

PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE BAIXO CUSTO: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Edilânia Silva do Carmo¹
Leonardo Romero de Brito Silva²
Tellys Lins Almeida Barbosa³
Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁴

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de sinterização sobre as propriedades de membranas cerâmicas de baixo custo derivada a partir de matérias primas baratas. Este trabalho aborda o desenvolvimento de membranas de microfiltração de baixo custo a partir de matéria prima, como argila utilizando o método de compactação a seco uniaxial. Foi utilizado um molde de aço inoxidável onde foram prensadas com 4 toneladas, dando origem as membranas inorgânicas planas em forma de disco e sinterizadas a 650°C e 950°C. A argila Bofe foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), e Adsorção física de Nitrogênio. As membranas foram caracterizadas por MEV, DRX, Resistência Mecânica, Porosidade e Fluxo de água pura. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de sinterização sobre as propriedades de membranas de microfiltração de baixo custo derivada a partir de matérias primas baratas. Através dos resultados obtidos nas análises foi possível observar que a membrana que apresentou melhores resultados de fluxo de água e porosidade foi a membrana sinterizada a 950°C. Onde a mesma obteve maior fluxo de água pura no valor 147,00 L m⁻²h⁻¹, enquanto que a membrana cerâmica sinterizada a 650°C obteve um maior fluxo de água pura no valor de 18,00L m⁻²h⁻¹, valores esses que são justificáveis, pois a porosidade e o tamanho dos poros influenciam bastante no fluxo do permeado.

Palavras-chave: Membrana de baixo custo, Argila bofe, Membrana Cerâmica, Sinterização.

INTRODUÇÃO

Uma membrana, de maneira geral, é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. (ZHAO et al 2011). Na maioria dos casos, o módulo de membrana consiste em uma entrada (alimentação) e duas saídas. A parte do fluido que passa através da membrana é chamado o permeado, enquanto o retentado é o líquido que consiste dos elementos retidos.

¹ Doutoranda em Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, edilania.carmo@eq.ufcg.edu.br;

² Graduando em Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, leoromero1998@gmail.com;

³ Doutorado em Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, tellyslins@hotmail.com;

⁴ Professora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meiry.rodrigues@ufcg.edu.br;

Geralmente, uma membrana cerâmica tem uma assimetria estrutura composta por três camadas: A camada externa forma um suporte macroporoso e fornece uma alta resistência mecânica para a membrana fabricada. O segundo é a camada interna garantindo a separação. A camada intermediária liga as camadas internas e externas (LI, 2007).

Durante as últimas décadas, as aplicações da membrana cerâmica aumentaram devido às suas excelentes propriedades químicas, térmicas e estabilidade mecânica e maior eficiência de separação (BENITO et al., 2005; VASANTH et al 2013). No futuro próximo, a exploração de novos tipos de materiais cerâmicos e técnicas de fabricação simples poderia desempenhar um papel significativo para a preparação de membranas de baixo custo. A base de alumina membrana cerâmica para aplicação industrial é limitada devido à maior custo e temperatura de sinterização (YANG 1998). Portanto, as membranas cerâmicas de baixo custo à base de argila seriam ainda aplicáveis as indústrias. Muitos pesquisadores usaram argilas de baixo custo, como argila in natura, argila marroquina, argila tunisiana, argila sepiolita, argila argelina, dolomita e caulim (MESTRE et al 2019).

A argila esmectítica é uma das matérias-primas mais baratas da membrana, disponível no Brasil. A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade; quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SOUZA SANTOS, 1992).

Vários pesquisadores relataram o uso de argila como material de partida com outros aditivos para aplicações em membranas (NANDI et al 2011).

A elaboração de membranas cerâmicas porosas utilizando materiais de baixo custo tem atraído muito interesse. Com efeito, a escolha de matérias-primas adequadas (incluindo aditivos ou ligantes) é crítico para o desempenho da membrana. No entanto, com a crescente necessidade de recursos mais eficientes, com desempenho superior, muitos estudos foram conduzidos selecionando matérias-primas baratas adequadas para o uso pretendido e, em seguida, ajustando características e, portanto permitindo que as membranas cerâmicas sejam adaptadas para gama de aplicações industriais. Muitas tentativas foram feitas por pesquisadores para produzir membranas cerâmicas porosas a partir de materiais específicos, mas suas aplicações industriais permanecem muito limitados devido ao alto custo das matérias-primas utilizadas.

Desempenho das membranas, essencialmente a sua permeabilidade e rejeição, pode afirmar a sua utilização em muitos campos, nomeadamente bebidas e alimentos, farmacêutica,

biotecnologia, indústrias petroquímicas bem como tratamento de água e vários outros problemas ambientais.

Este trabalho faz parte de uma série que vem pesquisando a obtenção e caracterização de membranas, visando seu uso no tratamento de resíduos oleosos, têxteis e com metais pesados (SCHEIBLER et al ., 2014; BARBOSA et al., 2015; CUNHA, 2017; SOUZA CUNHA et al., 2018; BARBOSA et al., 2018; BARBOSA et al 2018; BARBOSA et al 2019; BARBOSA et al., 2019; BARBOSA et al., 2019).

Levando-se em consideração que o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas. O objetivo deste trabalho é estudar a influência da temperatura de sinterização sobre as propriedades de membranas cerâmicas de baixo custo produzidas a partir de matérias- primas baratas, tais como argila Bofe.

METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Materiais

As matérias-primas utilizadas neste trabalho são argila bofe (14,25 g) e amido de milho (0,75 g). A argila foi fornecida pela empresa Bentonisa – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista, Paraíba, Brasil. A matéria-prima foi utilizada sem purificação adicional. O amido de milho é utilizado como agente formador de poros.

Preparação das Membranas

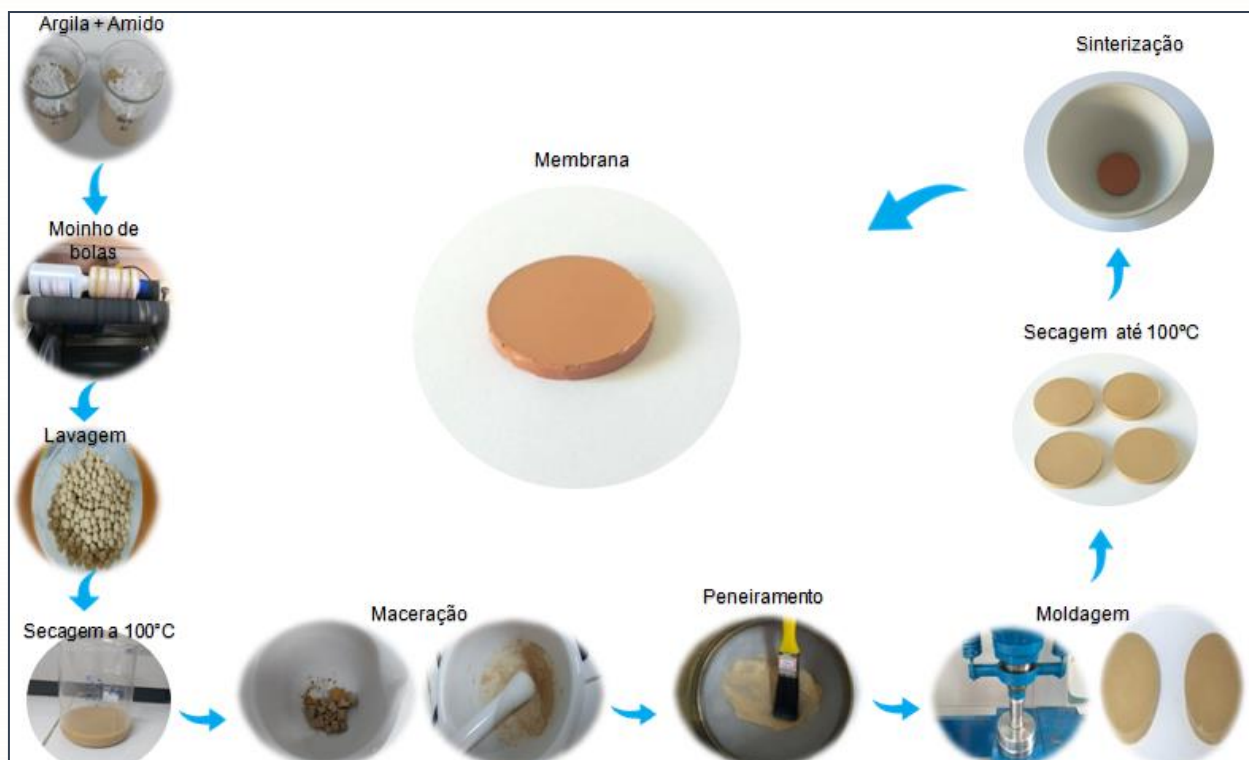
As matérias-primas foram misturadas em um moinho de bolas por 1 hora. O pó resultante foi então peneirado usando um uma peneira padrão de 150 mesh. A quantidade necessária foi então pressionada a uma pressão de 5 ton por 2 min com a ajuda de molde de aço inoxidável para produzir um disco em forma membrana. A membrana preparada (22 mm de diâmetro e 4 mm espessura) foi primeiramente seca a 100 °C por 24 h para remoção completa de umidade.

Após a secagem, as membranas foram sinterizadas: a sinterização a 650 °C foi realizada por 1 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min em um forno ; a 950 °C foi

realizada com vários patamares: (1) com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min de 25°C com patamar até 250°C, (2) em seguida o segundo patamar foi de 250°C até 750°C e o (3) terceiro patamar foi de 750°C até 950°C.

Na Fig. 1 estão apresentadas as etapas de preparação das membranas de baixo custo.

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS



Caracterização

Difração de raios-X (DRX)- Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 50°.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC) - Para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi utilizado um destilador de Kjeldahl modelo MA-036Plus. A metodologia seguida foi relatada por (CUNHA, 2013).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSx 550.

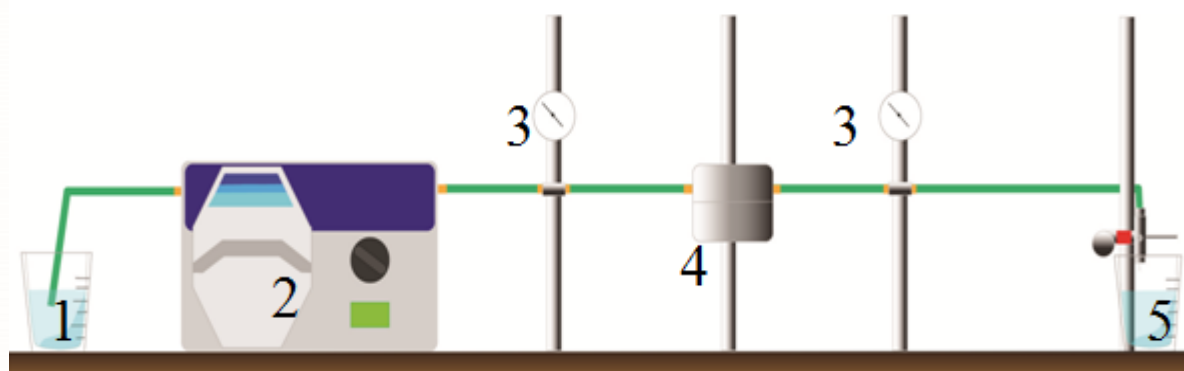
Adsorção Física de Nitrogênio- O método BET baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. Para realização da análise de Adsorção Física de Nitrogênio utilizou-se um aparelho ASAP-2020 da Micromeritics.

Resistência Mecânica - A resistência mecânica do suporte cerâmico foi de acordo com a norma técnica ASTM C158 numa máquina de teste universal (Instron 1000 KN EMIC). O teste de compressão foi utilizado para avaliar a resistência à tração do suporte cerâmico.

Porosidade-O método utilizado foi baseado no Princípio de Arquimedes. O método segue a norma ASTM C 20 (2000).

Fluxo de água-Uma configuração foi usada para experimentos de permeação com água pura como mostrado na Fig. 2. O sistema é constituído por um tanque de alimentação (Becker de 500ml) (1), uma bomba peristáltica- Cole Parmer (bomba de alimentação) (2), dois manômetros (3), um módulo de aço inoxidável (4), e reservatório para o permeado (Erlenmeyer 125 ml) (5). As condições utilizadas nos experimentos foram temperatura de 25°C e pressão de 2 bar.

FIGURA 2 – SISTEMA EXPERIMENTAL PARA TESTE DE MICROFILTRAÇÃO.



Caracterização da matéria prima (argila Bofe)

Na Tab. 1 estão apresentados os resultados obtidos das medidas de adsorção física de N₂, calculados a partir das isotermas, volume de poros e área superficial específica, para a argila bofe.

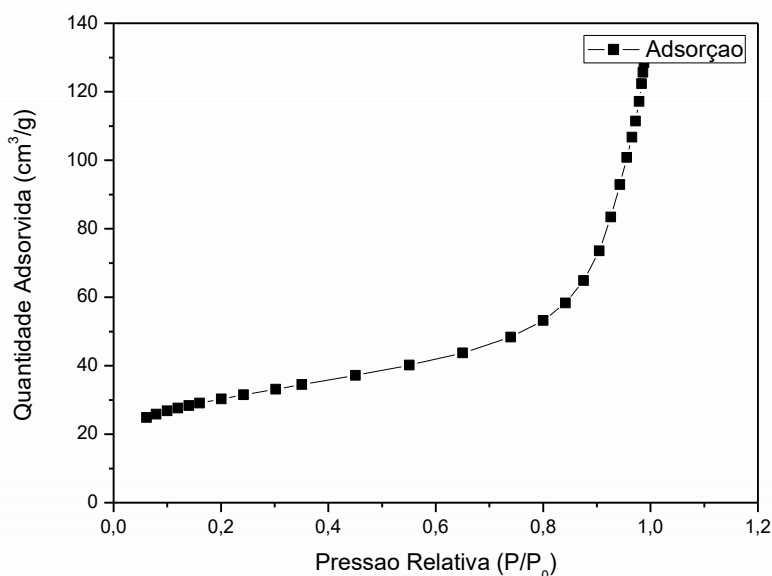
TABELA 1 – MEDIDAS DE ADSORÇÃO FÍSICA DE N₂.

Argila	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Microporos Volume (m ² .g ⁻¹)	Mesoporos Volume (m ² .g ⁻¹)
Bofe	105	0, 0120	0, 1831

Observa-se que a argila bofe natural possui um valor de área superficial específica de 105 m².g⁻¹, valor que se assemelha aos determinados por Rodrigues (2003) que encontrou para argila vermelha, 103 m².g⁻¹ e Oliveira (2012) que encontrou uma área específica para argila BSN-03 de 120 m².g⁻¹. Valores típicos de argilas esmectíticas e desejados para materiais microporosos, utilizados em processos adsortivos. A argila bofe natural, apresentou também volumes de mesoporos superiores ao volume de microporos (RODRIGUES, 2009; SILVA e FERREIRA, 2008; VIEIRA et al., 2010).

A isoterma de adsorção de N₂ da argila Bofe natural pode ser visualizada na Fig.3.

FIGURA 3 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA ARGILA BOFE.



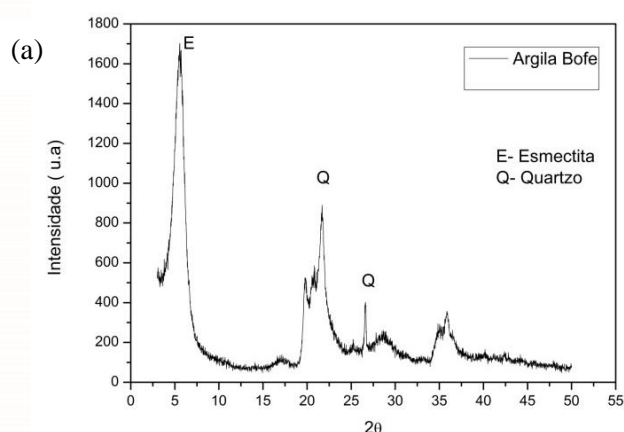
Na Fig. 3 está ilustrada a forma característica da formação de uma isoterma de adsorção, classificada como tipo II ou isoterma BET, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal (forma 'S') é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (LIMA et al., 2012).

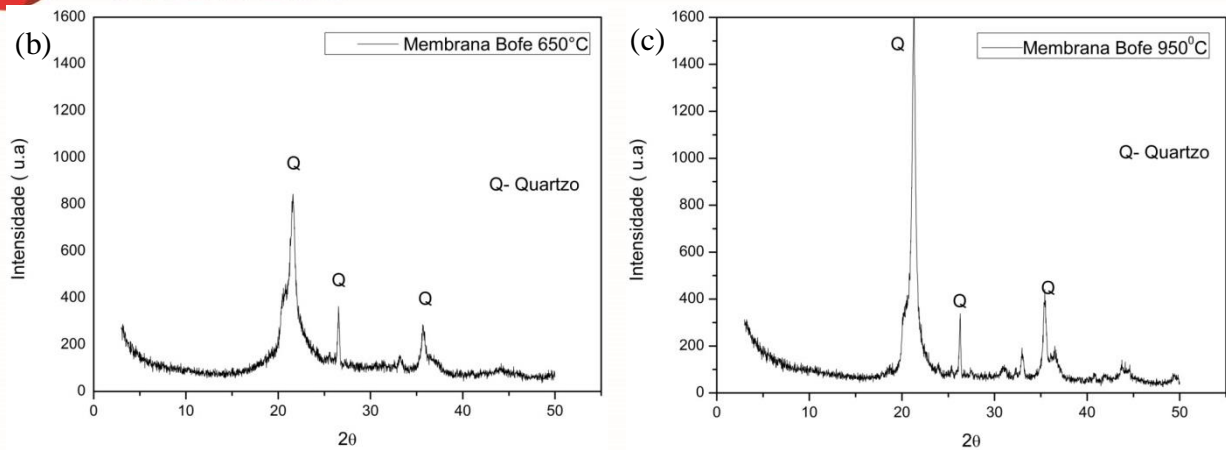
Observa-se também que na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a 0,2, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada, ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos (4-40 nm). Finalmente, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

Por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o valor de 71 meq/100g de argila. Souza Santos (1992) relata que valores de CTC de argilas esmectitas encontram-se na faixa de 3 a 150 meq/100g e Pereira (2007) afirma que esses valores altos de capacidade de troca catiônica, indicam que a argila apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas. Paiva, Morales e Valenzuela-Díaz (2008b) afirmam que valores situados entre 60 e 150 meq/100g também podem ser encontrados na literatura, sendo assim o valor da capacidade de troca catiônicas (71 meq/100g) da argila Bofe natural está de acordo com a faixa encontrada na literatura para argilas esmectitas.

Na Figura 4 estão apresentados os difratogramas da argila bofe, membranas cerâmicas sinterizadas a 650 °C e 950 °C.

FIGURA 4 – DIFRATOGRAMAS DA ARGILA E DAS MEMBRANAS CERÂMICAS SINTERIZADAS A 650 °C E 950 °C.





A identificação de fases é de grande importância antes de qualquer fabricação de membranas.

Por meio do difratograma é possível verificar que a argila bofe apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente $5,6^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de $17,5 \text{ \AA}$ equivalente à $1,75 \text{ nm}$, que é característico de uma montmorilonita hidratada. Observam-se também outros picos que são referentes a mineral não esmectítico como o quartzo que se apresenta como impureza (CHOY et al., 1997; SHEM, 2001; WANG et al., 2004; XI et al., 2010; SOUZA, MOTA e RODRIGUES, 2012).

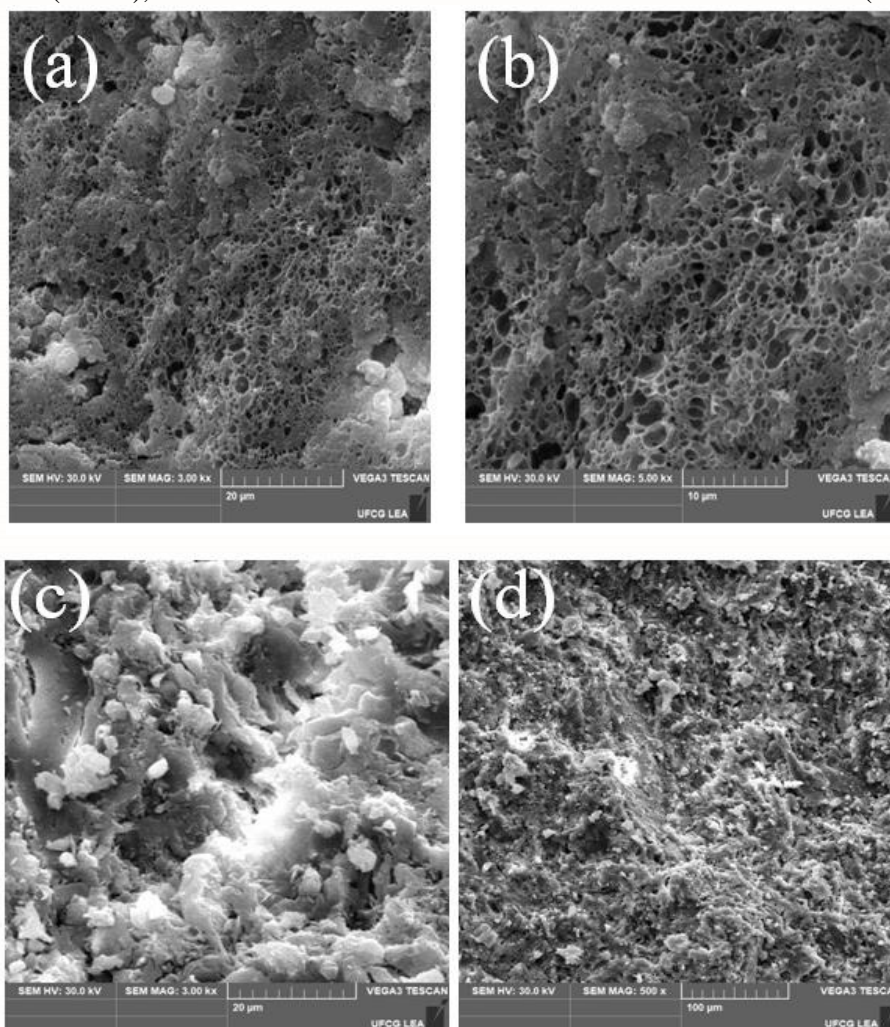
Os padrões de DRX foram realizados para investigar as fases formadas na membrana cerâmica durante a sinterização. Na Fig. 4 apresentam os padrões de DRX da membrana cerâmicas sinterizadas a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e da argila Bofe.

A estabilidade térmica é uma propriedade importante da membrana que deve ser considerada, neste sentido investigar as modificações após o tratamento térmico é crucial. Analisando os difratogramas (Fig.4), é possível verificar que após a ativação térmica ocorreram de fato modificações estruturais. Os picos referentes às argilas esmectitas foram afetados, este fato foi evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita. Este fato confirma a influência dos tratamentos térmicos (650°C e 950°C) sobre as propriedades estruturais da membrana cerâmica.

Os picos correspondentes ao quartzo não são alterados em todos os padrões de DRX, o que confirma a estabilidade térmica da fase.

Nas Fig.5a-d estão apresentadas as imagens obtidas no MEV para as membranas cerâmicas sinterizadas a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

FIGURA 5- IMAGENS OBTIDAS POR MEV DA MEMBRANA CERÂMICA SINTERIZADA A 650 °C (A E B), DA MEMBRANA CERÂMICA SINTERIZADA A 950 °C (C E D).



A Fig. 5 ilustra as imagens das membranas cerâmicas sinterizadas em duas temperaturas diferentes (650 °C e 950 °C). As duas membranas mostraram superfícies com estruturas morfológicas rugosas. Consta-se a partir das micrografias que a morfologia das membranas cerâmicas depende da temperatura de sinterização.

A membrana cerâmica sinterizada a baixa temperatura (650 °C) mostra uma estrutura altamente porosa (Fig. 5 A e B). A membrana sinterizada a 950 °C está mais consolidada (Fig. 5C e D) devido ao fato de que, para temperaturas de sinterização 950 °C as partículas se aglomeram originando uma membrana cerâmica mais densa.

Uma observação superficial do MEV indica que as membranas não possuem nenhuma fissura.

Os valores de diâmetro médio de poros, porosidade e resistência mecânica das membranas cerâmicas sinterizadas a 650 °C e 950 °C são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2 – VALORES DE POROSIDADE E RESISTÊNCIA MECÂNICA E DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS.

Temperatura (°C)	Porosidade (%)	Resistência Mecânica (Mpa)	Diâmetro médio dos poros (µm)
650	60	13,87	2,3
950	86	8,01	3,9

A partir dos valores encontrados na Tab. 2, é claramente visível que a porosidade, a resistência mecânica e o diâmetro médio dos poros se modificam com a temperatura de sinterização.

Os resultados encontrados mostram que para a membrana cerâmica sinterizada a 650°C foram obtidos os valores : 60% de porosidade e 13,87 Mpa de resistência mecânica.

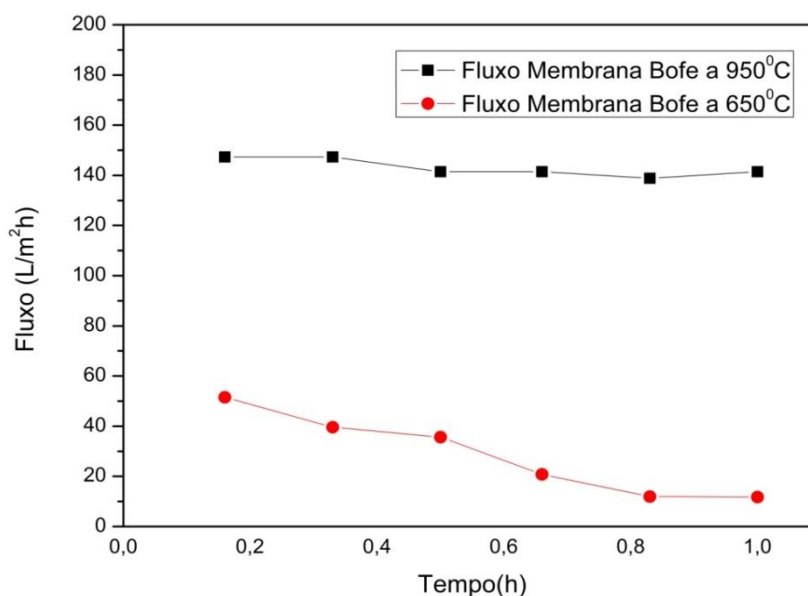
Os resultados encontrados mostram que para a membrana cerâmica sinterizada a 950°C foram obtidos os valores de 86% de porosidade e 8,01 Mpa de resistência mecânica.

Os diâmetros médios dos poros encontrados são de 2,3µm e 3,9 µm. Esses atributos da membrana a tornam adequadas para aplicações de microfiltração.

Fluxo de água das membranas cerâmicas sinterizadas a 650°C e 950°C

As medidas de fluxo de água pura para as membranas cerâmicas (sinterizadas a 650 °C e 950 °C) foram realizadas a . pressão de 2,0 bar e temperatura de 25 °C em função do tempo são mostradas na Fig. 6.

FIGURA 6 –FLUXO PERMEADO DE ÁGUA PURA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS MEMBRANAS CERÂMICAS.



Identifica-se que o fluxo de água na membrana bofe sinterizada a 950 °C manteve-se constante durante 1 hora de operação do sistema. O valor do fluxo de água pura através da membrana foi de 147,00 L m⁻²h⁻¹.

Para a membrana bofe sinterizada a 650 °C, verifica-se a redução do fluxo de água pura durante 1 hora de operação do sistema. O maior valor do fluxo de água foi de 18,00 L m⁻²h⁻¹ nos primeiros minutos de operação.

Parâmetros de microestrutura, tais como, tamanho do poro e porosidade das membranas cerâmicas tem uma grande influência no fluxo de permeado (LI et al., 2006).Evidencia-se, a partir da Fig. 6 que existe diferença nos comportamentos dos fluxos de água pura para as duas membranas cerâmicas. Este fato pode ser explicado pelas diferentes temperaturas de sinterização utilizadas (650°C e 950°C), indicando que as membranas apresentam características como porosidade, diâmetro médio de poro e tortuosidade distintos.Conforme apresentado anteriormente, os valores de porosidade e diâmetro médio dos poros encontrados para as membranas cerâmicas sinterizadas foram distintos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As membranas cerâmicas foram preparadas utilizando o método de compactação a seco uniaxial e foram sintetizadas a 650°C e 950°C. A membrana sinterizada a 950°C apresentou melhor resultado para o fluxo de água que a membrana sinterizada a 650°C, o que confirma que a temperatura de sinterização influência diretamente nas características estruturais da membrana.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem Fundação de Apoio á Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ/Pb) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (Capes) pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Y-Type Zeolite Membranes: Synthesis by Secondary by Method and Application in Treatment of Oily Effluents Mater. Sci. Forum. 958, (2019) 23. . <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.958.23>

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Contaminants Removal in Waster water Using Membrane adsorbents zeolite Y/alpha-alumina. **Materials Science Forum**. v. 912 p. 12-15, 2018.(A) <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.912.12>.

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis of zeolite membrane (NaY/alumina): Effect of precursor of ceramic support and its application in the process of oil–wate rseparation. **Separation and Purification Technology**, v. 200 p. 141-154, 2018.(B) <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.001>

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation, **Desalination and water treatment**, n. 1, p. 1-8, 2015.<http://doi.org/10.1080/19443994.2014.995719>

BARBOSA, T. L. A.; DO CARMO, E. S.; RODRIGUES, M. G. F., Desenvolvimento de membrana de baixo custo a partir de argila brasileira para tratamento de efluentes oleosos e reuso, **XXI Congresso Argentino de Catálisis, X Congresso de Catalisis del Mercosur**, Santa Fé, Argentina, 2019 (aceito) (A).

BARBOSA, T. L. A.; DO CARMO, E. S.; RODRIGUES, M. G. F., Argila organofílica como adsorvente e membrana de baixo custo para aplicação em tratamento de efluentes oleosos, **Congresso Brasileiro de catálise**, São Paulo, Brasil, 2019 (Brasil) (aceito) (B).

BEJJAOU, R.; BENHAMMOU, A.; NIBOU, L.; TANOUTI, B.; BONNET, J. P.; YAACOUBI, A.; AMMAR, A. Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan Steven site and andalusite. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 336-340, 2010.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, 2006.

BENITO, J. M., A.; RUBIO, F.; RODRIGUEZ, M. A. Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, **Journal of the European ceramic Society**. V. 25, p.1895-1903, 2005.

CHOY, J. H.; KWAK, S. Y.; HAN, Y. S.; KIM, B. W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. **Materials Letters**, v. 33, p. 143-147, 1997.

COLLE, R. D.; FORTULAN, C. A.; FONTES, S. R. Manufacture and characterization of ultra and microfiltration ceramic membranes by isostatic pressing. **Ceramics International**, V. 37, P. 1161-1168, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da**

República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 fev. 2019.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. Preparation and application of zeólita/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 420-426, 2008.

CUNHA, R. S. S. **Preparação e caracterização de membranas compósitas tubulares aplicadas a separação de emulsão óleo/água**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

ELOMARI, H.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; ALBIZANE, A.; BENNAZHA, J.; ALAMIYOUNSSI, S.; ELAMRANI, I. **Desalination and water treatment**, p. 1-9, 2015. DOI. 10.1080/19443994.2015.1110722.

GONZÁLEZ, G.; FRANCO, Z. A.; TAVARES, A. F. C.; DIBAI, A. J. V.; PORTO, J. H. S. **Emulsões e borras (parte 1): teoria da formação e quebra das emulsões**. Boletim Técnico. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, v. 31, p. 95-103, 1988.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HARABIA, A.; ZENIKHERI, F.; BOUDAIRA, B.; BOUZERARA, F.; GUECHIA, A.; FOUGHALI. A new and economic approach to fabrica teresistant porous membrane supports using kaolin and CaCO₃, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34p.1329–1340, 2014.

ISSAOUI, M.; LIMOUSY, L. Low-cost ceramic membranes: synthesis, classifications, and applications, C. R. **Chimie**, v.22, p. 175-187, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.014>

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

LI, K. Ceramic Membranes for Separation and Reaction, **John Wiley & Sons**, Inc, Chichester, 2007.

LI, W.; XING, W.; XU, N. Modeling of relation ship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes. **Desalination**, v. 192, p. 340-345, 2006.

LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de Zinco a partir de soluções aquosas usando argila Bragel. **Scientia Plena**, v.8, p.1-3, 2012.

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. 22, p. 175-187, 2019.

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 5, p. 97-107, 2011.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosam bijuice using low cost ceramic membranes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 214-223, 2011.

OLIVEIRA G. C. **Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Performance of natural sodium Clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 6, p. 171-183, 2012.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 1-8, 2007.

PUGAZHENTHI, G.; SACHAN, S.; KISHORE, N.; KUMAR, A. Separation of chromium(VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 254, n. 1-2, p. 229-239, 2005.

RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petroli industry. **Materials Science Forum**, v. 660, p. 1037-1042, 2010 (a).

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Performance of organophilic Clay as adsorbent in the oil/water separation process. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 4, p. 49-58, 2010 (b).

SCHEIBLER, J. R.; SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process. **Desalination and water treatment**, v. 52, n. 1, p. 1-7, 2014.

SCHEIBLER, J. R.; SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/Waters preparation process. **Desalination and water treatment**, v. 56, p. 3561-3567, 2014.
<http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.805.272>

SHEM, Y. H. Preparations of organo bentonite using noni on icsurfactants. **Chemosphere**, v. 44, p. 989-995, 2001.

SILVA, A. A.; MELO, K. S.; MAIA, J. B. N. Estudo do potencial de separação água/óleo de membranas cerâmicas tubulares de alumina através da análise das medidas de fluxo e turbidez. In: **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

SOUZA CUNHA, R.S.; MOTA, J.D.; MOTA, M.F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F., preparation and characterization of tubular composite membranes and their application in water flow measurements, **Materials Science Forum**, v. 912, p. 263-268., 2018.
<http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.912.263>.

VASANTH, D .; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria its solution, **Journal of Membrane Science**. V. 379 p. 154-163, 2011.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **Journal Colloid Interface Science**, v. 280, p. 27-35, 2004.

WANG, C.; JIANG, X.; ZHOU, L.; GUANGQIANG X.; CHEN ZHENG, J.; MING D.; X, I. A. J. The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v.219, p.469-477, 2013.

ZAWRAH, M. F.; KHATTAB, R. M.; GIRGIS, L.G.; SHEREEFY, E. E. E.; SAWAN, S. E. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes. **Ceramic International**, v. 40, n. 4, p. 5299-5305, 2014.

ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.

ZHAO, Q.; AN, Q. F.; JI, Y.; QIAN, J.; GAO, C. Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v.379, p.19-45, 2011).