperature conditions. **AIP Conference Proceedings**, v. 2168, n. November, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5132488>.

ANDRADE, R. M.; JAQUES, N. G.; SOUSA, J.; DUTRA, R. P. S.; MACEDO, D. A.; CAMPOS, L. F. A. Preparation of low-cost ceramic membranes for microfiltration using sugarcane bagasse ash as a pore-forming agent. **Ceramica**, v. 65, n. 376, p. 620–625, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653762696>.

ANIS, S. F.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. **Desalination**, v. 452, n. October 2018, p. 159–195, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.11.006>.

Annual Crude Steel Production. [s. l.], 2019. Disponível em: <http://www.worldsteel.org>. Acesso em: 9 out. 2021.

AZARSHAB, M.; MOHAMMADI, F.; MAGHSOODLOORAD, H.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane synthesis based on alkali activated blast furnace slag for separation of water from ethanol. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15568–15574, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.005>.

BADRUZZAMAN, M.; VOUTCHKOV, N.; WEINRICH, L.; JACANGELO, J. G. Selection of pretreatment technologies for seawater reverse osmosis plants: A review. **Desalination**, v. 449, n. August 2018, p. 78–91, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.006>.

BELGADA, A.; ACHIOU, B.; ALAMI YOUNSSI, S.; CHARIK, F. Z.; OUAMMOU, M.; CODY, J. A.; BENHIDA, R.; KHALESS, K. Low-cost ceramic microfiltration membrane made from natural phosphate for pretreatment of raw seawater for desalination. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 2, p. 1613–1621, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.064>.

BELIBI BELIBI, P.; NGUEMTCHOUIN, M. M. G.; RIVALLIN, M.; NDI NSAMI, J.; SIELIECHI, J.; CERNEAUX, S.; NGASSOUM, M. B.; CRETIN, M. Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2752–2759, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.090>.

BEQQOUR, D.; ACHIOU, B.; BOUAZIZI, A.; OUADDARI, H.; ELOMARI, H.; OUAMMOU, M.; BENNAZHA, J.; ALAMI YOUNSSI, S. Enhancement of microfiltration performances of pozzolan membrane by incorporation of micronized phosphate and its application for industrial wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 102981, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102981>.

BERGAMASCO, R.; KONRADT-MORAES, L. C.; VIEIRA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, A. M. S. Performance of a coagulation-ultrafiltration hybrid process for water supply treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 483–489, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.076>.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>.

BOUAZIZI, A.; BREIDA, M.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; CALVO, J. I.; AADDANE, A.; YOUNSSI, S. A. Removal of dyes by a new nano-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on low-cost support prepared from natural Moroccan bentonite. **Applied Clay Science**, v. 149, n. May, p. 127–135, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.019>.

BOUZERARA, F.; HARABI, A.; ACHOUR, S.; LARBOT, A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1663–1671, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.244>.

CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M. K. Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. August 2018, p. 463–472, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.007>.

CHEN, T.; DUAN, M.; FANG, S. Fabrication of novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hierarchically structured ceramic membrane and its separation performance of oily wastewater. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8604–8612, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.090>.

CHEN, X.; YEO, S. Y. E.; WOO, J. Y. I.; ZHOU, Y.; HONG, L. Lanthanum-doped kaolinite for hierarchical bi-modal porous inorganic membrane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 10, p. 3443–3451, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.009>.

CHENG, X.; LIANG, H.; QU, F.; DING, A.; CHANG, H.; LIU, B.; TANG, X.; WU, D.; LI, G. Fabrication of Mn oxide incorporated ceramic membranes for membrane fouling control and enhanced catalytic ozonation of p-chloronitrobenzene. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 1010–1020, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.127>.

CRESPO, J. ; BÖDDEKER, K. W. **Membrane Processes in Separation and Purification**. Germany: Springer Science & Business Media, 1994. *E-book*. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=KwnoCAAQBAJ&lpg=PA2&ots=tvUVO093ha&lr&pg=PA4#v=onepage&q&f=false>.

DA SILVA, H. L. B. **Uso de membranas microporosas no tratamento de efluentes de um frigorífico de abate de aves**. 2005. [s. l.], 2005.

DAS, P.; UPADHYAY, S.; DUBEY, S.; SINGH, K. K. Waste to wealth: Recovery of value-added products from steel slag. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105640, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105640>.

DE MELO, W.; LESAK, G. V. G.; DE OLIVEIRA, T. V.; VOLL, F. A. P.; SANTOS, A. F.; VIEIRA, R. B. Microfiltration of oil-in-water emulsion using modified ceramic membrane: Surface properties, membrane resistance, critical flux, and cake behavior. **Materials Research**, v. 25, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0365>.

DE OLIVEIRA HENRIQUES, J. D.; PEDRASSANI, M. W.; KLITZKE, W.; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C.; VIEIRA, R. B. Thermal treatment of clay-based ceramic membranes for microfiltration of *Acutodesmus obliquus*. **Applied Clay Science**, v. 150, n. April, p. 217–224, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.017>.

DEEPTI; SINHA, A.; BISWAS, P.; SARKAR, S.; BORA, U.; PURKAIT, M. K. Utilization of LD slag from steel industry for the preparation of MF membrane. **Journal of Environmental Management**, v. 259, n. December 2019, p. 110060, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110060>.

DEY, T.; SAHOO, G. C.; ROY, S. N.; BANDYOPADHYAY, S. Studies on pre-treatment of seawater using tubular ceramic MF membrane of 19-channel configuration. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 3, n. 10, p. 2250–3153, 2013. Disponível em: www.ijsrp.org.

DIXIT, A.; DU, H.; PANG, S. D. Performance of mortar incorporating calcined marine clays with varying kaolinite content. **Journal of Cleaner Production**, v. 282, p. 124513, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124513>.

FAKHURU'L-RAZI, A.; PENDASHEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>.

FANG, J.; QIN, G.; WEI, W.; ZHAO, X.; JIANG, L. Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion. **Desalination**, v. 311, p. 113–126, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.008>.

FATIMAH, I.; SAHRONI, I.; PUTRA, H. P.; RIFKY NUGRAHA, M.; HASANAH, U. A. Ceramic membrane based on TiO₂-modified kaolinite as a low cost material for water filtration. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 207–211, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.005>.

FIALIPS, C.-I. ; PETIT, S.; DECARREAU, A. Hydrothermal formation of kaolinite from various metakaolins. **Clay Minerals**, v. 35, n. 3, p. 559–572, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/000985500547025>.

FINNIGAN, T.; SKUDDER, P. Using ceramic microfiltration for the filtration of beer and recovery of extract. **Filtration & separation**, v. 26, p. 198–200, 1989.

GASPARINI, E.; TARANTINO, S. C.; GHIGNA, P.; RICCARDI, M. P.; CEDILLO-GONZÁLEZ, E. I.; SILIGARDI, C.; ZEMA, M. Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 417–425, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.017>.

GENCEL, O.; KARADAG, O.; OREN, O. H.; BILIR, T. Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review. **Construction and Building Materials**, v. 283, p. 122783, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122783>.

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

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.03.009>.

GOOSEN, M. F. A.; SABLANI, S. S.; AL-MASKARI, S. S.; AL-BELUSHI, R. H.; WILF, M. Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems. **Desalination**, v. 144, n. 1–3, p. 367–372, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00345-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00345-4).

GUO, W.; WANG, S.; XU, Z.; ZHANG, Z.; ZHANG, C.; BAI, Y.; ZHAO, Q. Mechanical performance and microstructure improvement of soda residue–carbide slag–ground granulated blast furnace slag binder by optimizing its preparation process and curing method. **Construction and Building Materials**, v. 302, n. July, p. 124403, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124403>.

HABERT, A.; BORGES, C.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro- Brasil: [s. n.], 2006.

HANLEY, H. J. M. Thermal transpiration measurements on a porous ceramic. **Transactions of the Faraday Society**, v. 62, n. 4, p. 2395–2402, 1966. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/tf9666202395>.

HARABI, A.; ZENIKHERI, F.; BOUDAIRA, B.; BOUZERARA, F.; GUECHI, A.; FOUGHALI, L. A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 5, p. 1329–1340, 2014 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.007>.

HARABI, A.; ZENIKHERI, F.; BOUDAIRA, B.; BOUZERARA, F.; GUECHI, A.; FOUGHALI, L. A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 5, p. 1329–1340, 2014 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.007>.

HENDRICKS, D. W. **Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical**. 1. ed. London: Taylor & Francis Group CRC Press, 2006. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781315276052>.

HUANG, S.; HUANG, C.; LU, S.; CHOU, K. Ceramic / Polyaniline Composite Porous Membranes. v. 159, p. 153–159, 1999.

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; HARUN, Z.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J. A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4716–4720, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.122>.

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; IWAMOTO, Y.; HONDA, S.; DZAHIR, M. I. H. M.; YUSOP, M. Z. M. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10498–10509, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.067>.

HUBADILLAH, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; HARUN, Z.; JAAFAR, J.; NOMURA, M. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4538–4560, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.215>.

HUU, D. *et al.* Journal of Water Process Engineering Removal mechanisms of cadmium and lead ions in contaminated water by stainless steel slag obtained from scrap metal recycling. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. October 2019, p. 101369, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101369>.

MICROFILTRATION MEMBRANE. *In*: ISMAIL, A. .; GOH, P. . **Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials**. Berlin Heidelberg: Springer, 2015. p. 1250–1255.

ISSAOUI, M.; LIMOUSY, L.; LEBEAU, B.; BOUAZIZ, J. Manufacture and optimization of low-cost tubular ceramic supports for membrane filtration: application to algal solution concentration. p. 9914–9926, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8285-6>.

JACKSON, M. D.; AL-MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J. Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity water-flooding. **Scientific Reports**, v. 6, n. November, p. 1–13, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep37363>.

JELDRES, R. I.; JELDRES, M.; MACIVER, M. R.; PAWLIK, M.; ROBLES, P.; TORO, N. Analysis of kaolin flocculation in seawater by optical backscattering measurements: Effect of flocculant management and liquor conditions. **Minerals**, v. 10, n. 4, p. 1–13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min10040317>.

JEONG, S.; NATEGHI, F.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; TUAN, A. T. Pretreatment for seawater desalination by flocculation: Performance of modified poly ferric silicate (PFSi- δ) and ferric chloride as flocculants. **Desalination**, v. 283, p. 106–110, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.024>.

JIANG, D.; GAO, C.; LIU, L.; YU, T.; LI, Y.; WANG, H. Application of nanoporous ceramic membrane derived from Fe/S/Si/Al/O-rich mining solid waste in oil–water separation and heavy metal removal of industrial high concentrated emulsifying wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 295, n. May, p. 121317, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121317>.

JIANG, F.; LI, Y.; ZHAO, L.; CANG, D. Novel ceramics prepared from inferior clay rich in CaO and Fe₂O₃: Properties, crystalline phases evolution and densification process. **Applied Clay Science**, v. 143, n. April, p. 199–204, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.026>.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use**. Oxford, United Kingdom: [s. n.], 2003.

JUTTA, T. **Membrane development for oil contaminated water treatments** **Membrane development for oil contaminated water**. 2014. [s. l.], 2014. Disponível

em: url: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>).

KAMARUDIN, N. H.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D.; ABDULLAHI, T.; SYAMSUL BAHRI, S.; KAMARUDIN, N. H.; YUNOS, M. Z.; WAN SALLEH, W. N. Waste environmental sources of metakaolin and corn cob ash for preparation and characterisation of green ceramic hollow fibre membrane (h-MCa) for oil-water separation. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 1512–1525, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.118>.

KAMGANG-SYAPNJEU, P.; NJOYA, D.; KAMSEU, E.; CORNETTE DE SAINT CYR, L.; MARCANO-ZERPA, A.; BALME, S.; BECHELANY, M.; SOUSSAN, L. Elaboration of a new ceramic membrane support from Cameroonian clays, coconut husks and eggshells: Application for Escherichia coli bacteria retention. **Applied Clay Science**, v. 198, n. August, p. 105836, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105836>.

KLOSEK-WAWRZYN, E.; MALOLEPSZY, J.; MURZYN, P. Sintering behavior of kaolin with calcite. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 572–582, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.073>.

KONIECZNY, K.; SAKOL, D.; PŁONKA, J.; RAJCA, M.; BODZEK, M. Coagulation-ultrafiltration system for river water treatment. **Desalination**, v. 240, n. 1–3, p. 151–159, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.072>.

KUMAR, A.; DIXIT, C. K. Methods for characterization of nanoparticles. **Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids**, p. 44–58, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1>.

KUMAR, C. M.; ROSHNI, M.; VASANTH, D. Treatment of aqueous bacterial solution using ceramic membrane prepared from cheaper clays: A detailed investigation of fouling and cleaning. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, n. December 2018, p. 100797, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100797>.

LEE, H.; KIM, S. G.; CHOI, J. S.; KIM, S. K.; OH, H. J.; LEE, W. T. Effects of water temperature on fouling and flux of ceramic membranes for wastewater reuse. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 25–27, p. 5222–5230, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.768441>.

LI, L.; CAO, G.; ZHAO, R.; WU, S.; WANG, L.; LI, X.; ZENG, S. Recycling of construction and demolition waste to fabricate cost-effective anorthite ceramic membranes for enhanced separation of an oil-in-water emulsion. v. 265, 2020.

LIANG, D.; HUANG, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; CHEN, H.; ZHANG, H. **Influence of dextrin content and sintering temperature on the properties of coal fly ash-based tubular ceramic membrane for flue gas moisture recovery.** [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.055>.

LIU, J.; DONG, Y.; DONG, X.; HAMPSHIRE, S.; ZHU, L.; ZHU, Z.; LI, L. Feasible recycling of industrial waste coal fly ash for preparation of anorthite-cordierite based porous ceramic membrane supports with addition of dolomite. **Journal of the**

European Ceramic Society, v. 36, n. 4, p. 1059–1071, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.012>.

LORENTE-AYZA, M.; ORTS, M. J.; PÉREZ-HERRANZ, V.; MESTRE, S. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 8, p. 2333–2341, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.026>.

LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. . Processing of porous ceramics by “starch consolidation”. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 2, p. 131–140, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00101-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00101-5).

MA, J.; XI, X.; HE, C.; CHEN, W.; TIAN, W.; LI, J.; WANG, C.; LUO, B.; SHUI, A.; HUA, K. High-performance macro-porous alumina-mullite ceramic membrane supports fabricated by employing coarse alumina and colloidal silica. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 17946–17954, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.012>.

MAHDAVI, H. R.; ARZANI, M.; MOHAMMADI, T. Synthesis, characterization and performance evaluation of an optimized ceramic membrane with physical separation and photocatalytic degradation capabilities. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10281–10292, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.035>.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P. .; WIESNER, M. R. **Mass transport and permeate flux and fouling in pressure-driven processes**. Water Treat. ed. New York: [s. n.], 1996.

MANOTHAM, S.; TESAVIBUL, P. Effect of particle size on mechanical properties of alumina ceramic processed by photosensitive binder jetting with powder spattering technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 4, p. 1608–1617, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.062>.

MESTRE, S.; GOZALBO, A.; LORENTE-AYZA, M. M.; SÁNCHEZ, E. Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 12, p. 3392–3407, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054>.

MOHAMMADI, F.; MOHAMMADI, T. Optimal conditions of porous ceramic membrane synthesis based on alkali activated blast furnace slag using Taguchi method. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14369–14379, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.197>.

MOHAMMADI, T.; ESMAEELIFAR, A. Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory. **Desalination**, v. 166, n. 1–3, p. 329–337, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.087>.

MOTTA, J. F. M.; JR, M. C.; TANNO, L. C.; ZANARDO, A. As Matérias-Primas Cerâmicas . Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 1, p. 33–40, 2002.

MOUIYA, M.; ABOURRICHE, A.; BOUAZIZI, A.; BENHAMMOU, A.; EL HAFIANE, Y.; ABOULIATIM, Y.; NIBOU, L.; OUMAM, M.; OUAMMOU, M.; SMITH, A.; HANNACHE, H. Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment. **Desalination**, v. 427, n. June 2017, p. 42–50, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.005>.

MOUIYA, M.; BOUAZIZI, A.; ABOURRICHE, A.; BENHAMMOU, A.; EL HAFIANE, Y.; OUAMMOU, M.; ABOULIATIM, Y.; YOUNSSI, S. A.; SMITH, A.; HANNACHE, H. Fabrication and characterization of a ceramic membrane from clay and banana peel powder: Application to industrial wastewater treatment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 227, n. July 2018, p. 291–301, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.011>.

MPOFU, P.; ADDAI-MENSAH, J.; RALSTON, J. Temperature influence of nonionic polyethylene oxide and anionic polyacrylamide on flocculation and dewatering behavior of kaolinite dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, n. 1, p. 145–156, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.042>.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>.

NAJIEHA KAMARUDIN, S.; RIDUAN JAMALLUDIN, M.; NOR SUHAIDA RASMAN, S.; KHADIJAH HUBADILLA, S.; ARIF BUDIMAN PAUZAN, M.; HAFIZ DZARFAN OTHMAN, M. Fabrication and characterization of composite hollow fibre membrane derived from hydroxyapatite cow bone and kaolin. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1142, n. 1, p. 012011, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1142/1/012011>.

NANA, A.; EPEY, N.; RODRIQUE, K. C.; DEUTOU, J. G. N.; DJOBO, J. N. Y.; TOMÉ, S.; ALOMAYRI, T. S.; NGOUNÉ, J.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. Mechanical strength and microstructure of metakaolin/volcanic ash-based geopolymer composites reinforced with reactive silica from rice husk ash (RHA). **Materialia**, v. 16, n. March, p. 101083, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101083>.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 102–110, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>.

NATH, S. K. Geopolymerization behavior of ferrochrome slag and fly ash blends. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 487–494, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.070>.

NISHIMURA, T.; GARCIA LESAK, G. V.; ALVES XAVIER, L.; BRUNO VIEIRA, R.; BELLIN MARIANO, A. Effects of Flocculant Concentration and Temperature on the Membrane Separation Process in Microalgal Suspensions. **Chemical Engineering and Technology**, v. 45, n. 2, p. 230–237, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.202100490>.

OUALLAL, H.; AZROUR, M.; MESSAOUDI, M.; MOUSSOUT, H.; MESSAOUDI, L.; TIJANI, N. Incorporation effect of olive pomace on the properties of tubular membranes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103668, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103668>.

OUALLAL, H.; DEHMANI, Y.; MOUSSOUT, H.; MESSAOUDI, L.; AZROUR, M. Kinetic, isotherm and mechanism investigations of the removal of phenols from water by raw and calcined clays. **Heliyon**, v. 5, n. 5, p. E01616, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01616>.

QIN, J.; CUI, C.; CUI, X.; HUSSAIN, A.; YANG, C.; YANG, S. Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5648–5655, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.149>.

ROMEO, T. **FUNDAMENTALS OF FOOD PROCESS ENGINEERING**. Third Edit ed. [S. l.: s. n.].

SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441–454, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5).

SAFFAJ, N.; PERSIN, M.; YOUNSI, S. A.; ALBIZANE, A.; CRETIN, M.; LARBOT, A. Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 1–2, p. 110–119, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.002>.

SAIKIA, J.; SARMAH, S.; BORA, J. J.; DAS, B.; GOSWAMEE, R. L. Preparation and characterization of low cost flat ceramic membranes from easily available potters' clay for dye separation. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 1–13, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1767-7>.

SAJA, S.; BOUAZIZI, A.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; ALBIZANE, A.; BENNAZHA, J.; YOUNSSI, S. A. Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 451–458, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.004>.

SAMHARI, O.; YOUNSSI, S. A.; RABILLER-BAUDRY, M.; LOULERGUE, P.; BOUHRIA, M.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M. Fabrication of flat ceramic microfiltration membrane from natural kaolinite for seawater pretreatment for desalination and wastewater clarification. **Desalination and Water Treatment**, v. 194, p. 59–68, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25859>.

SARKAR, C.; BASU, J. K.; SAMANTA, A. N. Removal of Ni²⁺ ion from waste water by Geopolymeric Adsorbent derived from LD Slag. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, n. April, p. 237–244, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.012>.

SCHIMMOLLER, L.; LOZIER, J. Using polymers during clarification of membrane feedwaters-it's not as scary as they say. *In: (AWWA Membrane Technology Conference Proceedings, Org.)*2011, Long Beach, CA. **Anais [...]**. Long Beach, CA: [s. n.], 2011.

SHEN, H.; FORSSBERG, E.; NORDSTRÖM, U. Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 40, n. 3, p. 245–271, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(03)00072-7).

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

TCHAKOUTÉ, H. K.; MELELE, S. J. K.; DJAMEN, A. T.; KAZE, C. R.; KAMSEU, E.; NANSEU, C. N. P.; LEONELLI, C.; RÜSCHER, C. H. Microstructural and mechanical properties of poly(sialate-siloxo) networks obtained using metakaolins from kaolin and halloysite as aluminosilicate sources: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 186, n. June 2019, p. 105448, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105448>.

TEO, P. Ter; ANASYIDA, A. S.; BASU, P.; NURULAKMAL, M. S. Recycling of Malaysia's electric arc furnace (EAF) slag waste into heavy-duty green ceramic tile. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2697–2708, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.015>.

VINOTH KUMAR, R.; KUMAR GHOSHAL, A.; 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. 92–102, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.066>.

VOUTCHKOV, N. **Seawater pretreatment**. Bangkok, Thailand: Water Treatment Academy, 2010.

WANG, Z.; XU, Z.; QIU, D.; CHU, Y.; TANG, Y. Beneficial utilization of Al/Si/O-rich solid wastes for environment-oriented ceramic membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, n. January 2020, p. 123427, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123427>.

WEI, Z.; HOU, J.; ZHU, Z. High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 474–480, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.088>.

XIAO, J.; PAN, F.; XIA, H.; ZOU, S.; ZHANG, H.; GEORGE, O. A.; ZHOU, F.; HUANG, Y. Computational Study of Single Droplet Deposition on Randomly Rough Surfaces: Surface Morphological Effect on Droplet Impact Dynamics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 22, p. 7664–7675, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00418>.

YANG, H. J.; KIM, H. S. Effect of coagulation on MF/UF for removal of particles as a pretreatment in seawater desalination. **Desalination**, v. 247, n. 1–3, p. 45–52, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.011>.

YUE, M.; ZHAO, S.; FERON, P. H. M.; QI, H. Multichannel Tubular Ceramic Membrane for Water and Heat Recovery from Waste Gas Streams. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 9, p. 2615–2622, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00242>.

ZHU, X.; LI, W.; DU, Z.; ZHOU, S.; ZHANG, Y.; LI, F. Recycling and utilization assessment of steel slag in metakaolin based geopolymer from steel slag by-product to green geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 305, n. September, p. 124654, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124654>.

ZONG, Y.; WAN, Q.; CANG, D. **Preparation of anorthite-based porous ceramics using high-alumina fly ash microbeads and steel slag.** [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.003>.

ZONG, Y.; WAN, Q.; CANG, D. Preparation of anorthite-based porous ceramics using high-alumina fly ash microbeads and steel slag. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 22445–22451, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.003>.

ZOU, D.; FAN, W.; XU, J.; DRIOLI, E.; CHEN, X.; QIU, M.; FAN, Y. 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. November 2020, p. 118954, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118954>.