

Membrana cerâmica de baixo custo para tratamento de efluentes oleosos

Low cost ceramic membrane for treatment of oily effluents

Membrana cerâmica de bajo costo para tratamiento de efluentes aceitosos

Recebido: 26/09/2021 | Revisado: 04/10/2021 | Aceito: 08/10/2021 | Publicado: 11/10/2021

Leonardo Romero Brito Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6232-8528>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: leoromero1998@gmail.com

Francisco Alex de Sousa Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3580-6966>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: francisco.sousa@eq.ufcg.edu.br

Tellys Lins Almeida Barbosa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3733-4333>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: tellyslins@hotmail.com

Meiry Gláucia Freire Rodrigues

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2258-4230>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: meiry.rodrigues@ufcg.edu.br

Resumo

A poluição das águas é um dos grandes desafios da sociedade. Dentre os contaminantes, a grande quantidade de atividades industriais responsáveis pela geração de efluentes oleosos destaca-se pelos seus impactos causados ao meio ambiente, afetando, por exemplo, a manutenção da vida marinha e a produtividade de solos. Entre as técnicas de tratamento, o uso de membranas cerâmicas destaca-se pela alta eficiência no tratamento de efluentes oleosos, principalmente emulsões óleo-água. Em linha com o desenvolvimento da química verde, associada com o baixo custo, este trabalho tem como objetivo preparar membranas cerâmicas com uso da argila brasgel, abundante do território paraibano. A argila foi caracterizada com uso das técnicas de Difração de raios X, Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva, Espectroscopia na região do infravermelho, Adsorção Física de Nitrogênio e Análises térmicas. A membrana foi obtida através da técnica de compactação a seco uniaxial e sinterizada a 650 °C, sendo realizados fluxo de água e fluxo permeado para obtenção do coeficiente de rejeição da membrana. Os resultados obtidos indicam que a argila brasgel apresenta todas as características correspondentes a esmectita, e a membrana de baixo custo apresentou elevada capacidade de rejeição, 100.00 %, o que a torna viável para tratamento de emulsões óleo água.

Palavras-chave: Membrana de baixo custo; Membrana cerâmica; Argila brasgel; Emulsão óleo água.

Abstract

Water pollution is one of society's greatest challenges. Several contaminants come into contact with large volumes of water, compromising its quality parameters. Among the contaminants, the large number of industrial activities responsible for the generation of oily effluents stand out for their impacts on the environment, affecting, for example, the maintenance of marine life and the productivity of soils. Among the treatment techniques, the use of ceramic membranes stands out for its high efficiency in the treatment of oily effluents, mainly oil-water emulsions. In line with the development of green chemistry, associated with low cost, this work aims to prepare ceramic membranes using brasgel clay, abundant in the state of Paraíba. The clay was characterized using the techniques of X-Ray Diffraction, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Physical Nitrogen Adsorption, Thermal Analysis. The membrane was obtained through the uniaxial dry compaction technique and sintered at 650 °C, with water flow and permeate flow being carried out to obtain the membrane rejection coefficient. The results obtained indicate that the brasgel clay has all the characteristics corresponding to smectite, and the low cost membrane had a high rejection, 100.00 %, which makes it viable for the treatment of oil-water emulsions.

Keywords: Low cost membrane; Ceramic membrane; Brasgel clay; Oil water emulsion.

Resumen

La contaminación del agua es uno de los mayores desafíos de la sociedad. Varios contaminantes entran en contacto con grandes volúmenes de agua, comprometiendo sus parámetros de calidad. Entre los contaminantes, destaca la gran cantidad de actividades industriales responsables de la generación de efluentes oleosos por sus impactos sobre el medio ambiente, afectando, por ejemplo, el mantenimiento de la vida marina y la productividad de los suelos. Entre las técnicas de tratamiento, destaca el uso de membranas cerámicas por su alta eficiencia en el tratamiento de efluentes aceitosos,

principalmente emulsões de óleo em água. Em linha com o desenvolvimento da química verde, associada ao baixo custo, este trabalho tem como objetivo a preparação de membranas cerâmicas com arcilla de brasgel, abundante no território de Paraíba. A arcilla foi caracterizada por técnicas de Difrração de Raios X (XRD), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Dispersão de Energia, Espectroscopia infravermelha, Adsorção Física de Nitrogênio, Análise Térmica. A membrana foi obtida por técnica de compactação seca uniaxial e sinterizada a 650 °C, realizando-se fluxo de água e fluxo de permeação para obter o coeficiente de rejeição da membrana. Os resultados obtidos indicam que a arcilla de brasgel possui todas as características correspondentes à smectita, e a membrana de baixo custo possui uma alta capacidade de remoção, 100,00 %, o que a torna viável para o tratamento de emulsões de óleo em água.

Palavras chave: Membrana de baixo custo; Membrana cerâmica; Brasgel arcilla; Emulsão de óleo em água.

1. Introdução

Grandes volumes de água são anualmente contaminados por resíduos. A Associação Brasileira de Normas Técnicas, através da NBR 10400/2004, classifica os resíduos sólidos com o intuito de possibilitar seu devido gerenciamento, com base no seu grau de periculosidade, identificado com a adoção de critérios referentes à sua inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Dentro do grupo dos resíduos, o óleo proveniente de atividades industriais relacionadas à petroquímica, processamento e transporte de petróleo, metalurgia, processamento de alimentos e indústria farmacêutica, comprometem a qualidade da água de diferentes maneiras, e dentre elas, com o grande volume de água residual produzido (Alzahrani & Mohammad, 2014). Com concentrações variando entre 100-1000 mg.L⁻¹, este subproduto dos processos industriais encontra-se acima dos limites impostos pelas agências reguladoras, impedindo seu imediato descarte ou possível reaproveitamento em outras atividades humanas (Chakrabarty et al., 2008).

Devido à presença de agentes surfactantes e partículas sólidas, o óleo pode ser encontrado em água em quatro diferentes formas: livre, disperso, emulsificado e dissolvido. Na sua forma livre, as gotículas apresentam diâmetro superior a 150 µm, na sua forma dispersa, o diâmetro de gotículas se encontra na faixa de 50 a 150 µm, e para valores abaixo de 50 µm, é considerado na sua forma emulsificada (Pintor et al., 2016).

Dois líquidos imiscíveis, no qual um se encontra disperso em forma de pequenas gotas estabilizadas por surfactantes, é denominado emulsão (Kilpatrick, 2012). Constituído por duas fases, a interna ou dispersa, e a externa ou contínua, as emulsões apresentam diferentes distribuições de tamanho das gotas, que é justificado pelas diferentes tensões interfaciais, natureza dos agentes emulsificantes e a presença de sólidos (Martínez-Palou et al., 2015).

O óleo presente em ambientes marinhos ocasiona uma série de complicações para os seres vivos daquele local. Impedindo a penetração de luz solar, as manchas de óleo dificultam a realização da fotossíntese, o que gera alterações na interação trófica entre os seres pertencentes daquele ecossistema (Sajna et al., 2015). Para os solos, a presença de óleo inibe a germinação das sementes e compromete a absorção de água (Suleimanov et al., 2005), o que reflete na diminuição da fertilidade do solo, além de impactar na diminuição da quantidade de nutrientes presentes nas plantas cultivadas que resistiram às condições adversas naquele local (Al-Mutairi et al., 2008).

Dentre as técnicas de tratamento convencionais destacam-se separação por gravidade, uso de materiais adsorventes de óleo (Diraki et al., 2019; Elanchezhyan; Prabhu; Meenakshi, 2018), coagulação, floculação (Adebajo et al., 2003) e separação por membranas (Yang et al., 2018; Zuo et al., 2020). Entretanto, em circunstâncias em que as gotículas de óleo apresentam tamanho inferior a 20 µm com a presença de emulsões óleo-água complexas, seus usos tornam-se ineficientes (Rubio et al., 2002).

A utilização de membranas para tratamento de efluentes oleosos, além do seu baixo consumo de energia, fácil operação e alta eficiência para separação de misturas óleo/água, em especial emulsões óleo/água, pode ser destacada. Dessa forma, os estudos nesse tema estão voltados para o desenvolvimento de materiais inovadores que apresentem resistência ao fouling e

estabilidade química e física, sendo seguros, eficazes e de baixo custo (Alzahrani & Mohammad, 2014; Padaki et al., 2015; Ebrahimi et al., 2017).

Em relação ao desenvolvimento de membranas de baixo custo, a substituição de matérias-primas convencionais por argila natural é um fator que interfere consideravelmente nos custos de preparação, pois devido sua abundância no território brasileiro e necessidade de baixas temperaturas de sinterização em comparação aos materiais convencionais, como zircônia, alumina e sílica, torna seu uso economicamente viável, possibilitando seu uso em processos em escala de laboratório e industriais, promovendo a química verde sem comprometer a qualidade da membrana produzida, pois as argilas naturais possuem um bom potencial pra uso em processos de filtração (Manni et al., 2020; Mestre et al., 2019; Vasanth, Uppaluri, & Pugazhenthii, 2011).

Argila é definida como materiais terrosos de granulação fina e são constituídos quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de determinados minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica e impurezas. Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{2+} e Fe^{3+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica (Souza-Santos, 1989; Grim, 1968; Bergaya et al., 2006).

A camada formada pelo arranjo de tetraedros e octaedros pode conter uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, denominada de camada 1:1 ou difórmica, ou pode ser formada por uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas, denominada camada 2:1 ou trifórmica. Assim, a célula unitária da camada 1:1 é formada por 6 sítios octaédricos e 4 sítios tetraédricos. A célula da camada 2:1 é formada por 6 sítios octaédricos e 8 sítios tetraédricos. Deve-se ressaltar, que a fórmula estrutural dos argilominerais é reportada em relação a metade da célula unitária, ou seja, em relação a 3 sítios octaédricos (Souza-Santos, 1989; Bergaya et al., 2006).

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV) tem publicado uma série de estudos sobre a preparação de membranas com a finalidade de tratar diversos efluentes (Scheibler et al., 2014; Barbosa et al., 2015; Barbosa et al., 2015; Silva et al., 2017; Barbosa et al., 2018; Barbosa et al., 2018; Cunha et al., 2018; Barbosa et al., 2019; Barbosa et al., 2020; Silva et al., 2020; Silva et al., 2021; Araújo et al., 2021). Este estudo é parte integrante desta linha de pesquisa. Portanto, dentro desse contexto, esse trabalho tem como objetivo preparar membrana cerâmica de baixo custo e avaliá-la no tratamento de emulsão óleo/água.

2. Metodologia

2.1 Materiais

A argila brasgel encontra-se em abundância no estado da Paraíba e foi disponibilizada pela Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande, Paraíba.

Os reagentes utilizados foram, o óleo lubrificante mineral utilizado é LJ SAE 40 Lubrax, fornecido pela Petrobras, Clorofórmio P. A. (CHCl_3) 99,9 Dinâmica e água destilada.

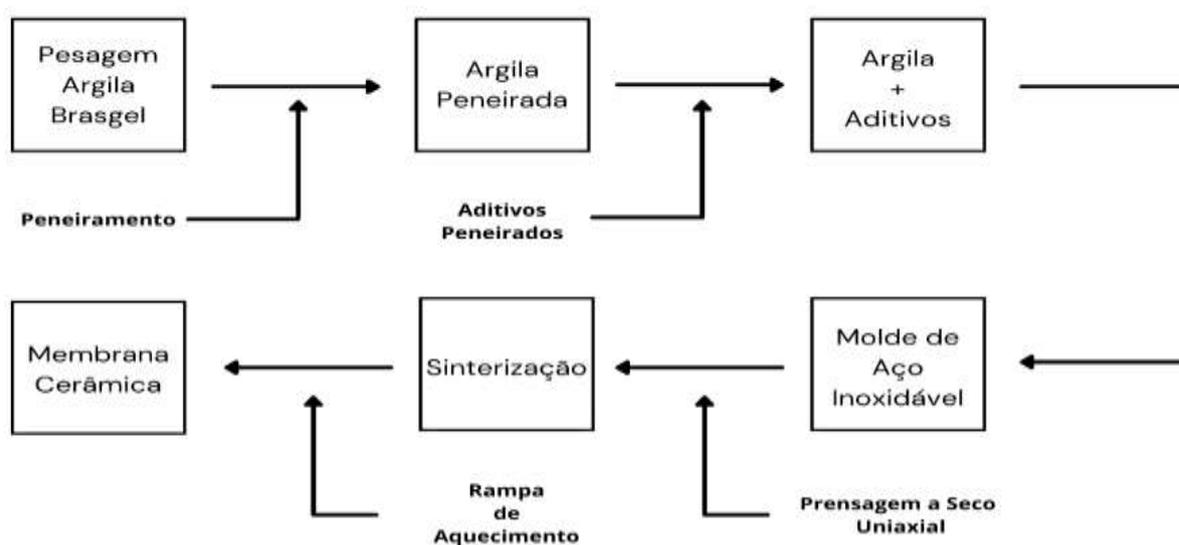
Os equipamentos utilizados foram balança analítica Marte – Al 200 C, agitador mecânico para dispersão MA 147 Marconi, Mufla Quimis Q318M, viscosímetro Brookfield DV-II Pro (rotacional), densímetro digital Anton Paar, modelo 30px, máquina de teste universal (Instron 1000 KN EMIC), bomba peristáltica Cole Parmer Masterflex L/S, Espectrofotômetro UV-1600 Pro-Analise.

2.2 Preparação da membrana cerâmica

A membrana foi obtida pelo método da compactação a seco uniaxial (Vasanth, Uppaluri, & Pugazhenth, 2011). Com uso de um molde de aço inoxidável, que possui (26,0 mm x 2,51 mm), de espessura, foi acrescentado 11 gramas de argila brasgel devidamente peneirada com uso de uma malha 200 mesh, além de 1 % em massa do aditivo igualmente peneirado, o Amido. Após 2 minutos de prensagem aplicando uma pressão de 5 toneladas com uso de uma prensa hidráulica, é obtido uma membrana cerâmica em forma de disco, que em seguida foi conduzida a mufla Quimis Q318M para realização da sinterização, última etapa do processo de obtenção da membrana cerâmica. A sinterização foi realizada em forno mufla a temperatura de 650 °C sob uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ durante 2 horas.

Todos os procedimentos são esquematizados no diagrama apresentado na Figura 1.

Figura 1. Diagrama procedimentos para obtenção da membrana cerâmica de baixo custo.



Fonte: Autores.

2.3 Caracterização

2.3.1 Difração de raios X

A Difração de raios-X foi realizada utilizando um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2 $^{\circ}$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 $^{\circ}$ a 50 $^{\circ}$.

2.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva

As análises químicas foram obtidas utilizando Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (Shimadzu modelo 720).

2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros das amostras foram obtidos usando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP IR. As amostras foram submetidas a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. Os espectros IV foram obtidos nos comprimentos de onda na faixa de 500 - 4000 cm⁻¹ a 2 cm⁻¹ resolução.

2.3.4 Adsorção Física de N₂

A análise das propriedades texturais da argila foi determinada mediante adsorção física de N₂ a -196 °C, usando o método de BET. O equipamento utilizado foi um analisador de área superficial ASAP 2020 da Micromeritics.

2.3.5 Análises térmicas

As análises térmicas foram realizadas num equipamento de Termogravimetria (TG) de marca Shimadzu, modelo TA 60H, simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA), com uso de vazão de 50 ml.min⁻¹ de N₂, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando uma razão de aquecimento de 12,5 °C.min⁻¹. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de DTA.

2.3.6 Determinação da Porosidade Aparente

A determinação da porosidade aparente foi determinada pelo método de imersão, que é baseado no princípio de Arquimedes, utilizando água como fluido, conforme ASTM C 20 (2000). A determinação foi realizada com o auxílio de uma balança analítica.

O ensaio foi realizado utilizando tréplicas para cada formulação. Após a obtenção da massa seca, imersa e úmida, dos corpos cerâmicos, foi possível calcular a porosidade aparente utilizando a Equação 1.

$$PA = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100 \quad (1)$$

Em que Mu é a massa úmida; Ms é a massa seca; Mi é a massa imersa.

2.3.7 Resistência mecânica

A resistência mecânica da membrana cerâmica de baixo custo 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 da membrana.

A partir dos resultados obtidos na caracterização torna-se possível calcular também o raio de poros da membrana. A equação utilizada é a equação de Guerout-Elford-Ferry:

$$r = \sqrt{\frac{(2,9 - 1,75\varepsilon)8\eta hQ}{\varepsilon A \Delta P t}} \quad (2)$$

$$J = \frac{Q}{At} \quad (3)$$

O que fornece a equação (4),

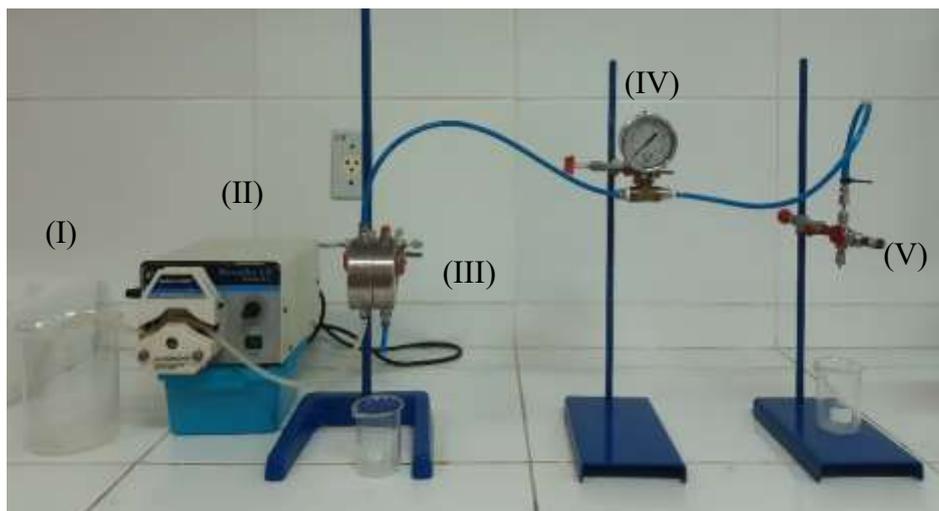
$$r = \sqrt{\frac{(2,9 - 1,75\varepsilon)8\eta h}{\varepsilon\Delta P}} \times J \quad (4)$$

Em que ε expressa a porosidade, η a viscosidade da água em condições ambiente e é dada em (Pa.s), o h é a espessura da membrana em metros, ΔP a variação de pressão no momento que foi realizado o fluxo de água pura dada em (Pa) e J indica o fluxo médio para essa pressão ($\text{m}^3/\text{s}.\text{m}^2$).

2.4 Avaliação da membrana cerâmica em testes de fluxo de água pura e no sistema de separação emulsão óleo/água

Os experimentos foram conduzidos em sistema de permeação/separação a membrana cerâmica em formato de disco (26,0 mm x 2,51 mm), operando em regime tangencial. O sistema de permeação/separação é apresentado, na Figura 2.

Figura 2. Sistema de permeação/separação utilizado para avaliação da permeabilidade e seletividade da membrana cerâmica.



Fonte: Autores.

Pode ser observado que a unidade de permeação/separação é constituída por um tanque de alimentação (béquer de vidro) (I) com capacidade de 1 L; uma bomba peristáltica (II) Cole Parmer; e um módulo de aço inoxidável para a membrana cerâmica (III), indicadores de pressão manométrica (IV), válvula reguladora (V).

A determinação dos fluxos e o coeficiente de rejeição foram obtidos através das Equação 5 e 6, respectivamente:

$$J = V / A \times \Delta t \quad (5)$$

$$\%R = \frac{(C_i - C)}{C_i} \times 100 \quad (6)$$

Em que J é o fluxo do líquido ($L.m^{-2}.h^{-1}$); V é o volume do permeado (L); A é a área da membrana (m^2) e Δt é o tempo de permeação (horas); C_i é a concentração da solução em ($mg.L^{-1}$); C é a concentração no permeado ($mg.L^{-1}$).

2.4.1 Preparação da emulsão óleo/água

Na Tabela 1 estão apresentadas as características do óleo utilizado, dentre elas a densidade e a viscosidade cinemática.

A densidade da amostra foi determinada a $29,5\text{ }^\circ\text{C}$ com um densímetro digital. Uma alíquota de 2 mL de óleo lubrificante foi adicionada ao densímetro e o resultado foi registrado. As medições de viscosidade foram realizadas com óleo lubrificante usando o viscosímetro Brookfield.

Tabela 1. Características do óleo mineral utilizado para produção da emulsão.

Característica	Método	Especificação
Aparência em 30°C	Visual	Líquido Transparente
Densidade em $29,5\text{ }^\circ\text{C}$, $g.mL^{-1}$	IS 1115-86 P: 32	0.8833
Viscosidade Cinemática em $40\text{ }^\circ\text{C}$, cSt.	IS 1115-86 P: 25	168

Fonte: Autores.

A emulsão óleo/água foi preparada utilizando um óleo lubrificante mineral da PETROBRAS que foi emulsionado em água destilada sob 17000 rpm em um agitador mecânico por 20 minutos. Este procedimento está de acordo com os autores (Barbosa et al., 2018). Para cada 250 mL de emulsão uma quantidade de 0,5 g de NaCl deve ser adicionado para garantir a estabilidade da emulsão.

Após o resfriamento da emulsão nas seguintes condições: temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 1 atm, foi realizada a análise da concentração da mesma, com utilização de um espectrofotômetro UV-1600 por meio do método do Clorofórmio (Clesceri, et al., 1999; Henderson et al., 1999).

Na Figura 3 está apresentada a foto do agitador mecânico de alta rotação utilizado e o óleo mineral lubrificante utilizado.

Figura 3. Materiais utilizados na preparação da emulsão óleo/água.



Fonte: Autores.

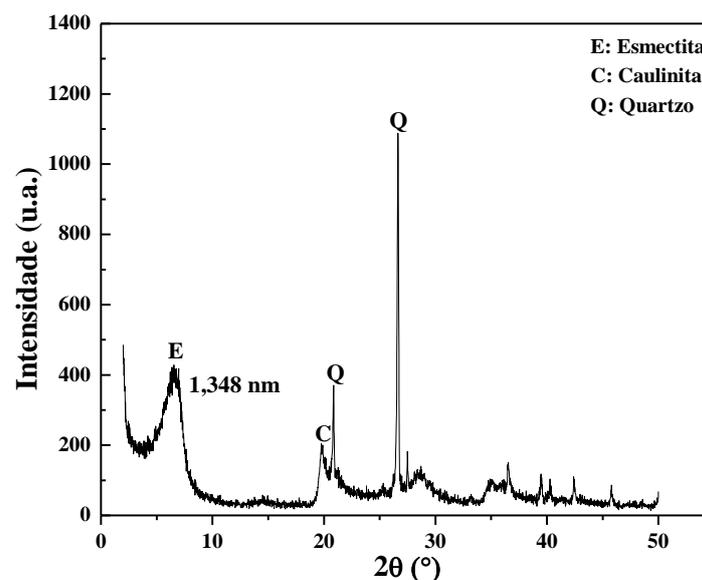
3. Resultados e Discussão

3.1 Argila brasgel

3.1.1 Difração de raios X

Com o intuito de identificar compostos cristalinos, assim como os planos de difração e correspondentes distâncias interplanares, a técnica de Difração de raios X foi utilizada. Através da interação entre a radiação eletromagnética e o material em estudo, eventuais interferências construtivas podem ocorrer, gerando picos característico de difração correspondentes para cada material. O difratograma da argila brasgel está apresentado na Figura 4.

Figura 4. Difratograma da argila brasgel.



Fonte: Autores.

De acordo com difratograma de raios X (Figura 4) é possível verificar que a argila brasgel possui o pico característico do argilomineral esmectita, com um espaçamento basal $d_{(001)}$ de 1,348 nm (Eren, 2008), além disso possui alguns picos característicos do material não-esmectítico, tais como a caulinita e o quartzo (Souza-Santos, 1989; Hajjaji et al., 2011; Cunha et al., 2019).

3.1.2 Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva

Identificar e quantificar os elementos presentes na amostra em forma de óxidos é uma caracterização muito importante no desenvolvimento de novos materiais. Através da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de raios X por energia Dispersiva (FRX-ED), a composição química da amostra é obtida por meio da energia liberada, característico de cada material, oriunda da diferença de energia existente entre dois níveis eletrônicos envolvidos. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados provenientes da técnica de FRX-ED.

Tabela 2. Composição química da argila brasgel.

Componentes	Argila Brasgel (%)
SiO ₂	56,78
Al ₂ O ₃	22,84
Fe ₂ O ₃	10,37
K ₂ O	1,04
CaO	6,13
Outros	2,84

Fonte: Autores.

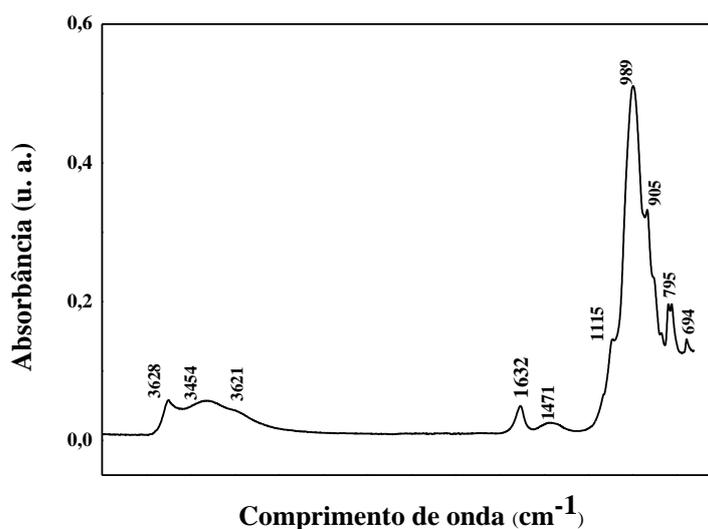
A partir dos resultados, observa-se que a argila brasgel apresentou maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se contrastado com os outros componentes, totalizando as percentagens superiores a 80 % na amostra. Identifica-se também um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). Os óxidos com teores menores de 1 %, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio e o cálcio, estão presentes na amostra como óxidos de cátions trocáveis, comprovando que a argila brasgel possui alto potencial de troca iônica (Rodrigues, 2003; Silva et al., 2019).

3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

As moléculas possuem a propriedade de absorver radiações na faixa do infravermelho. No momento em que essa radiação é absorvida é transformada em energia de vibração e rotação molecular. Esse fenômeno permite a obtenção de um espectro que se apresenta em forma de bandas. Cada espécie cristalina apresenta espectros específicos, que torna possível sua identificação.

O espectro obtido para a argila brasgel, definido na região de 4000 – 400 cm⁻¹, está apresentado na Figura 5.

Figura 5. Espectro na região do infravermelho da argila brasgel.



Fonte: Autores.

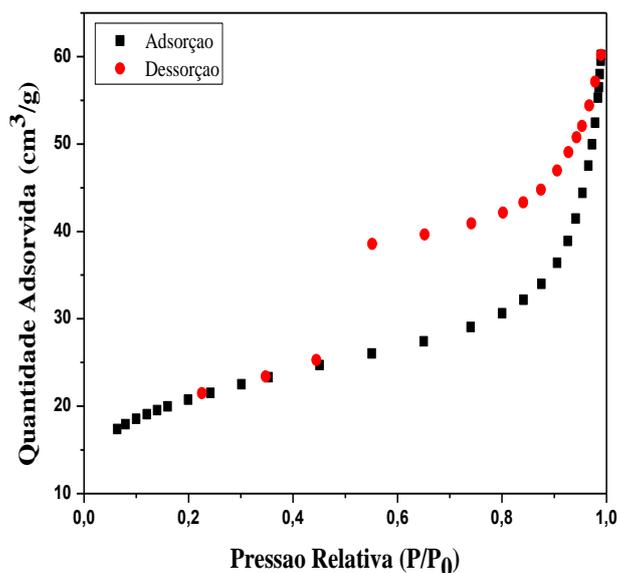
Observando o espectro na região do infravermelho da argila brasgel (Figura 5), evidencia-se a existência de bandas existentes na região de 3621-3628 cm^{-1} , são relativas às vibrações de estiramento do grupo funcional OH livre ou combinado (Al – OH) (Hair, 1967). As bandas presentes na região em torno de 1632 – 1471 cm^{-1} são atribuídos às vibrações (H-OH) e (O-H-O) presentes nas moléculas de água adsorvidas. As bandas presentes na região de 905 - 1115 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si e grupos silanois (Si-OH) presentes na estrutura dos catalisadores e as próximas as bandas abaixo da região de 905 cm^{-1} são correspondentes às características das ligações Si-O-Al (Russel & Fraser, 1994; Akçay, 2004; Silverstein et al., 2014; Pereira et al., 2005; Vilar et al., 2009).

3.1.4 Adsorção física de nitrogênio

A análise textural tem grande importância no sentido de fornecer informações complementares a outras técnicas de caracterização sobre a estrutura do material. São avaliadas, por exemplo, o diâmetro do poro, o volume de poro e a área superficial (Ruthven, 1984). A presença de poros e elevada área superficial, características de materiais adsorventes, é fundamental para ocorrência de processos adsorptivos. Dessa forma, quantificá-los é essencial para constatar a possível eficiência de um adsorvente em estudo. Neste propósito, é utilizada a técnica de Adsorção Física de Nitrogênio. Relacionando a quantidade de gás adsorvido com a área superficial do adsorvente em análise, o Método BET fornece uma série de propriedades texturais da amostra, como área superficial total, volume total de poros, volume de microporos e o volume de mesoporos por grama de argila analisada. Neste processo, é obtido as isotermas de adsorção e dessorção, formando uma monocamada de cobertura na superfície do adsorvente.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da argila brasgel são apresentadas na Figura 6.

Figura 6. Isotermas de adsorção-dessorção da argila brasgel.



Fonte: Autores.

Para baixas pressões, com P/P_0 entre 0 e 0,2, a adsorção evidencia a presença de microporos, ocorrendo na superfície externa da argila. Por outro lado, em altas pressões, P/P_0 acima de 0,95, a adsorção corresponde a existência de macroporos. Adsorção na segunda e terceira camada ocorre na presença de mesoporos, com P/P_0 entre 0,4 e 0,95 (Bergaya et al., 2006).

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados das propriedades texturais da argila brasgel e da literatura: valores da área superficial (método de BET), volume de microporos e volume de mesoporos.

Tabela 3. Propriedades texturais da argila brasgel.

Argila	Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de microporos ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Referências
Brasgel	73,00	0,0099	0,0726	Este trabalho
Verde dura (HCG)	59,00	0,0076	0,1094	Silva et al., 2019.

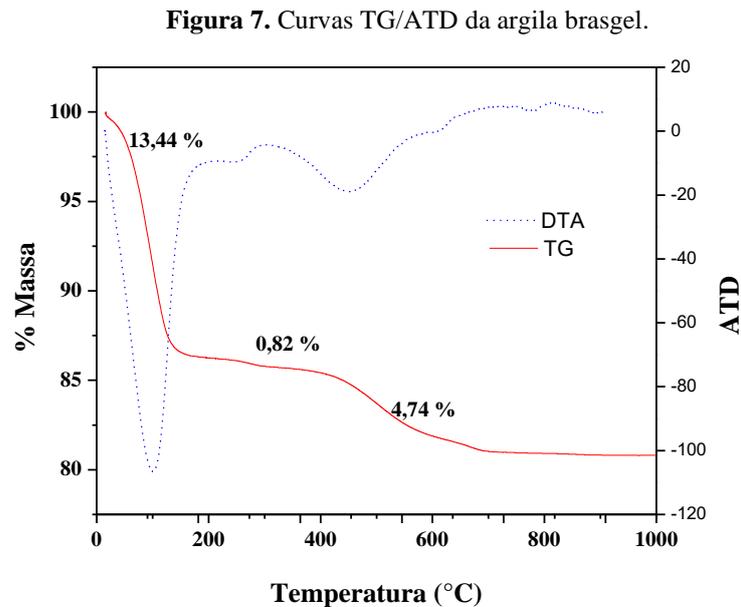
Fonte: Autores.

Os valores de área superficial específica e volume de poros obtidos estão conforme a literatura (Silva et al., 2019). Conforme consta na Tabela 3, o volume de mesoporos é maior que o de microporos, característico da argila brasgel (Bergaya et al., 2006). Ao comparar o valor da área superficial específica encontrado neste trabalho ($73,00 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) constata-se que é um valor muito próximo ao valor encontrado pelos autores ($59,00 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (Silva et al., 2019). Os autores descrevem a preparação do catalisador MoO_3 suportado em argila esmectita verde dura pelo método de impregnação de solução e sua avaliação como um catalisador heterogêneo no produção de biodiesel a partir do óleo de soja. A argila verde dura foi caracterizada por diversas técnicas, destacando a adsorção física de nitrogênio (Silva et al., 2019).

3.1.5 Análises térmicas

Para avaliar a estabilidade térmica da argila em análise foi utilizada a técnica de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG). De forma mais específica essas técnicas permitem avaliar, respectivamente, a temperatura das reações e processos que envolvem as mudanças de fase, e verificar a perda de massa em função do aumento da temperatura pelas curvas obtidas.

Na Figura 7 estão apresentadas as curvas termogravimétrica e ATD.



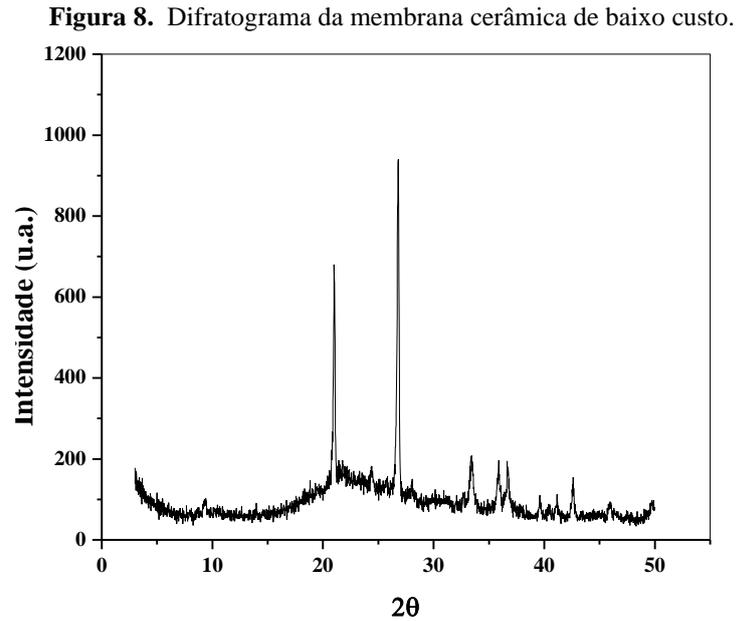
Fonte: Autores.

A Figura 7 mostra a presença de três perdas de massa para variações de temperatura que ocorreram entre 25 e 1000 °C e é caracterizada por três eventos principais. No primeiro evento, ocorreu uma perda de massa no valor de 13,44 % e é devido a eliminação de água com temperatura entre 19 °C e 150 °C, com caráter endotérmico. No segundo evento ocorreu entre 160 e 344 °C com uma perda de 0,82 %, correspondente a eliminação de matéria orgânica. No terceiro evento a perda de massa foi 4,74 % que corresponde a perda de hidroxila estrutural que ocorreu entre 350 e 710 °C.

3.2 Membrana cerâmica de baixo custo

3.2.1 Difração de Raio X

Na Figura 8 está apresentado o difratograma da membrana de baixo custo.



A partir do DRX apresentado na Figura 8 verifica-se que os picos de caulinita e quartzo se mantiveram quando comparados com o difratograma da argila in natura (Figura 4). Esses picos são referentes ao mineral não esmectítico como o quartzo que se apresenta como impureza (Wang et al., 2004; Gonzaga et al., 2007; Rodrigues et al., 2010; Xi et al., 2010; Mota et al., 2012; Mota et al., 2014). As intensidades dos picos são reduzidas devido ao processo de sinterização ao qual a membrana foi submetida (tratamento térmico a 650 °C).

Na Tabela 4 estão expressos os resultados das propriedades (porosidade, diâmetro de poros e resistência mecânica) para a membrana de baixo custo, juntamente com os resultados encontrados na literatura. Os resultados expostos demonstram a ligação existente entre a quantidade de amido adicionadas e a temperatura de sinterização (650 °C). A presença de defeitos atua como pontos de concentração de tensões (Chandradass et al., 2009), dessa forma, comprometem a resistência que a membrana cerâmica apresenta. A porosidade aparente da membrana cerâmica é diretamente proporcional a resistência à flexão. Perdas de umidade e queima do amido durante o processo de sinterização podem ocasionar em uma diminuição, retração, da membrana cerâmica. A densidade da membrana diminui conforme a formação de poros obtidos pela remoção do amido (Hsieh, 1996; Yang & Tsai, 2008; Lorente-Ayza et al., 2015; Barbosa et al., 2018).

Tabela 4. Comparação entre as propriedades da membrana cerâmica preparada neste trabalho e os resultados relatados na literatura.

Membrana	Tsint (°C)	Diâmetro de poro (µm)	Porosidade (%)	Força Mecânica (MPa)	Referência
Argila brasgel	650	0,4559	18,79	8,2	Presente trabalho
Argila betonítica	750	0,09	17,76	-	Lima, 2014
Argila bofe	650	-	60,0	13,87	Do Carmo, et al., 2020

Fonte: Autores.

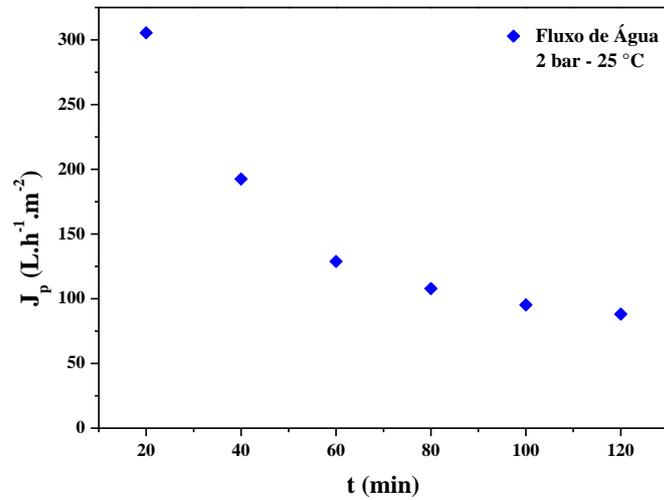
Verificando os resultados obtidos para a membrana obtida neste trabalho e comparando com valores apresentados na literatura (Lima, 2014; Do Carmo, et al., 2020) constata-se que as condições de produção das membranas (composição, método de preparação, sinterização) são fatores decisivos. É importante ressaltar que o valor da porosidade da membrana preparada neste estudo foi mais baixo e esse fator está associado a presença do amido em sua composição que atua como agente formador de poros. O valor de resistência mecânica pode estar associado a temperatura de sinterização que neste caso específico foi de 650 ° C, ou seja, baixa temperatura quando comparado com a literatura. No caso do estudo apresentado pelos autores (Do Carmo, et al., 2020) a temperatura de sinterização foi de 950 ° C e no caso do estudo mostrado pelos autores (Lima, 2014) a temperatura de sinterização foi de 750 ° C. Os resultados apresentados neste estudo podem ser evidenciados como redução de custo energéticos para a preparação da membrana de baixo custo em escala de laboratório, uma vez que menor temperatura de sinterização, significa menor consumo de energia.

3.2.2 Fluxo de água

Para avaliar o desempenho da membrana cerâmica de baixo custo foi utilizada as medidas do fluxo de água. É um fator chave nas aplicações de membranas, pois permite o tratamento de maiores quantidades de líquido a custos mais baixos (Hsieh, 1996).

As medidas de fluxo de água pura para a membrana cerâmica de baixo custo é mostrada na Figura 9.

Figura 9. Fluxo de água em função do tempo para a membrana de baixo custo. Condições operacionais: P = 2,0 bar, Temperatura = 25 °C, tempo = 120 minutos.

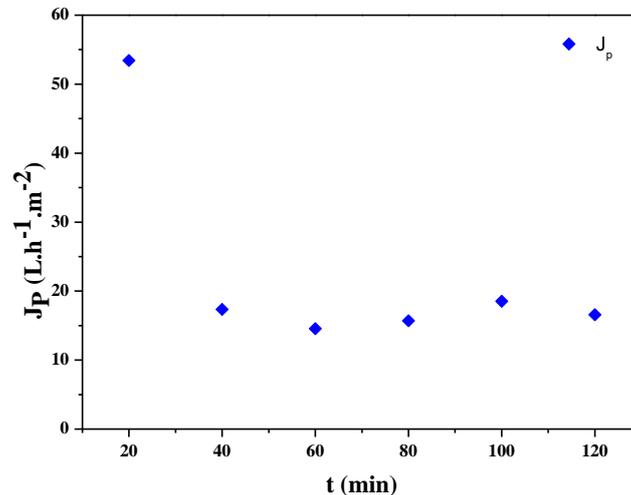


Fonte: Autores.

O fluxo de água pura decresce gradualmente ao longo dos 120 minutos de experimento. O maior valor do fluxo de água foi 305,45 L.h⁻¹.m⁻² nos 20 minutos de operação. Parâmetros de microestrutura, tais como, tamanho do poro e porosidade das membranas cerâmicas tem uma grande influência no fluxo de permeado e retenção (Li et al., 2006).

Na Figura 10 está apresentado o fluxo permeado em função do tempo para a membrana cerâmica de baixo custo.

Figura 10. Fluxo permeado e rejeição em função do tempo para a membrana de baixo custo. Condições operacionais: P = 2,0 bar, Temperatura = 25 °C, tempo = 120 minutos, Concentração inicial: 235 mg.L⁻¹.



Fonte: Autores.

Constata-se uma estabilidade da membrana cerâmica de baixo custo em função do tempo após 40 minutos de operação, apresentando um fluxo médio de 16,53 L.h⁻¹.m⁻². As propriedades físicas, tais como tamanho dos poros e sua distribuição por toda a membrana são fundamentais para o desempenho de separação (Li et al., 2012). A distribuição do tamanho de partícula é uma característica significativa do material na preparação de uma membrana assimétrica porque está associada com porosidade e tamanho de poro (De Angelis et al., 2013).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados obtidos neste trabalho utilizando a membrana cerâmica de baixo custo. Além disso, são apresentados os resultados do desempenho de outras membranas cerâmicas de microfiltração utilizadas para a separação emulsão óleo/água.

Tabela 5. Comparação dos resultados obtidos neste trabalho e relatados na literatura.

Membranas cerâmicas	Método de reparação	Parâmetros	Fluxo (L.m ⁻² .h)	Coefficiente de Rejeição (%)	Referência
NaA/ α -Al ₂ O ₃	Hidrotérmica 100 °C 4 h	Óleo sintético C _{al} imentação (mg/L): 30 C _{al} imentação (mg/L): 100 Pressão: 2.0 bar	55,26 50,00	98,00 97,00	Silva et al., 2021
ZSM-5/gamma-alumina	Pressão atmosférica, 25 °C	Óleo sintético C _f (mg/L): 600 Pressão atmosférica	264,00	91,30	Scheibler et al., 2014
Baixo custo	Compactação a seco uniaxial 25 °C	Óleo sintético C _f (mg/L): 235 Pressão: 2 bar	16,53	100,00	Este trabalho

Fonte: Autores.

Em comparação com os resultados encontrados na literatura por (Silva et al., 2021) e (Scheibler et al., 2014) os resultados da membrana de baixo custo produzida neste estudo foi superior em coeficiente de rejeição, e inferiores em fluxo. Este fato pode ser explicado por diferentes fatores, entre eles, diferentes estruturas provenientes da preparação de membranas zeolíticas e uso de pressões diferentes de operação.

As membranas zeolíticas são porosas e termicamente estáveis, e apresentam propriedades hidrofílicas ou organofílicas (Kosinov et al., 2016). As zeólitas policristalinas Linde Tipo A (LTA) são intensamente hidrofílicas e têm um poro central de aproximadamente 4,2 Å (Auerbach et al., 2003). As nanopartículas da zeólita LTA mostraram uma elevada rejeição de pequenas moléculas nas separações gasosas, assim como a zeólita do tipo ZSM-5. A zeólita ZSM-5 (do inglês, Zeolite Socony Mobil, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em angström) faz parte da família pentasil. Caracteriza-se por um alto teor de silício (Si/Al > 15). Na estrutura há um sistema com dois tipos de canais elípticos que se entrecruzam, um dos quais é retilíneo (abertura de 5,1 x 5,7 Å) e o outro sinuoso (abertura de 5,4 x 5,6 Å) (Foletto et al., 2000).

4. Conclusão

Com uso das técnicas de caracterização, DRX, FRX-ED, IV, adsorção física de N₂ e TG/ATD, foi possível constatar as características da argila brasgel utilizada como argila esmectítica.

Foi preparada a membrana de baixo custo através do método da compactação a seco uniaxial e foi evidenciado a redução da intensidade dos picos e a presença dos picos característicos esperados devido a composição do material e as suas condições de sinterização.

Portanto é possível afirmar que membrana preparada a partir do uso de matéria-prima regional e sinterizada na temperatura de 650 °C é promissora para o processo de fabricação de membranas cerâmicas de baixo-custo.

Neste estudo, foi avaliada a remoção do óleo lubrificante mineral utilizando a membrana de baixo custo, e conclui-se que a membrana apresenta a capacidade de remover o óleo lubrificante, evidenciando sua alta eficiência, com coeficiente de rejeição de 100,00 %.

O presente estudo representa o desenvolvimento de estratégias para preparar membranas de baixo custo para aplicação atual na remoção de óleo, bem como futuras limpezas e regeneração das membranas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas.

Referências

- Adebajo, M. O., Frost, R. L., Klopogge, J. T., Carmody, O., & Kokot, S. (2003). Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials*, 10(3), 159–170. <https://doi.org/10.1023/A:1027484117065>
- Akçay, M. (2004). Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.030>
- Al-Mutairi, N., Bufarsan, A., & Al-Rukaibi, F. (2008). Ecorisk evaluation and treatability potential of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels. *Chemosphere*, 74(1), 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.020>
- Alzahrani, S., & Mohammad, A. W. (2014). Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 4(C), 107–133. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.007>
- Araújo, A. B. de F. S., Carmo, E. S. do., Silva, L. R. B., Barbosa, T. L. A., & Rodrigues, M. G. F. (2021). Produção de membrana de baixo custo e sua utilização no processo de separação emulsão óleo/água. In *Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO*.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*.
- Barbosa, A. S., Barbosa, A. S., & Rodrigues, M. G. F. (2018). Contaminants removal in wastewater using membrane adsorbents zeolite Y/Alpha-Alumina. *Materials Science Forum*, 912 MSF, 12–15. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.912.12>
- Barbosa, A. S., Barbosa, A. S., & Rodrigues, M. G. F. (2019). Influence of the methodology on the formation of zeolite membranes MCM-22 for the oil/water emulsion separation. *Cerâmica*, 65(376), 531–540. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653762676>
- Barbosa, A. dos S., Barbosa, A. dos S., & Rodrigues, M. G. F. (2015). Synthesis of MCM-22 zeolite membrane on a porous alumina support. *Materials Science Forum*, 805, 272–278. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.805.272>
- Barbosa, A. dos S., Barbosa, A. dos S., Barbosa, T. L. A., & Rodrigues, M. G. F. (2018). Synthesis of zeolite membrane (NaY/alumina): Effect of precursor of ceramic support and its application in the process of oil–water separation. *Separation and Purification Technology*, 200, 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.001>
- Barbosa, A. S., Barbosa, A. S., & Rodrigues, M. G. F. (2015). Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation. *Desalination and Water Treatment*, 56(13), 3665–3672. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.995719>
- Barbosa, A. S., Barbosa, A. S., & Rodrigues, M. G. F. (2019). Y-type zeolite membranes: Synthesis by secondary by method and application in treatment of oily effluents. *Materials Science Forum*, 958 MSF, 23–28. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.958.23>
- Barbosa, T. L. A., Silva, F. M. N., Barbosa, A. S., Lima, E. G., Rodrigues, M. G. F., Federal, U., Grande, D. C., & Grande, C. (2020). Synthesis and application of a composite NaA zeolite / gamma-alumina membrane for oil-water separation process (Síntese e aplicação de uma membrana compósita zeólita NaA / gama-alumina para o processo de separação de óleo / água). *Cerâmica*, 66, 137–144.
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science*.
- Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 1, Issue C, pp. 19–86). [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, M. K. (2008). Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.007>
- Chandradass, J., Kim, K. H., Bae, D. sik, Prasad, K., Balachandar, G., Divya, S. A., & Balasubramanian, M. (2009). Starch consolidation of alumina: Fabrication and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(11), 2219–2224. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.02.001>
- Cunha, R. S. S., Mota, J. D., Silva, F. M. N., & Rodrigues, M. G. F. (2019). Synthesis, characterization and evaluation of organophilic bofe clay for use in the removal of oil effluents. *Materials Science Forum*, 958 MSF, 17–22. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.958.17>
- Cunha, R. S. S., Mota, J. D., Mota, M. F., Rodrigues, M. G. F., & Machado, F. (2018). Preparation and characterization of tubular composite membranes and their application in water flow measurements. *Materials Science Forum*, 912 MSF, 263–268. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.912.263>

- De Angelis, L., & De Cortalezzi, M. M. F. (2013). Ceramic membrane filtration of organic compounds: Effect of concentration, pH, and mixtures interactions on fouling. *Separation and Purification Technology*, 118, 762–775. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.08.016>
- Diraki, A., Mackey, H. R., McKay, G., & Abdala, A. (2019). Removal of emulsified and dissolved diesel oil from high salinity wastewater by adsorption onto graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103106. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103106>
- Do Carmo, E. S., Silva, L. R. B., Barbosa, T. L. A., & Rodrigues, M. G. F. (2020). Produção de membranas cerâmicas de baixo custo: influência da temperatura de sinterização. In *Tecnologia, investigação, sustentabilidade e os desafios do século XXI* (pp. 812–826).
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1999). *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Baltimore
- Ebrahimi, M., Kerker, S., Schmitz, O., Schmidt, A. A., & Czermak, P. (2017). Evaluation of the Fouling Potential of Ceramic Membrane Configurations Designed for the Treatment of Oilfield Produced Water. *Separation Science and Technology*. <https://dx.doi.org/10.1080/01496395.2017.1386217>
- Elanchezhiyan, S. S., Prabhu, S. M., & Meenakshi, S. (2018). Effective adsorption of oil droplets from oil-in-water emulsion using metal ions encapsulated biopolymers: Role of metal ions and their mechanism in oil removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 294–305. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.118>
- Eren, E. (2008). Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2–3), 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.035>
- Foletto, E. L., Kuhnen, N. C., & José, H. J. (2000). Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica*, 46(300), 210–213. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132000000400007>
- Gonzaga, A. C., Sousa, B. V., Santana, L. N. L., Neves, G. A., & Rodrigues, M. G. F. (2007). Study of the different methods in the preparation of Organoclays from the Bentonite with application in the petroleum Industry. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 1(1), 16–25.
- Grim, R. E. (1968). *Clay mineralogy*.
- Hair, M. (1967). *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*.
- Hajjaji, M., Kacim, S., Alami, A., El Bouadili, A., & El Mountassir, M. (2001). Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. *Applied Clay Science*, 20(1–2), 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00041-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00041-7)
- Henderson, S. B., Grigson, S. J. W., Johnson, P., & Roddie, B. D. (1999). Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. *Marine Pollution Bulletin*, 38(12), 1141–1151. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00144-7)
- Hsieh, H. (1996). *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*.
- Kilpatrick, P. K. (2012). Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions. *Energy and Fuels*, 26(7), 4017–4026. <https://doi.org/10.1021/ef3003262>
- Kosinov, N., Gascon, J., Kapteijn, F., & Hensen, E. J. M. (2016). Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 499, 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.049>
- Kozak, M., & Domka, L. (2004). Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2–3), 441–445. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.09.015>
- Li, F., Yang, Y., Fan, Y., Xing, W., & Wang, Y. (2012). Modification of ceramic membranes for pore structure tailoring: The atomic layer deposition route. *Journal of Membrane Science*, 397–398, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.01.005>
- Li, W., Xing, W., & Xu, N. (2006). Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes. *Desalination*, 192(1–3), 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.042>
- Lima, R. Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares com granito para a separação de índigo em efluente da indústria têxtil. (2014). Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Lorente-Ayza, M. M., Sánchez, E., Sanz, V., & Mestre, S. (2015). Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes. *Ceramics International*, 41(10), 13064–13073. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.092>
- Manni, A., Achiou, B., Karim, A., Harrati, A., Sadik, C., Ouammou, M., Alami Younssi, S., & El Bouari, A. (2020). New low-cost ceramic microfiltration membrane made from natural magnesite for industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103906. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103906>
- Martínez-Palou, R., Reyes, J., Cerón-Camacho, R., Ramírez-de-Santiago, M., Villanueva, D., Vallejo, A. A., & Aburto, J. (2015). Study of the formation and breaking of extra-heavy-crude-oil-in-water emulsions-A proposed strategy for transporting extra heavy crude oils. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 98, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.09.014>
- Mestre, S., Gozalbo, A., Lorente-Ayza, M. M., & Sánchez, E. (2019). Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(12), 3392–3407. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054>
- Mota, M. F., Rodrigues, M. G. F., & Machado, F. (2014). Oil-water separation process with organoclays: A comparative analysis. *Applied Clay Science*, 99, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.039>

- Mota, M. F., Machado, F., & Rodrigues, M. G. F. (2012). Influence of exchanged surfactant on the structure and adsorption properties of Brazilian green mud clay. *Materials Science Forum*, 727–728, 1473–1478. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1473>
- Oliveira, R. C. G. (1995). 120 p. Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.
- Padaki, M., Surya Murali, R., Abdullah, M. S., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M. A., Hilal, N., & Ismail, A. F. (2015). Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination*, 357, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023>
- Pereira, K. R. O., Hanna, R. A., Ramos Vianna, M. M. G., Pinto, C. A., Rodrigues, M. G. F., & Valenzuela-Díaz, F. R. (2005). Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. *Materials Research*, 8(1), 77–80. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392005000100014>
- Pintor, A. M. A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M., S., & Boaventura, R. A. R. (2016). Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 297, 229–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>
- Rodrigues, M. G. F. (2003). Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica*, 49(311), 146–150. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132003000300007>
- Rodrigues, S. C. G., Queiroz, M. B., Pereira, K. R. O., Rodrigues, M. G. F., & Valenzuela-Díaz, F. R. (2010). Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petrol industry. *Materials Science Forum*, 660–661, 1037–1042. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.1037>
- Rubio, J., Souza, M. L., & Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15, 139–155.
- Russel, J., & Fraser, A. (1994). Infrared methods. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, 11–67.
- Ruthven, D. (1984). *Principles of adsorption & adsorption processes*.
- Sajna, K. V., Sukumaran, R. K., Gottumukkala, L. D., & Pandey, A. (2015). Crude oil biodegradation aided by biosurfactants from *Pseudozyma* sp. NII 08165 or its culture broth. *Bioresource Technology*, 191, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.126>
- Scheibler, J. R., Santos, E. R. F., Barbosa, A. S., & Rodrigues, M. G. F. (2015). Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process. *Desalination and Water Treatment*, 56(13), 3561–3567. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.986536>
- Silva, F. M. do N., Lima, E. G., de Almeida Barbosa, T. L., & Rodrigues, M. G. F. (2019). Characterization and application of catalysts hard green clay and moo3/hard green clay in transesterification reaction of soybean oil. *Materials Science Forum*, 958 MSF, 29–34. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.958.29>
- Silva, L. R. B., Barbosa, T. L. A., & Rodrigues, M. G. F. (2021). Membrana zeolítica NaA: Preparação e aplicação para tratamento de emulsão óleo/água. In *Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO*.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*.
- Souza-Santos, P. (1989). *Ciência e Tecnologia de Argilas*.
- Suleimanov, R. R., Gabbasova, I. M., & Sitdikov, R. N. (2005). Changes in the properties of oily gray forest soil during biological reclamation. *Izvestiia Akademii Nauk. Seriya Biologicheskaya / Rossiiskaya Akademiia Nauk*, 32(1), 109–115.
- Vasanth, D., Uppaluri, R., & Pugazhenthí, G. (2011). Influence of sintering temperature on the properties of porous ceramic support prepared by uniaxial dry compaction method using low-cost raw materials for membrane applications. *Separation Science and Technology*, 46(8), 1241–1249. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.556097>
- Vilar, W. C. T., Brito, A. L. F., Laborde, H. M., Laborde, M., Rodrigues, M. G. F., & Ferreira, H. S. (2009). Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3(Rev. Eletrônica Mater. e Process.), 39–47. <http://dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewArticle/117>
- Wang, C. C., Juang, L. C., Lee, C. K., Hsu, T. C., Lee, J. F., & Chao, H. P. (2004). Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.009>
- Wang, C., Jiang, X., Zhou, L., Xia, G., Chen, Z., Duan, M., & Jiang, X. (2013). 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*, 219, 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.028>
- Xi, Y., Mallavarapu, M., & Naidu, R. (2010). Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, 48(1–2), 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.047>
- Yang, G. C. C., & Tsai, C. M. (2008). Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates. *Desalination*, 233(1–3), 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.035>
- Yang, Y., Raza, A., Banat, F., & Wang, K. (2018). The separation of oil in water (O/W) emulsions using polyether sulfone & nitrocellulose microfiltration membranes. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.07.007>
- Zuo, J. H., Gu, Y. H., Wei, C., Yan, X., Chen, Y., & Lang, W. Z. (2020). Janus polyvinylidene fluoride membranes fabricated with thermally induced phase separation and spray-coating technique for the separations of both W/O and O/W emulsions. *Journal of Membrane Science*, 595, 117475. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117475>