

FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DO TIPO FIBRA OCA DE CARBETO DE SILÍCIO E APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE EMULSÕES DE ÓLEO DE SOJA E ÓLEO DIESEL EM ÁGUA

LIDIANE P. BESSA¹, VICELMA L. CARDOSO¹, MIRIA H. M. REIS^{1*}

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química
*e-mail: miria@ufu.br

RESUMO – A fabricação e aplicação de membranas cerâmicas do tipo fibra oca tem se destacado devido as características interessantes dos materiais cerâmicos (alta resistência térmica, química e mecânica) além da geometria do tipo fibra oca apresentar uma alta área de filtração ocupando menor volume (comparada as geometrias planas e tubulares). Resíduos formados por águas oleosas estão presentes em diversos setores industriais, além de ser um efluente doméstico, que podem ser tratados pela tecnologia de separação por membranas, principalmente em casos que as emulsões são formadas por gotículas de óleo dispersas em água. O carbeto de silício é um material cerâmico hidrofílico sugerido na fabricação de suportes cerâmicos e na aplicação em processos que envolvam separação de águas residuais oleosas. Porém a sinterização do carbeto de silício requer altas temperaturas (acima de 2000 °C) e um atmosfera inerte. Alguns aditivos como zeólita e silício, tem sido sugeridos para serem incorporados a estruturas cerâmicas de carbeto de silício com intuito da sinterização em menores temperaturas. Neste estudo, foram produzidas fibras ocas utilizando carbeto de silício e silício, como materiais cerâmicos, e estas fibras foram caracterizadas e avaliadas para aplicação na separação de emulsões formadas por óleo de soja e óleo diesel em água. A fibra HF-SiC70Si30 apresentou uma taxa de rejeição de 98,75% para separação da emulsão de óleo de soja e de 83,27% para separação de emulsão de óleo diesel.

INTRODUÇÃO

O carbeto de silício é um material cerâmico que tem sido aplicado na fabricação de suportes cerâmicos por apresentar características interessantes como alta resistência térmica, química e mecânica, sendo recomendado em aplicações que envolvam filtrações de gás a quente (Wei *et al.*, 2017) e separação de águas oleosas (Xu *et al.*, 2020). Porém devido à forte ligação covalente, os suportes cerâmicos produzidos com SiC requerem temperaturas acima de 2000 °C para sinterização das partículas (Eray *et al.*, 2020). Além disso é recomendado sinterização em atmosfera inerte para evitar a oxidação do material e comprometimento de sua estrutura (Wei *et al.*, 2017).

Sheng *et al.* (2019) avaliaram uso de silício (Si) no controle da oxidação de suportes

cerâmicos produzidos com SiC e detectaram durante a oxidação de SiC, a formação de sílica (SiO₂) que pode atuar como uma fase de ligação entre as partículas de SiC, auxiliando o controle da oxidação.

As membranas podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas a depender do ângulo de contato formado entre a superfície da membrana e a gota de água. Se o ângulo de contato entre a gota de água e a superfície da membrana é menor que 150° e maior que 90° (90° < θ < 150°), trata-se de uma membrana hidrofóbica, ou seja, apresenta pouco afinidade com a água; e caso a membrana apresente ângulo de contato entre a gota de água e a superfície da membrana menor que 90° a membrana é hidrofílica, ou seja, apresenta afinidade com a água (Nagy *et al.*, 2019). Como as membranas hidrofílicas tem maior afinidade com a água, estas são mais recomendadas para processos de separação que

envolvam a passagem de água e a retenção de óleo (Yue *et al.*, 2019; Nagy *et al.*, 2019).

As membranas cerâmicas apresentam tamanho de poros controlados e em geral, natureza hidrofílica, por isso, são recomendadas para o tratamento de efluentes oleosos (Nagasawa *et al.*, 2020).

Yue *et al.* (2019) explicam que, no tratamento de águas residuais oleosas, as misturas de óleo e água podem estar formando fases imiscíveis entre si ou emulsionadas. Quando a mistura está imiscível, para o uso da tecnologia de membranas no processo de separação é necessário membranas com poros na faixa de dezenas a centenas de micrômetros. Já nos casos em que a mistura água e óleo estão emulsionadas, ou seja, pequenas gotículas de óleo estão dispersas na solução aquosa, é necessário membranas com tamanho de poros abaixo de 20 μm .

Neste trabalho o uso de carbetto de silício e de silício foi avaliado na fabricação de membranas cerâmicas do tipo fibras ocas e aplicação destas membranas na separação de emulsões formadas por óleo (óleo de soja e óleo diesel) em água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

O material cerâmico utilizado na composição das fibras foi o carbetto de silício (SiC) e o silício (Si), fornecido pela RIMA Industrial S/A (Brasil). Na fabricação das fibras, a Polietersulfona (PES, Veradel 3600P, Solvay), Dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec, Brasil) e o Arlcel foi o material utilizado como aglutinante, solvente e aditivo, respectivamente. A água milique foi utilizada como coagulante interno. Os surfactantes utilizados para produzir as emulsões de óleo de soja e óleo diesel foram polisorbato 80 (Tween 80, Vetec, Brasil) e Dodecil sulfato de sódio (SDS, Sigma-Aldrich), respectivamente. O óleo de soja e óleo diesel utilizados foram obtidos comercialmente (Brasil).

Fabricação das membranas do tipo fibra oca

A preparação das fibras ocas ocorreu de acordo com a metodologia descrita por

Kingsbury e Li (2009) utilizando o método de inversão de fases seguido de sinterização. Neste método, primeiramente é realizado o preparo da suspensão cerâmica, em que o aditivo (Arlcel) foi dissolvido no solvente (DMSO), sob agitação magnética, seguido da adição do material cerâmico. A suspensão foi agitada em um moinho de bolas durante 48 h. A seguir, o polímero (PES) foi adicionado e a suspensão foi novamente submetida a agitação por mais 48 h.

A composição da suspensão cerâmica foi de 30% de material cerâmico, 60% de solvente, 0,65% em peso de arlcel e 9,35% em peso de polietersulfona. Na fibra apresentada neste estudo (HF-SiC70Si30), o material cerâmico foi composto por 30% de silício e 70% de carbetto de silício.

Antes do processo de extrusão, a suspensão cerâmica formada foi desgaseificada durante, aproximadamente 2 h, por meio de uma bomba de vácuo, com intuito de garantir a remoção completa de bolhas de ar. Na sequência, a suspensão foi submetida ao processo de extrusão por meio de uma extrusora com feira de tubo em orifício (DO 3 mm; DI 1,2 mm) conforme mostrada na Figura 1.

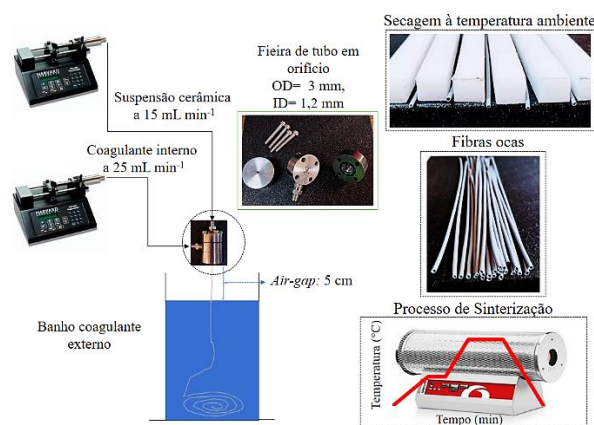


Figura 1: Unidade experimental utilizada na fabricação das fibras ocas.

A medida que a suspensão cerâmica foi submetida ao processo de extrusão, as fibras produzidas foram imersas em um banho coagulante externo composto por água, conforme observado a Figura 1.

Durante a etapa de extrusão, as vazões de coagulante interno e externo foram controladas em 25 e 15 mL/min, respectivamente, e o *air-gap* utilizado foi de 5 cm. Após a extrusão as

fibras ficam imersas no banho coagulante externo por 24 h para garantir a retirada do solvente. Em seguida são secas a temperatura ambiente durante 24 h em um suporte, conforme mostrado na Figura 1.

Por fim, na etapa de sinterização foi utilizado um forno tubular (Carbolite, modelo TZF 15) utilizando a seguinte rampa de sinterização: da temperatura ambiente até 300 °C a taxa de 2 °C/min; de 300 a 600 °C a taxa de 1 °C/min com manutenção de 60 min; e de 600 °C para a temperatura desejada com uma taxa de 10 °C/min, na qual as fibras se mantiveram por 5 h; e, por fim, as fibras diminuíram sua temperatura até a temperatura ambiente à taxa de 2 °C/min. Esta rampa de temperatura foi baseado nos estudos de Kingsbury e Li (2009).

Caracterização das fibras

A análise da estrutura das fibras ocas foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss, modelo EVO MA 10. As amostras foram metalizadas em um metalizador LEICA EM SCD050. As dimensões das fibras (diâmetros e espessura) e das partículas foram feitas com o MEV juntamente com o auxílio do software ImageJ.

O material presente na composição das fibras após sinterização foram caracterizados por difração de raio X (DRX) em um difratômetro Shimadzu, modelo XDR600, com um tubo de raios-X contendo ânodo de cobre, comprimento de onda Cu-K α , a uma taxa de varredura de 2°/min, 2 θ variando de 10° a 80° com passo de 0,02°, tensão a 40 kV e corrente a 30 mA.

A distribuição de tamanho médio de partículas foi avaliada por meio do analisador de tamanho de partícula a laser Malvern Mastersizer 2000.

A resistência mecânica das fibras foram mensuradas pelo teste de flexão de três pontos por meio do equipamento Instron Model 9600 acoplado com uma célula de 5 kN, em que as amostras foram utilizadas com 30 mm de comprimento. A resistência foi calculada por meio da Equação 1, obtida em Li (2007).

$$\sigma_F = \frac{8FLD}{\pi(D^4 - d^4)} \quad (1)$$

Sendo F a força medida em que a fratura ocorreu, L o comprimento da fibra utilizada, D e d são os diâmetros externo e interno da fibra, respectivamente.

A porosidade das fibras foi avaliada utilizando um porosímetro de intrusão de mercúrio (Quantachrome poremaster) em faixas de pressão entre 1,4 e 226,452 kPa. O ângulo de contato entre gotas de água e a superfície da fibra foi obtido por um instrumento de medição de ângulo baseado em vídeo (Dataphysics, modelo SCA20).

Permeabilidade a água e filtrações

As medidas de permeabilidade à água das fibras produzidas e as filtrações, foram feitas à temperatura ambiente e em modo de operação *cross-flow* por meio do módulo apresentado na Figura 2.

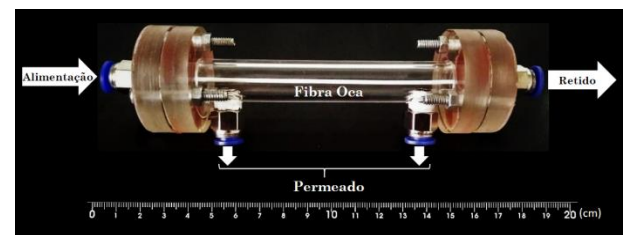


Figura 2: Filtro com a membrana utilizado no processo de filtração

No preparo das emulsões de óleo de soja em água uma concentração de 0,5 g/L do surfactante Tween 80 foi dissolvido em água deionizada, seguido da adição do óleo de soja na concentração de 0,5 g/L, conforme proposto por Li *et al.* (2019). Já no preparo das emulsões de óleo diesel em água, foi preparada uma solução de 0,2 g/L do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), seguido da adição do óleo diesel formando em uma solução 1 g/L de óleo diesel, conforme proposto por Liu *et al.* (2020).

A área de filtração das fibras foi de $8,92 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. As filtrações foram realizadas a velocidade de $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$, e as concentrações de óleo na alimentação e no permeado foram determinadas por meio de um espectrofotômetro de absorção de UV-Vis

(Shimadzu UV-1228) pelo método espectrométrico apresentado por Li *et al.* (2019). A taxa de rejeição de óleo pela membrana foi determinada pela Equação 2.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) 100 \quad (2)$$

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

As alterações de cor nas amostras de alimentado e permeado foram mensuradas em um colorímetro (Konica Minolta Chroma Meter CR-5) no modo de transmitância, no qual foram avaliados os parâmetros de luminosidade (L^*) e de cromaticidade (a^* e b^*). Além disso, o aspecto visual da alimentação e do permeado das amostras foram avaliados por fotografias microscópicas usando um microscópio biológico binóculo Nikon Eclipse E100 com óptica infinita CFI focal, iluminação LED e lente acromática plana objetiva 100x (NA 1,25/WD 0,14 mm) imersão e óleo retrátil. A turbidez das amostras foram feitas em um turbidímetro de bancada digital TB-2000.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

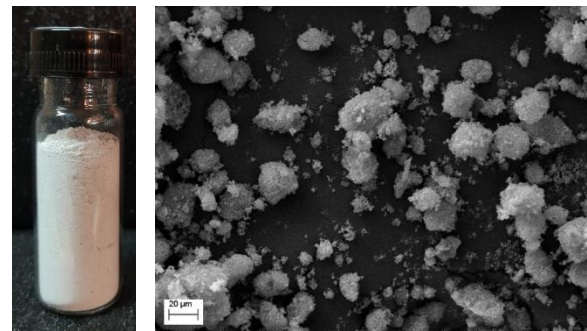
Material cerâmico

O carбето de silício (SiC) e o silício (Si), utilizados na fabricação das fibras ocas foram caracterizados quanto a granulometria e densidade aparente. As imagens do aspecto visual e do MEV do SiC e Si estão apresentadas na Figura 3. O material SiC (Fig. 3 (a)) apresenta coloração acinzentada, formato mais arredondado e com partículas aglomeradas. De acordo com a análise de distribuição de tamanho de partículas, as partículas de SiC apresentaram D_{50} de 12,15 μm com uma faixa de 3,50-24,97 μm (D_{10} - D_{90}) e média ponderada de superfície ($D_{[3,2]}$) de 5,75 μm . Já o Si (Fig. 3 (b)), apresenta uma coloração acinzentado escuro com partículas mais dispersas que apresentaram na análise de distribuição granulométrica um D_{50} de 6,17 μm com uma faixa de 2,18-15,93 μm (D_{10} - D_{90}) e média ponderada de superfície ($D_{[3,2]}$) de 4,12 μm .

Sendo assim, apesar do SiC apresentar partículas com maior tamanho, os valores médios ponderados de superfície ($D_{[3,2]}$) são praticamente similares.

Além da distribuição granulométrica e imagens do material, o Si e SiC também foram caracterizados quanto a densidade aparente sendo os valores obtidos de $0,90 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ e $0,57 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, para o Si e SiC, respectivamente. Estas características relacionadas ao material cerâmico, são fatores que influenciam diretamente na morfologia e caracterizações das membranas cerâmicas obtidas.

a) Carбето de silício



b) Silício

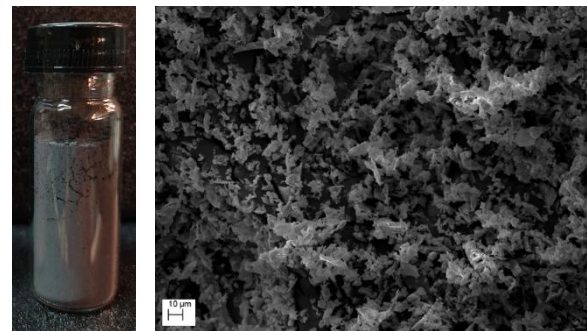


Figura 3 – Aspecto visual e imagens do MEV do material (a) SiC e (b) Si.

Fibras Ocas

Neste estudo foram produzidas três fibras ocas, a fibra HF-SiC na qual foi utilizando SiC puro na composição do material cerâmico, a fibra HF-Si, apresentando apenas Si no material cerâmico e a fibra HF-SiC70Si30, utilizando 70% de SiC e 30% de Si, na composição do material cerâmico. As imagens do MEV da estrutura das fibras na seção transversal e na

superfície externa, além de fotografias das fibras, estão apresentadas na Figura 4.

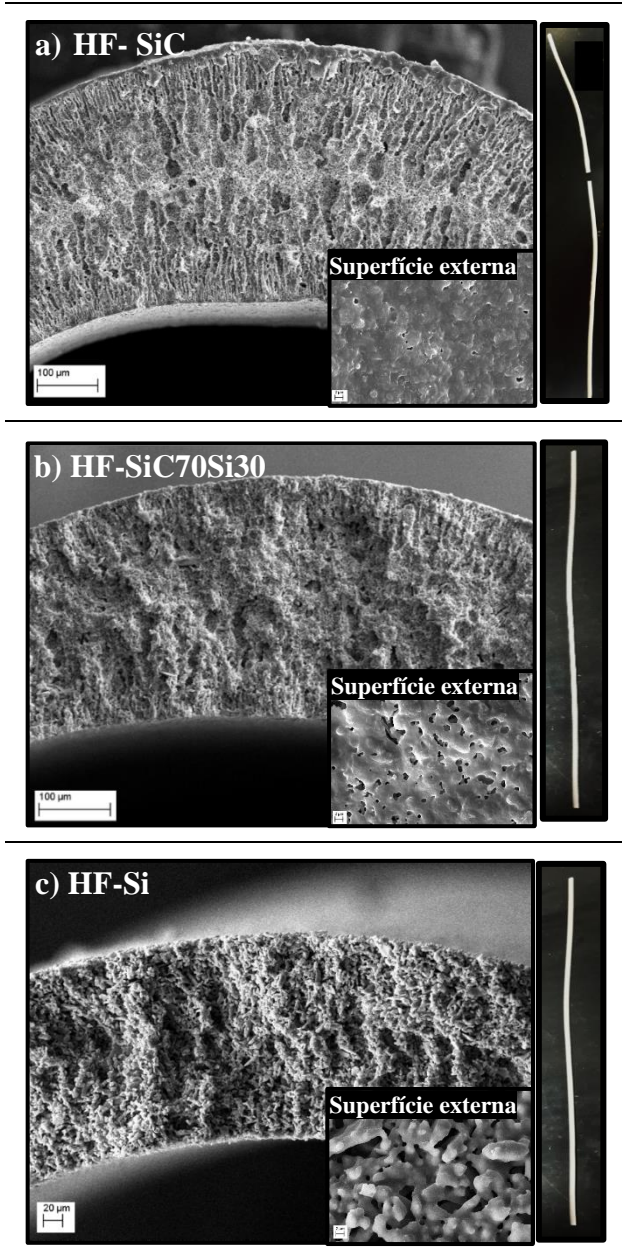


Figura 4 – Imagens do MEV da seção transversal, da superfície externa e foto do aspecto visual das fibras (a) HF-SiC, (b) HF-SiC70Si30 e (c) HF-Si, sinterizadas a 1350 °C.

Na fibra HF-SiC (Fig. 4 (a)) foi verificada uma distribuição de poros assimétrica na qual foram formados micro-canais na estrutura da fibra e uma região central esponjosa. Estes micro-canais são oriundos de instabilidades interfaciais que ocorrem devido a gradientes de densidade e viscosidade entre o não-solvente (água) e a suspensão cerâmica (Lee *et al.*, 2016). As instabilidades, proporcionam transferência de massa do solvente a partir da

suspensão cerâmica para o não-solvente, levando a precipitação do polímero e formação da estrutura da fibra.

Conforme observado nas fibras HF-SiC70Si30 (Fig. 4 (b)) e HF-Si (Fig. 4 (c)), o incremento de Si na composição do material cerâmico das fibras proporcionou uma redução na formação de micro-canais na estrutura da seção transversal das fibras. Na fibra HF-SiC70Si30 ainda foram verificados micro-canais, porém com menor intensidade, quando comparada a fibra HF-SiC. Já no caso da fibra HF-Si produzida com Si puro na composição no material cerâmico, não foi detectada a formação de filamentos.

A viscosidade da suspensão cerâmica é um fator chave para a produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca assimétricas, e este fator está diretamente relacionado com algumas características do material, como distribuição do tamanho de partículas, forma da partícula e fração de volume de sólidos (Li *et al.*, 2007). Bessa *et al.* (2017) explicam que materiais cerâmicos com tamanho de partículas maiores tendem a dificultar a formação de micro-canais. Apesar do Si apresentar menor tamanho de partícula, quando comparado ao SiC, o Si apresentou maior densidade aparente, o que justifica a não formação de micro-canais na fibra HF-Si.

Ao analisar a superfície externa das três fibras, apesar de sinterizadas na mesma temperatura, a superfície da fibra HF-SiC (Fig. 4 (a)) apresentou-se completamente sinterizada, de forma que as partículas formaram uma camada mais densa na superfície, diferente das fibras HF-SiC70Si30 (Fig. 4 (b)) e HF-Si (Fig. 4 (c)). Além disso, a fibra HF-SiC apresentou sua estrutura comprometida ao ser sinterizada, devido a deformações que proporcionaram o entortamento e a ruptura da fibra. Este comprometimento na estrutura da fibra HF-SiC ocorre devido a oxidação do SiC quando submetido a uma sinterização em atmosfera com ar. Sheng *et al.* (2019) explicam que a presença de Si na composição de SiC, em suportes cerâmicos pode auxiliar no controle da oxidação. Sendo assim, a fibra HF-SiC70Si30 foi sintetizada com 30% de Si presente no SiC, o que proporcionou a formação de uma fibra oca sem deformação na sua estrutura, conforme apresentado na Figura 4 (b).

O material cerâmico que compõe a fibra HF-SiC70Si30 foi sinterizado em diferentes temperaturas e os difratogramas das fases presente neste material em diferentes temperaturas está apresentado na Figura 5. Conforme observado, desde a temperatura de 1100 °C até 1350 °C, foi detectada a presença de picos referentes a SiO₂ oriundos da oxidação de SiC e Si, e picos referentes a Si.

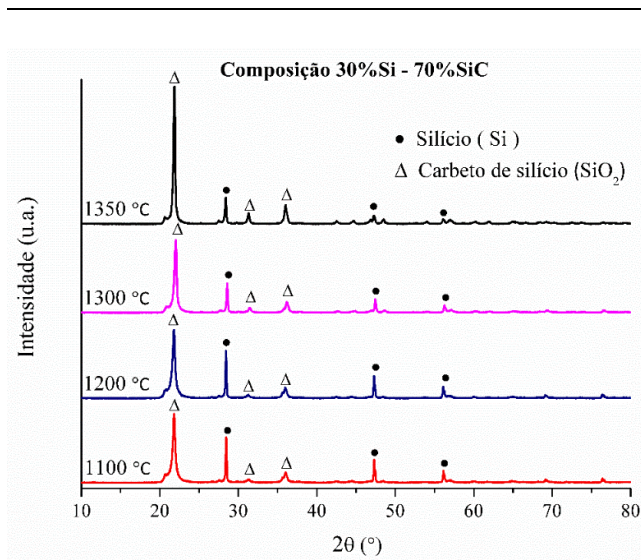


Figura 5: Difratograma padrão do material formado por 70% de SiC e 30% de Si, sinterizado em diferentes temperaturas em atmosfera com ar.

A resistência mecânica da fibra HF-SiC70Si30 foi medida a diferentes temperaturas, assim como foi avaliado o MEV da superfície externa a cada temperatura, conforme apresentado na Figura 6. A medida que houve aumento na temperatura de sinterização, a resistência mecânica da fibra HF-SiC70Si30 foi aumentada, e além disso, as partículas nas imagens do MEV da superfície das fibras, se apresentaram mais aglutinadas devido ao processo de sinterização. Quando a fibra HF-SiC70Si30 foi sinterizada a 1300 °C a resistência mecânica foi de $24,21 \pm 1,95$ MPa, já quando a temperatura de sinterização foi aumentada para 1350 °C, o incremento no valor da resistência mecânica foi para $42,25 \pm 3,39$ MPa.

Jiang et al. (2020) produziram membranas planas de SiC utilizando resíduo de zeólita como aditivo de sinterização e as

membranas deste estudo apresentaram valor de resistência mecânica de 45 MPa, quando sinterizadas a 1000 °C. Já Wit et al. (2015) produziram membranas do tipo fibra oca de SiC e detectaram valores de resistência mecânica entre 30-40 MPa, porém, as fibras produzidas por neste estudo foram sinterizadas até 2075 °C, em atmosfera inerte.

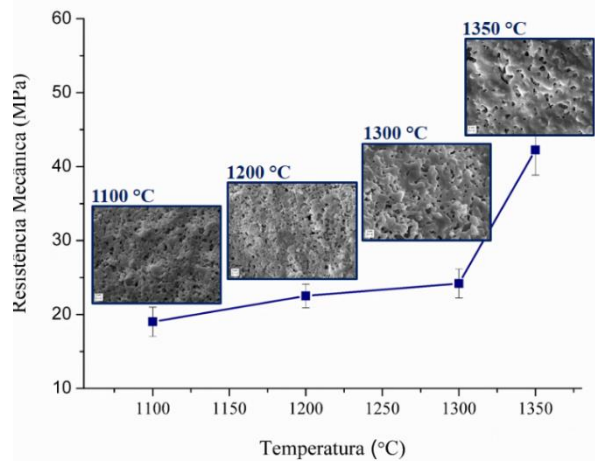


Figura 6: Valores de resistência mecânica da fibra HF-SiC70Si30 sinterizada em diferentes temperaturas.

No caso da fibra HF-SiC, a resistência mecânica não foi medida devido a fibra ter apresentado comprometimento na sua estrutura após o processo de sinterização. E já no caso da fibra HF-Si, a estrutura da fibra apresentou muito aberta, conforme observado na Figura 4 (c), devido a essa estrutura, a resistência mecânica da fibra HF-Si variou entre 7,2 e 14,22 MPa, quando sinterizada entre 1100 e 1350 °C, sendo esta, uma baixa faixa de valores de resistência mecânica, que dificulta a aplicação das fibras devido a fácil fratura.

A fibra HF-SiC70Si30 foi avaliada quanto a porosidade por intrusão de mercúrio, conforme apresentado na Figura 7, na qual foi possível detectar dois picos. O pico 1,73 μm é referente a região esponjosa da fibra, já o pico com tamanho de 5,29 μm é referente a região filamentosa da fibra. Na literatura estão presentes diferentes distribuições de tamanho de poros que dependem, principalmente, do material cerâmico precursor utilizado na fabricação das fibras, das condições de extrusão

e da temperatura de sinterização. Magalhães *et al.* (2020) e Bessa *et al.* (2019), produziram fibras ocas de caolim e espinélio, respectivamente, e estas fibras apresentaram tamanhos de poros com aproximadamente 1,5 μm para a região esponjosa. Além disso, de acordo com a análise de intrusão de mercúrio, a fibra HF-SiC70Si30 sinterizada a 1350 $^{\circ}\text{C}$ também apresentou uma porosidade interpartícula total de 42%, sendo este valor, similar aos valores reportados por Magalhães *et al.* (2020) e Bessa *et al.* (2019).

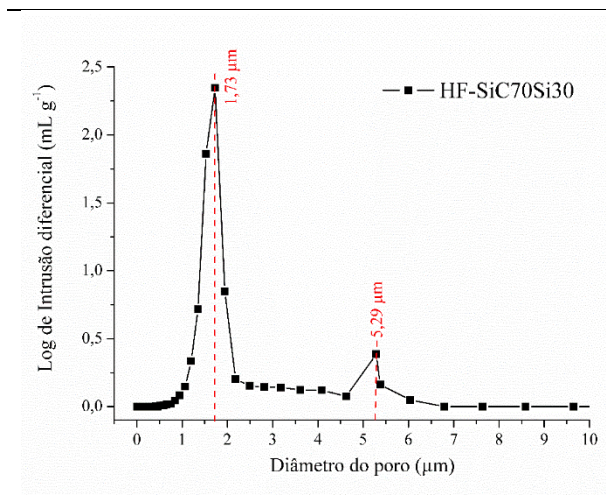


Figura 7: Distribuição de tamanho de poros da fibra HF-SiC70Si30

O ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície das fibras foi utilizado para mensurar a hidrofiliicidade das fibras ocas. A fibra HF-SiC70Si30 apresentou um ângulo de $58,79 \pm 0,43^{\circ}$ e a fibra HF-Si apresentou um ângulo de $92,97,79 \pm 1,84^{\circ}$. Como para ângulos menores que 90° implica em caráter hidrofílico (afinidade com a água), a fibra HF-SiC70Si30 apresenta maior hidrofiliicidade que a fibra HF-Si.

O fluxo de água em função da pressão e a permeabilidade a água da fibra HF-SiC70Si30 estão apresentados na Figura 8. Conforme esperado o aumento na pressão proporcionou um aumento no fluxo de água, e o valor da permeabilidade a água obtido foi de $22,91 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$. Chen *et al.* (2020) produziram membranas compostas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ com tamanhos de poros entre 55 e 43 nm que apresentaram uma permeabilidade à água de $1,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$. Já no estudo relatado por Das *et al.* (2020), que produziram membranas

planas de SiC com tamanho médio de poros variando entre 3,7 a 6,5 μm , o valor da permeabilidade a água foi de $132,98 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$. Fraga *et al.* (2017) e Jiang *et al.* (2020) também produziram membranas cerâmicas de SiC, nas quais foram relatados valores de permeabilidade a água de 20,83 e $37 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$, sendo estes, valores similares aos valores de permeabilidade a água obtidos neste estudo.

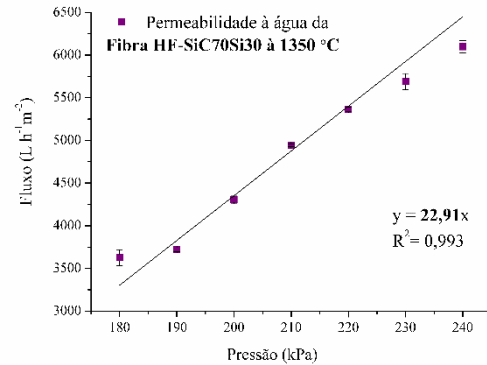


Figura 8: Fluxo de água em função da pressão e permeabilidade a água da fibra HF-SiC70Si30

Como a fibra HF-SiC70Si30 sinterizada a 1350 $^{\circ}\text{C}$, apresentou uma estrutura com filamentos, tamanhos de poros que variam entre 1,73 e 5,29 μm ; e de acordo com a análise de ângulo de contato foi caracterizada como sendo uma membrana hidrofílica, esta fibra foi avaliada para aplicação no processo de separação de emulsão formada por óleo em água.

Filtrações das emulsões de óleo em água

A fibra HF-SiC70Si30 foi aplicada na separação de emulsões de óleo de soja e de óleo diesel. Na Figura 9 estão apresentadas fotografias microscópicas e o aspecto visual das emulsões na alimentação e no permeado, obtidas em cada filtração.

As fotografias microscópicas permitiram mensurar os tamanhos das gotas de óleo na alimentação e no permeado. No caso da emulsão formada por óleo de soja em água (Fig. 9 (a)), as gotas de óleo formadas apresentaram tamanhos variando entre 1 e 8 μm , e já no permeado, foram detectadas gotículas de aproximadamente 1 μm .

A taxa de rejeição de óleo verificada com a filtração da emulsão de óleo de soja foi de 98,75%, e a turbidez foi reduzida de $443 \pm 30,4$ NTU para $4,5 \pm 0,1$ NTU.

Xu *et al.* (2020) produziram fibras ocas de SiC que apresentaram uma rejeição de óleo de soja menor (93,5%) que a observada pela fibra HF-SiC70Si30, utilizando uma temperatura de sinterização maior (2050 °C) e uma atmosfera inerte. Das *et al.* (2020) produziram membranas de geometria disco planas de SiC que ao serem sinterizadas a temperaturas na faixa de 1400 °C, apresentaram uma taxa de rejeição de água residual oleosa de 89%. Fraga *et al.* (2017) produziram membranas tubulares de SiC, que ao serem sinterizadas em temperaturas superiores a 2000 °C, apresentaram uma taxa de rejeição de óleo vegetal de 93,75%.

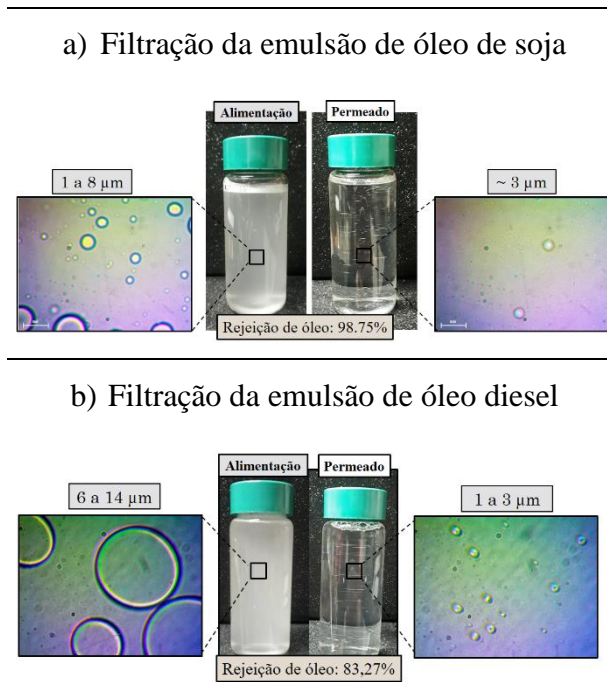


Figura 9: Aspecto visual, tamanho das gotas de óleo e fotografias microscópicas do alimentado e permeado das emulsões de (a) óleo de soja e (b) óleo diesel.

Na emulsão formada por óleo diesel, as gotículas de óleo na alimentação apresentaram tamanhos entre 6 a 14 μm , enquanto no permeado essas gotículas variaram o tamanho entre 1 a 3 μm . A taxa de rejeição verificada para o óleo diesel foi de 83,27%, e a turbidez foi reduzida de $526 \pm 10,6$ NTU, na

alimentação, para $5,3 \pm 0,1$ NTU no permeado. A menor taxa de rejeição para o óleo diesel, comparada ao óleo de soja, pode ser justificada pelo tamanho das gotículas de óleo que foram maiores, e podem ter proporcionado a formação de torta na fibra de modo a comprometer o processo de separação.

Na Tabela 1 são apresentados os valores das coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) para emulsões oleosas formadas por óleo de soja e óleo diesel, na alimentação e no permeado das filtrações. De acordo com a escala padrão, L^* expressão a luminosidade da amostra, e varia na escala de 0 a 100. Já os parâmetros a^* e b^* indicam eixos de cor perpendiculares que variam de -60 a +60, sendo que a^* indica cores entre verde e vermelho e b^* , cores entre azul e amarelo (Melgosa *et al.*, 2015).

O valor de L^* tanto para emulsão de óleo de soja quanto de óleo diesel indicaram a clarificação do permeado, comparado a alimentação, pois o permeado apresentou valor próximo a 100. E os valores de a^* e b^* para ambas emulsões apresentaram valores próximos de zero, o que indica menor coloração, comparado aos valores na alimentação.

Tabela 1: Valores de coordenadas de cor (L^* , a^* e b^*) das amostras de alimentado e permeado filtradas pela fibra HF-SiC70Si30, para as emulsões formadas por óleo de soja e óleo diesel.

Óleo de soja	Parâmetros de cor		
	L^*	a^*	b^*
Alimentado	$89,73 \pm 1,43$	$0,16 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,04$
Permeado	$99,84 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
Óleo diesel	Parâmetros de cor		
	L^*	a^*	b^*
Alimentado	$87,25 \pm 0,12$	$0,09 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$
Permeado	$99,69 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,29 \pm 0,01$

A fibra HF-SiC70Si30 foi produzida e sinterizada a temperaturas abaixo de temperaturas recomendadas pela literatura, e apresentou características que permitiram sua aplicação no processo de filtração de emulsões formadas tanto por óleo diesel quanto por óleo

de soja, resultando em consideráveis taxas de rejeição de óleo.

CONCLUSÕES

O uso de carbetto de silício combinado com silício em sua composição auxiliou na sinterização das fibras ocas sem comprometimento em sua estrutura. A fibra HF-SiC70Si30 produzida com 70% de SiC e 30% de Si na composição do material cerâmico originou fibras com estrutura assimétrica composta por uma região esponjosa e com a presença de micro-canais. Além disso, apresentaram tamanhos de poros que variaram entre 1,73 e 5,29 μm , permeabilidade a água de 22,91 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$, resistência mecânica de $42,25 \pm 3,39 \text{ MPa}$ e um ângulo de contato entre a superfície da membrana e uma gota de água de $58,79 \pm 0,43^\circ$, o que permitiu concluir que as fibras apresentaram característica hidrofílica. A fibra HF-SiC70Si30 foi aplicada na separação de emulsão formada por óleo de soja e por óleo diesel em água, sendo verificada uma taxa de rejeição de 98,75% para o óleo de soja e de 83,27% para o óleo diesel.

REFERÊNCIAS

- LEE, M., B. WANG & K. LI (2016), New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. *Journal of Membrane Science*, 503, 48-58.
- BESSA, L. P., N. M. TERRA, V. L. CARDOSO & M. H. M. REIS (2017), *Ceramics International*, 43, 16283-16291.
- BESSA, L. P., E. D. P. FERREIRA, F. D. S. MAGALHÃES, F. B. FERREIRA, V. L. CARDOSO & M. H. M. REIS (2019), Micro-structured and reinforced spinel hollow fiber membranes: Influence of sintering temperature and ceramic powder composition. *Ceramics International*, 45, 23632-23642.
- CHEN, M., R. SHANG, P. M. SBERNA, M. W. J. LUITEN-OLIEMAN, L. C. RIETVELD & S. G. J. HEIJMAN (2020), Highly permeable silicon carbide-alumina ultrafiltration membranes for oil-in-water filtration produced with low-pressure chemical vapor deposition. *Separation and Purification Technology*, 253, 117496.
- DAS, D., N. KAYAL, G. A. MARSOLA, L. A. DAMASCENO & M. D. D. M. INNOCENTINI (2020), Permeability behavior of silicon carbide-based membrane and performance study for oily wastewater treatment. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17, 893-906.
- ERAY, E., V. BOFFA, M. K. JØRGENSEN, G. MAGNACCA & V. M. CANDELARIO (2020), Enhanced Fabrication of Silicon Carbide Membranes for Wastewater Treatment: from Laboratory to Industrial Scale. *Journal of Membrane Science*, 118080.
- FRAGA, M. C., S. SANCHES, V. J. PEREIRA, J. G. CRESPO, L. YUAN, J. MARCHER, M. V. M. DE YUSO, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN & J. BENAVENTE (2017), Morphological, chemical surface and filtration characterization of a new silicon carbide membrane. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 899-905.
- JIANG, Q., J. ZHOU, Y. MIAO, S. YANG, M. ZHOU, Z. ZHONG & W. XING (2020), Lower-temperature preparation of SiC ceramic membrane using zeolite residue as sintering aid for oil-in-water separation. *Journal of Membrane Science*, 610, 118238.
- KINGSBURY, B. F. K. & K. LI (2009), A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 328, 134-140.
- LEE, M., B. WANG & K. LI (2016), New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. *Journal of Membrane Science*, 503, 48-58.
- LI, K. (2007), *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. 306.
- LI, Z., Z.-L. XU, B.-Q. HUANG, Y.-X. LI & M. WANG (2019), Three-channel stainless steel hollow fiber membrane with inner layer modified by nano-TiO₂ coating method for the separation of oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology*, 222, 75-84.
- LIU, Y., F. ZHANG, W. ZHU, D. SU, Z. SANG, X. YAN, S. LI, J. LIANG, S. X.

- DOU (2020), A multifunctional hierarchical porous SiO₂/GO membrane for high efficiency oil/water separation and dye removal. *Carbon*, 160, 88-97.
- MAGALHÃES, F., E. FERREIRA, L. BESSA, C. DIAS, A. VIEIRA & M. REIS (2020), Fabrication of kaolin hollow fibre membranes for bacteria removal. *Processing and Application of Ceramics*, 14, 303-313.
- MELGOSA, M., F. J. COLLADO-MONTERO, E. FERNÁNDEZ & V. J. MEDINA (2015), Estudio colorimétrico de los azulejos del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla (España)*. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 54, 109-118.
- NAGASAWA, H., T. OMURA, T. ASAI, M. KANEZASHI & T. TSURU (2020), Filtration of surfactant-stabilized oil-in-water emulsions with porous ceramic membranes: Effects of membrane pore size and surface charge on fouling behavior. *Journal of Membrane Science*, 610, 118210.
- NAGY, N. (2019), Contact Angle Determination on Hydrophilic and Superhydrophilic Surfaces by Using $r-\theta$ -Type Capillary Bridges. *Langmuir*, 35, 5202-5212.
- SHENG, H.-Y., Y.-W. KIM & I.-H. SONG (2019), Processing of silicon-derived silica-bonded silicon carbide membrane supports. *Ceramics International*, 45, 2161-2169.
- WEI, W., W. ZHANG, Q. JIANG, P. XU, Z. ZHONG, F. ZHANG & W. XING (2017), Preparation of non-oxide SiC membrane for gas purification by spray coating. *Journal of Membrane Science*, 540, 381-390.
- DE WIT, P., E. J. KAPPERT, T. LOHAUS, M. WESSLING, A. NIJMEIJER & N. E. BENES (2015), Highly permeable and mechanically robust silicon carbide hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 475, 480-487
- XU, M., C. XU, K. P. RAKESH, Y. CUI, J. YIN, C. CHEN, S. WANG, B. CHEN & L. ZHU (2020), Hydrophilic SiC hollow fiber membranes for low fouling separation of oil-in-water emulsions with high flux. *RSC Advances*, 10, 4832-4839.
- YUE, X., Z. LI, T. ZHANG, D. YANG & F. QIU (2019), Design and fabrication of superwetting fiber-based membranes for oil/water separation applications. *Chemical Engineering Journal*, 364, 292-309.