

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Juliano Missau

**FILTRAÇÃO DE CERAS APLICANDO DIFERENTES TRATAMENTOS
FÍSICOS NA SUPERFÍCIE DE MEIOS FILTRANTES**

Santa Maria, RS
2017

Juliano Missau

**FILTRAÇÃO DE CERAS APLICANDO DIFERENTES TRATAMENTOS FÍSICOS
NA SUPERFÍCIE DE MEIOS FILTRANTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme L. Dotto

Santa Maria, RS
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Missau, Juliano
FILTRAÇÃO DE CERAS APLICANDO DIFERENTES TRATAMENTOS
FÍSICOS NA SUPERFÍCIE DE MEIOS FILTRANTES / Juliano
Missau.- 2017.
80 p.; 30 cm

Orientador: Eduardo Hiromitsu Tanabe
Coorientador: Guilherme Luiz Dotto
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2017

1. Cera bruta 2. Recobrimento de meio filtrante 3.
Filtração 4. Forcespinning 5. Nanofibras I. Tanabe,
Eduardo Hiromitsu II. Dotto, Guilherme Luiz III. Título.

Juliano Missau

**FILTRAÇÃO DE CERAS APLICANDO DIFERENTES TRATAMENTOS FÍSICOS
NA SUPERFÍCIE DE MEIOS FILTRANTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovada em 20 de julho de 2017.

Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Coorientador)

Evandro Stoffels Mallmann, Dr. (UFSM)


Mônica Lopes Aguiar, Dr. (UFSCar)

Santa Maria, RS
2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai Edson Missau, à minha mãe Mirian Missau, ao meu irmão Edson Missau Júnior e à minha irmã Caroline Missau por juntos formarem a melhor família que eu poderia ter pedido a Deus.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tornar tudo possível.

A minha família, meus pais Edson e Mirian, por serem a minha base para tudo, meu porto seguro. Aos meus irmãos Júnior e Caroline, por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos, independentemente da situação.

Aos meus amigos desde o tempo de infância, Christian, Dimitri, Giovan, Igor, Leonardo, Marcel, Marcus e Mateus, por formarem a minha segunda família e serem grandes pessoas com quem posso contar sempre.

Aos colegas de mestrado pelo ótimo convívio, risadas, momentos de descontração e de ajuda nos obstáculos da vida acadêmica.

Aos meus orientadores, Professores Eduardo Tanabe e Guilherme Dotto, por serem grandes pessoas, amigos e líderes. O apoio e incentivo de vocês fizeram muita diferença durante toda essa caminhada.

Aos colaboradores, Professores Daniel Bertuol e Luciano Ceron, por compartilharem seus conhecimentos e pela ajuda e ideias durante o mestrado.

Agradeço a Química, Mariana Bassaco, por toda ajuda durante a realização deste trabalho. Ao colega, Daliomar Júnior, pela força e ajuda nas análises deste estudo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

*“Não ganhe o mundo e perca
sua alma; sabedoria é melhor
que prata e ouro. ”*

(Bob Marley)

RESUMO

FILTRAÇÃO DE CERAS APLICANDO DIFERENTES TRATAMENTOS FÍSICOS NA SUPERFÍCIE DE MEIOS FILTRANTES

AUTOR: Juliano Missau
ORIENTADOR: Eduardo H. Tanabe

A presença de substâncias inorgânicas na composição da cera bruta diminui seu valor comercial, necessitando de purificação do produto. Um novo tratamento físico na superfície do meio filtrante foi desenvolvido aplicando as nanofibras de Nylon-6 no filtro de fibras de para aramida sem tratamento. O equipamento de Forcespinning foi empregado na produção das nanofibras utilizando a técnica centrífuga. O desempenho do meio filtrante recoberto com nanofibras foi comparado com outros tipos de tratamento em superfície de meios filtrantes (filtros de fibras de para aramida) de mesma composição, um sem tratamento físico e outro chamuscado. Um planejamento experimental foi realizado para encontrar as condições ótimas de temperatura e pressão de operação (170 °C e 2,5 bar, respectivamente). O volume de filtrado, a resistência específica da torta de filtração e a resistência do meio filtrante foram determinados mantendo o tempo de filtração, a temperatura e a pressão constantes em 1 h, 170 °C e 2,5 bar, respectivamente. O meio filtrante recoberto com nanofibras apresentou o melhor resultado entre as superfícies estudadas, proporcionando um maior volume de filtrado de cera e uma maior retenção de inorgânicos, com valores de $5.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ e 99,6%, respectivamente.

Palavras-chave: Cera bruta. Recobrimento de meio filtrante. Filtração. Forcespinning. Nanofibras. Tratamento físico em superfícies.

ABSTRACT

WAX FILTRATION APPLYING DIFFERENT PHYSICAL TREATMENTS ON THE SURFACE OF FILTER MEDIA

AUTHOR: Juliano Missau
ADVISOR: Eduardo H. Tanabe

The presence of inorganic substances in the composition of crude wax decreases its commercial value, requiring purification of the product. A new physical treatment on the surface of the filter media was carried out by applying the Nylon-6 nanofibers in the untreated para aramid filter. Forcespinning equipment was used in the production of nanofibers using the centrifuge technique. The performance of the nanofiber-covered filter was compared with the results obtained for other types of surface treatment of filter media of the same composition (nonwoven para aramid fiber fabric), one without physical treatment, and another treated using singeing. An experimental design was carried out to find the optimum operating temperature and pressure (170 °C and 2.5 bar, respectively). The filtrate volume, specific resistance of the filter cake, and filter medium resistance were determined keeping the filtration time, temperature, and pressure constant at 1 h, 170 °C, and 2.5 bar, respectively. The nanofiber-covered filter showed the best performance among the studied surfaces, providing a higher wax filtrate volume and greater retention of inorganics, with values of $5.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ and 99.6%, respectively.

Keywords: Crude wax. Filter media coating. Filtration. Forcespinning. Nanofibers. Physical surface treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos de reciclagem de plásticos.	19
Figura 2 – Mecanismos de filtração (a) filtro torta; (b) filtro clarificador; (c) filtro de fluxo cruzado.....	23
Figura 3 – Corte transversal de um filtro torta, onde L é espessura da torta (m).	25
Figura 4 - Determinação das constantes de filtração a pressão constante.	27
Figura 5 – Membrana de nanofibras.....	30
Figura 6 – (A) Configuração básica electrospinning, (B) imagem MEV de nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) produzidas por electrospinning.	32
Figura 7 – Equipamento de Forcespinning.....	33
Figura 8 – Configuração do Forcespinning com a conexão do VCS.	35
Figura 9 – Equipamento de filtração desenvolvido para filtrar ceras.....	36
Figura 10 - Imagem da cera bruta (A) antes e (B) após o processo de filtração com meio filtrante recoberto com nanofibras de Nylon-6.	40
Figura 11 - Análise FTIR da amostra de cera bruta, caracterizando-a como alceno normal (parafina).	41
Figura 12 - Curva TGA das nanofibras de Nylon-6.	43
Figura 13 - – Imagens do MEV dos meios filtrantes sem tratamento (A), chamuscado (B) e recoberto (C) com uma magnitude de 100 vezes. As imagens (D), (E) e (F) são dos meios filtrantes sem tratamento, chamuscado e recoberto, respectivamente, com uma magnitude de 1000 vezes.	44
Figura 14 - Superfície de resposta em função da pressão e temperatura para o volume de cera filtrado.	48
Figura 15 - Gráficos dos ensaios de filtração operados com filtro sem tratamento, chamuscado e recoberto com nanofibras.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de polímeros.....	18
Tabela 2 - Ramos da indústria em que as ceras são utilizadas.	22
Tabela 3 - Equações usadas para filtração a pressão constante.	25
Tabela 4 – Nomenclatura e unidades dos parâmetros usados no equacionamento para filtração a pressão constante.	26
Tabela 5 – Tipos de materiais e formatos de meios filtrantes.	28
Tabela 6 – Comparação da taxa de produção, a escolha do material, segurança e custo para os diferentes métodos de produção de nanofibras.....	33
Tabela 7 – Condições experimentais, reais e codificadas, para os parâmetros de temperatura e pressão de acordo com delineamento composto central rotacional.....	37
Tabela 8 - Dados operacionais, geométricos e de propriedade constantes do teste de filtração líquida em escala laboratorial.	39
Tabela 9 - Quantidade de sólidos retidos na cera bruta após teste de inorgânicos.....	39
Tabela 10 - Média das impurezas presentes na cera filtrada e a porcentagem de remoção para cada tratamento físico de meio filtrante.	40
Tabela 11 - Variação da viscosidade da cera bruta em função do aumento da temperatura. ...	42
Tabela 12 - Análise da densidade da cera bruta.	42
Tabela 13 - Composição química da perlita.	43
Tabela 14 – Características principais dos meios filtrantes.....	45
Tabela 15 – Resultados do planejamento experimental para o volume de cera filtrada.	46
Tabela 16 - Coeficientes de regressão para o volume filtrado de cera.	47
Tabela 17 - ANOVA do volume filtrado de cera com 90% do nível de confiança.	47
Tabela 18 – Valores médios das variáveis obtidas pelos experimentos de filtração.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria de Plástico.
CIP – Clean - in - place.
DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional.
FRX – Fluorescência de Raio X
FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Infravermelho por Transformada de Fourier).
MEV – Microscopia eletrônica de varredura.
NBR – Norma Brasileira Regulamentadora.
PAN – Poliacrilonitrilo.
PE – Polietileno.
PEAD – Polietileno de Alta Densidade.
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade.
PET – Politereftalato de Etileno.
PP – Polipropileno.
PS – Poliestireno.
PVB – Polivinil Butiral.
PVC – Policloreto de Vinila.
TGA – Termogravimétrica.
UF – Ultrafiltração.
VCS – Vaccum Collection System (Sistema de Coleta de Vácuo).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	MATERIAIS POLIMÉRICOS	17
3.2	RECICLAGEM DE PLÁSTICOS	19
3.3	PIRÓLISE E OBTENÇÃO DE CERA	20
3.4	APLICAÇÕES DA CERA	21
3.5	PURIFICAÇÃO DA CERA – FILTRAÇÃO	22
3.5.1	Filtração a pressão constante	24
3.5.2	Equacionamento	24
3.6	MEIOS FILTRANTES	27
3.7	TRATAMENTO FÍSICO EM SUPERFÍCIES DE MEIOS FILTRANTES	28
3.8	NANOFILTRAÇÃO – NANOFIBRAS	29
3.9	PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS	30
3.9.1	Electrospinning	31
3.9.2	Forcespinning	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	MATERIAIS	34
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	34
4.3	PROCEDIMENTOS	35
4.3.1	Preparação das nanofibras de Nylon-6 e recobrimento do meio filtrante ..	35
4.3.2	Ensaio de filtração	36
4.3.3	Planejamento experimental	37
4.3.4	Aplicação dos meios filtrantes com diferentes tratamentos físicos	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	39
5.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA	46
5.3	EXPERIMENTOS DE FILTRAÇÃO	49
6	CONCLUSÃO	52
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
8	REFERÊNCIAS	54
9	ANEXO – ARTIGO	60

1 INTRODUÇÃO

Os plásticos são duráveis, leves e versáteis, possibilitando seu uso em diversas aplicações (BREMS et al., 2013). Um importante grupo de plásticos, e de grande produção, são as poliolefinas. As vantagens deste grupo incluem características que são inodoras, não tóxicas e oferecem boa resistência química. O mercado mundial de polipropileno (PP) atingirá 62,4 milhões de toneladas até 2020 (MAREK et al., 2015). Essa elevada demanda por plásticos resulta na geração de grandes quantidades de resíduos sólidos de plástico. Estes resíduos devem ser reciclados por razões econômicas e ambientais (OYAKE-OMBIS, VAN VLIET e MOL, 2015; AZNAR et al., 2006). Existem quatro principais tipos de processos de reciclagem: reciclagem primária (reciclagem na planta), reciclagem secundária (reciclagem mecânica), reciclagem terciária (reciclagem química) e reciclagem quaternária (recuperação de energia) (WONG et al., 2015). A reciclagem química envolve o uso de técnicas que incluem pirólise, fissuração, entre outras (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009).

A pirólise é uma etapa de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio, sendo também considerada como uma tecnologia verde (ABNISA e WAN DAUD, 2014). O processo de pirólise é uma opção promissora para a conversão de polímeros em três produtos principais: cera, óleo e gás (LOPEZ et al., 2017). Estes produtos são de valor para as indústrias cosmética, petroquímica e outras (ANUAR SHARUDDIN et al., 2016; ALMEIDA e MARQUES, 2015; SINGHABHANDHU e TEZUKA, 2010). No caso da cera, existem outras maneiras de obtenção deste produto, uma delas ocorre pelo processo de produção de polietileno de alta densidade, através da polimerização por adição de etileno em reatores (FISCH e CARDOSO, 2016). A cera sintética é um material muito importante, pois pode ser utilizada em aplicações tão diversas como marcadores dietéticos em animais de fazenda (BACHMANN et al., 2017), modificadores da base de betume (MERUSI, FILIPPI e POLACCO, 2017; IWANŃSKI, MRUGALA e CHOMICZ-KOWALSKA, 2017), indicadores de temperatura para conexões elétricas em redes de distribuição de energia (AKISHINO et al., 2016), entre outras. No entanto, antes de serem utilizadas, é necessário a purificação das ceras obtidas a partir de processos de pirólise e de polimerização por adição de etileno em reatores.

A purificação da cera consiste na remoção de substâncias inorgânicas que podem estar incorporadas na mesma, bem como na sua despigmentação (WILEY, 2011). A técnica de purificação de cera bruta utilizada neste trabalho foi a filtração "dead end" sob pressão constante. Nesta operação, o fluxo de alimentação é forçado perpendicularmente através de um meio filtrante, que retém as impurezas presentes na cera produzindo uma torta de filtração. O

produto final é um filtrado esbranquiçado (MUNIR, 2006). O meio filtrante utilizado é um tecido não-trançado de fibras de para aramida (Kevlar). A composição do filtro foi selecionada devido à sua boa resistência mecânica e térmica (LI et al., 2014; JACKSON e SAMANTA; 2015).

Diferentes tipos de tratamentos físicos foram desenvolvidos na literatura com o objetivo de aumentar o desempenho de materiais na filtração, incluindo revestimento de titânio em fibra de carvão de silício (LUO et al., 2017), recobrimentos de nitreto de boro em fibras de carboneto de silício (YUAN et al., 2016) e modificação superficial de fibras de aramida com revestimento híbrido (CHEN et al., 2014). Outros tratamentos físicos que foram aplicados aos meios filtrantes para aumentar a capacidade de filtração incluem a chamuscagem, a calandragem, o revestimento de membrana e a laminação (SINHA-RAY et al., 2015). No entanto, não houveram estudos sobre a purificação de ceras brutas envolvendo filtração "dead end" e o uso de meios filtrantes submetidos a diferentes tipos de tratamentos físicos. O presente trabalho descreve o recobrimento do meio filtrante com nanofibras produzidas pelo método Forc spinning® (SARKAR et al., 2010). Este equipamento foi usado anteriormente para produzir as seguintes nanofibras: poliacrilonitrilo (PAN) (WENG, XU e LOZANO, 2014), polivinil butiral (PVB) (WENG et al., 2015), Nylon-6 (WENG, XU e LOZANO, 2015) e quitosana/poliamida (DOTTO et al., 2017). As nanofibras de Nylon-6 foram utilizadas para revestir o meio filtrante, devido à sua elevada resistência térmica (WENG, XU e LOZANO, 2015).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo tratamento físico envolvendo o recobrimento do filtro com nanofibras. Os meios filtrantes não-trançados de fibras de para aramida, porém com diferentes tratamentos físicos (sem tratamento, chamuscado e recoberto com nanofibras) foram avaliados na purificação da cera bruta. Na primeira etapa, os parâmetros ótimos para o processo de filtração foram determinados usando um planejamento experimental, conhecido por delineamento composto central rotacional (DCCR). Posteriormente, as nanofibras de Nylon-6, produzidas pelo método Forc spinning®, foram utilizadas para recobrir o meio filtrante. Finalmente, para cada tipo de tratamento de superfície, foram avaliados os seguintes parâmetros de filtração: volume total de filtrado, resistência específica da torta de filtração e resistência do meio filtrante.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo principal desenvolver um tratamento físico na superfície de meios filtrantes, baseado no recobrimento com nanofibras e avaliar sua aplicação na purificação de ceras.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com a finalidade de atender ao objetivo geral deste trabalho, faz-se necessário o cumprimento dos seguintes objetivos específicos.

- Obter e caracterizar a cera bruta;
- Selecionar e caracterizar os meios filtrantes;
- Otimizar estatisticamente as condições operacionais de filtração/purificação de cera;
- Produzir e caracterizar as nanofibras;
- Aplicar e avaliar os meios filtrantes com diferentes tratamentos físicos para purificar a cera bruta.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordada uma visão geral em relação aos resíduos sólidos plásticos gerados pelo consumo de materiais plásticos. Além disso, serão descritos os processos de reciclagem desses materiais, bem como os produtos obtidos por tais processos. Posteriormente, serão mostradas as formas de aumentar a capacidade de filtração, através da aplicação do tratamento físico na superfície de meios filtrantes.

3.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os polímeros são denominados macromoléculas cuja caracterização leva em conta o seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Os mesmos possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros (MANO e MENDES, 1999).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com vários critérios, conforme Tabela 1 (MANO e MENDES, 1999).

Tabela 1 - Classificação de polímeros.

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	Natural ou Sintético.
Número de monômeros	Homopolímero ou Copolímero
Método de preparação do polímero	Polímero de adição, Polímero de condensação ou Modificação de outro polímero.
Estrutura química da cadeia polimérica	Poli-hidrocarboneto, Poliamida, Poliéster, etc.
Encadeamento da cadeia polimérica	Sequência cabeça-cauda, Sequência cabeça-cabeça, Sequência cauda-cauda
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	Sequência cis, Sequência trans
Taticidade da cadeia polimérica	Isotático, Sindiotático, Atático
Solubilidade do polímero	Termoplástico, Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	Borracha ou elastômero, Plástico, Fibra

Fonte: Adaptado de MANO e MENDES (1999).

As principais classes de classificação dos polímeros são: termoplásticos, termorrígidos e elastômeros (MANRICH, FRATTINI e ROSALINI, 1997). Dentre os polímeros termoplásticos, os mais utilizados são: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), politereftalato de etileno (PET) e poliestireno (PS) (ABIPLAST, 2015).

O plástico é um material relativamente barato, durável e versátil. Os produtos plásticos têm trazido benefícios para a sociedade em termos de atividade econômica, empregos e qualidade de vida. Os plásticos podem até mesmo ajudar a reduzir o consumo de energia e as emissões de gases de efeito estufa (BIO INTELLIGENCE SERVICE, 2011).

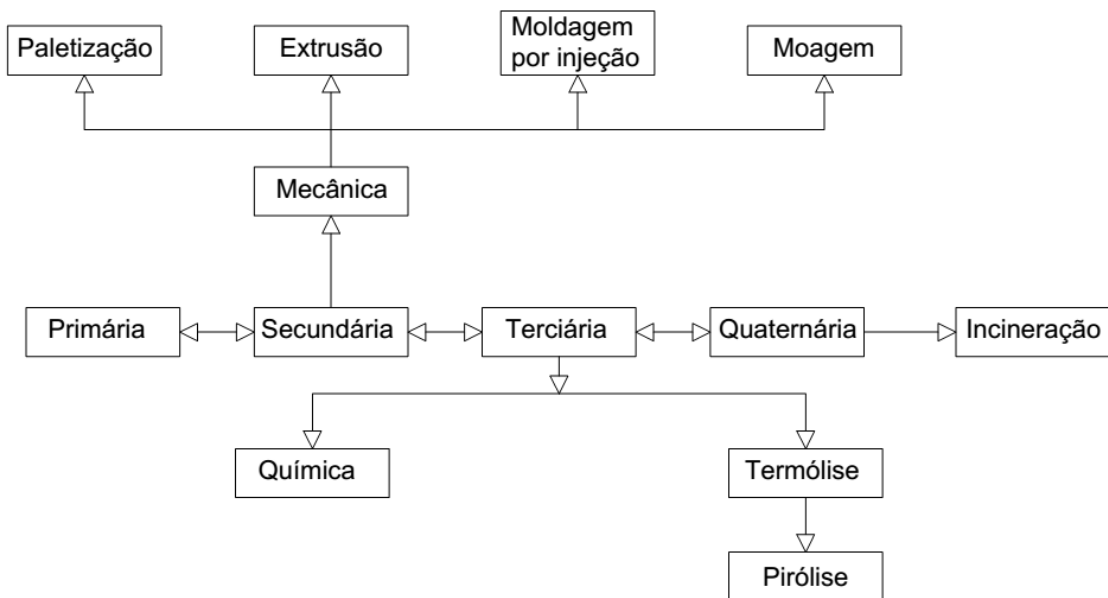
Devido as qualidades dos materiais plásticos, seu consumo no Brasil, em 2013, chegou a 6,91 milhões de toneladas (ABIPLAST, 2015). Em escala mundial, o consumo de plásticos chegou a quase 300 milhões de toneladas no ano de 2013 (PLASTICS EUROPE, 2015). Porém, a demanda por plásticos resulta na formação de uma grande quantidade de resíduos sólidos

plásticos (MAREK et al., 2015). Esse acúmulo de material plástico descartado gera um problema ambiental mundial. Assim, torna-se necessário a reciclagem destes materiais (BREMS et al., 2013).

3.2 RECICLAGEM DE PLÁSTICOS

Os resíduos sólidos plásticos podem ser reciclados a partir de quatro de processos de reciclagem, tais como: reciclagem primária (reciclagem na fábrica), reciclagem secundária (reciclagem mecânica), reciclagem terciária (reciclagem química) e reciclagem quaternária (recuperação de energia) (WONG et al., 2015), conforme Figura 1.

Figura 1 - Processos de reciclagem de plásticos.



Fonte: Adaptado de SINGH et al., (2016).

A reciclagem primária consiste na reintrodução de resíduos poliméricos industriais, tais como aparas e rebarbas, no ciclo de extrusão para a produção de materiais com propriedades semelhantes à resina virgem (KUMAR, PANDA e SINGH, 2011). Este processo utiliza resíduos poliméricos com características similares aos produtos originais (AL-SALEM, 2009).

A reciclagem mecânica (secundária) é o processo aplicado em materiais pós-consumo. Nesta etapa, os resíduos sólidos plásticos são utilizados na fabricação de outros produtos plásticos por meios mecânicos (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2010). Os passos envolvidos na reciclagem secundária são normalmente: corte/trituração, separação de contaminantes, separação de flocos por flutuação (AZNAR et al., 2006). Após estas etapas, o material é processado e moído em conjunto para ficar na forma granulada. Em seguida, ocorre a pré-lavagem e a secagem, feita para remover todos os tipos de impurezas agregadas ao material (SINGH et al., 2016).

A reciclagem química (terciária) é um processo de tecnologia avançada que converte materiais plásticos em moléculas menores, geralmente líquidos ou gases, os quais são adequados para uso como matéria-prima na produção de novos produtos petroquímicos e plásticos (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009). A reciclagem química envolve diferentes processos, tais como: pirólise, gaseificação, hidrogenação de gás-líquido, quebra de viscosidade, craqueamento de vapor ou catalítico e a utilização de resíduos sólidos plásticos como agente redutores em altos-fornos. A principal vantagem da reciclagem química é a possibilidade de tratar polímeros heterogêneos e contaminados com uso limitado de pré-tratamento (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009).

Na reciclagem quaternária, os resíduos são processados para recuperar energia através da incineração (SINGH et al., 2016). A partir desse processo obtém-se a energia e a emissão gasosa, composta basicamente por dióxido de carbono, quando há a combustão completa (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2009).

3.3 PIRÓLISE E OBTENÇÃO DE CERA

A pirólise é uma etapa de degradação térmica das moléculas de um polímero de cadeia longa em moléculas menores e menos complexas através do calor e da pressão. O processo requer calor intenso com duração mais curta e na ausência de oxigênio (ANUAR SHARUDDIN et al., 2016). Além disso, a pirólise também é muito flexível uma vez que os parâmetros do processo podem ser manipulados para otimizar o rendimento do produto com base nas preferências estipuladas (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise depende de uma série de fatores como temperatura, tempo de residência, taxas de aquecimento, composição de matéria-prima e presença de umidade ou elementos tóxicos (MISKOLCZI, 2009). A degradação térmica de resíduos sólidos de plásticos leva a uma ampla distribuição de produtos, incluindo gases, óleos e ceras (LOPEZ et al., 2017).

Amostras de três fluxos de resíduos de plástico, os quais são rejeitos de uma planta de classificação de resíduos de embalagens industriais, foram pirolisadas. A pirólise das amostras foi desenvolvida em um reator de 3,5 dm³ sob condições de semi-batelada a 440 °C durante 30 min em atmosfera de nitrogênio. As porcentagens dos produtos obtidos foram de: 49,9% de gases, 41,5% de líquidos e 8,6% ceras (LÓPEZ et al., 2011). Em outro caso, a pirólise térmica de PEAD foi desenvolvida em um reator cônico. A temperatura de pirólise foi fixada em 500 °C. Nesse caso os produtos obtidos foram nas porcentagens de: 1,5% de gases, 31,5% de líquidos e 67% de ceras (ARTETXE et al., 2012). A pirólise de PE foi avaliada na temperatura de 460 °C por 30 min. As porcentagens obtidas para cada produto foram de: 40% gás, 55% líquido, 5% ceras (CABALLERO et al., 2009).

Os líquidos e gases obtidos na pirólise são produtos de alta capacidade calorífica que podem ser utilizados como combustíveis alternativos para geração de calor e energia (LÓPEZ et al., 2011).

Importante salientar que a pirólise não causa contaminação da água e é considerada uma tecnologia verde quando até mesmo o subproduto de pirólise, que é gasoso, tem um poder calorífico substancial que pode ser reutilizado para compensar a necessidade de energia global da planta de pirólise (LOPEZ et al., 2017).

Outra maneira de obter a cera sintética ocorre no processo de produção de polietileno de alta densidade, através da polimerização por adição do etileno em reatores. A formação de incrustação em reatores, bem como em seus equipamentos periféricos, como os permutadores de calor externos, é atribuída à deposição de ceras (FISCH e CARDOSO, 2016). A formação de depósitos de cera nas superfícies é causada pela separação de fases, que é conduzida, termodinamicamente, do polímero solúvel do solvente a uma superfície fria (SOARES e MCKENNA, 2012).

3.4 APLICAÇÕES DA CERA

As ceras estão entre os mais antigos materiais trabalhados usados por seres humanos. Hoje em dia, são utilizadas principalmente como aditivos e substâncias ativas (WILEY, 2011). As ceras têm uma ampla gama de aplicações devido a certas propriedades que possuem. As propriedades que as tornam úteis são, principalmente, a texturização e viscosidade (MCCREATH e DELGODA, 2017). Portanto, as ceras são representadas em quase todos os ramos da indústria, conforme Tabela 2, embora em graus diferentes.

Tabela 2 - Ramos da indústria em que as ceras são utilizadas.

Ramos	Exemplos de aplicações
Adesivos	Reguladores de viscosidade, lubrificantes, endurecimento da superfície
Construção civil	Modificador de betume, tratamento antigrafito
Cosméticos	Ligantes e reguladores de consistência para pomadas, pastas, cremes, batons
Comida	Revestimento de frutas cítricas e queijo, base da goma de mascar
Plásticos	Lubrificantes, portadores de pigmento
Indústria de borracha	Aumento da rigidez da borracha, endurecimento da superfície

Fonte: Adaptado de WILEY (2011).

A cera sintética, que pode ser obtida por pirólise de resíduos plásticos, pode ser aplicada como marcadores dietéticos em animais rurais (BACHMANN et al., 2017), modificador de base de betume (MERUSI, FILIPPI e POLACCO, 2017; IWAŃSKI, MRUGALA e CHOMICZ-KOWALSKA, 2017) e indicadores de temperatura para conexões elétricas em redes de distribuição de energia (AKISHINO et al., 2016).

3.5 PURIFICAÇÃO DA CERA – FILTRAÇÃO

No entanto, a cera da etapa de pirólise necessita de ser purificada para determinada aplicação. Esta abordagem acaba não sendo relatada, porque o foco da pirólise é gerar óleos que possam ser usados como combustíveis (LOPEZ et al., 2017; ABNISA e WAN DAUD, 2014; LEI et al., 2016).

A purificação da cera consiste na remoção de inorgânicos e coloração que possam estar presentes na mesma, e pode ser realizada pelo uso da filtração (WILEY, 2011).

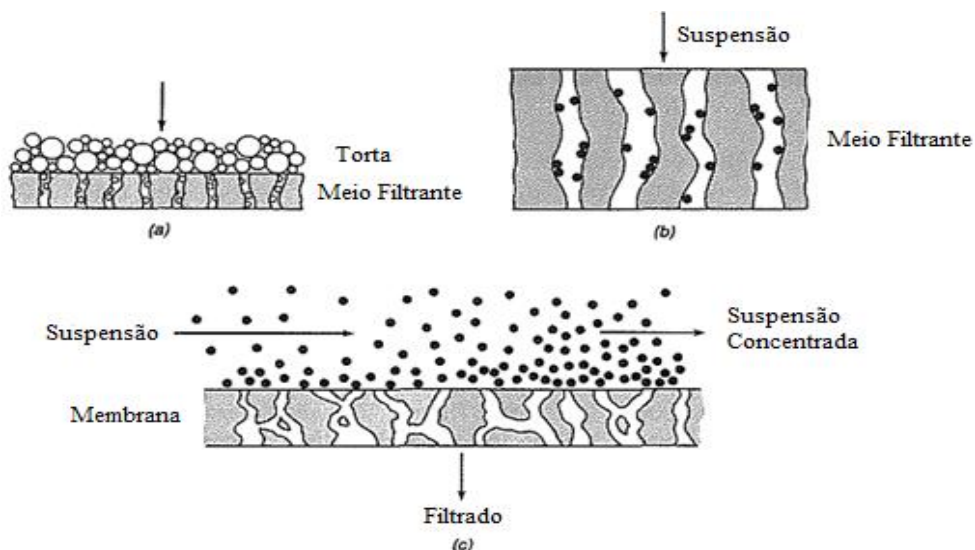
O problema geral da separação de partículas sólidas de líquidos pode ser solucionado utilizando uma grande variedade de métodos. A aplicação destes métodos depende do tipo de sólidos, da proporção de sólido para líquido na mistura, da viscosidade da solução, entre outros fatores. Na filtração, a diferença de pressão é estabelecida e força o fluido a passar pelos pequenos orifícios de uma tela ou camisa, que bloqueia a passagem de partículas sólidas maiores e acaba formando em cima da camisa uma torta porosa (GEANKOPLIS, 2003).

O produto de valor em uma filtração pode ser o fluido filtrado, a torta de filtração ou ambos. A alimentação pode ser modificada de alguma maneira através de um pré-tratamento, visando aumentar a taxa de filtração, tal como aquecimento, recristalização ou pela adição de um auxiliar de filtração como a celulose ou terra diatomácea (MCCABE, SMITH E HARRIOT, 2004).

A passagem de um fluido pelo meio filtrante ocorre devido à uma diferença de pressão através do meio. A maioria dos filtros industriais são filtros de pressão, filtros a vácuo, ou separadores centrífugos. Eles também são contínuos ou descontínuos, dependendo se a retirada de sólidos filtrados é constante ou intermitente. Durante a maior parte do ciclo de funcionamento de um filtro descontínuo, o fluxo de fluido através do dispositivo é contínuo, mas pode ser interrompido periodicamente para permitir a retirada dos sólidos acumulados. Já no caso do filtro contínuo, a retirada de ambos os sólidos e o fluido não é interrompido enquanto o equipamento está em funcionamento (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 2004).

Os filtros são divididos em três grupos principais: filtros torta, filtros clarificadores e filtros de fluxo cruzado, como apresenta a Figura 2.

Figura 2 – Mecanismos de filtração (a) filtro torta; (b) filtro clarificador; (c) filtro de fluxo cruzado.



Fonte: adaptado de MCCABE, SMITH e HARRIOTT (2004).

Os filtros torta separam relativamente grandes quantidades de sólidos, como uma torta de cristais ou lama, como ilustrado na Figura 2(a). Os filtros clarificadores removem as pequenas quantidades de sólidos para produzir um fluido limpo. As partículas sólidas são presas no interior do meio de filtrante, tal como mostrado na Figura 2(b), ou sobre as suas superfícies externas. A característica principal dos filtros clarificadores está baseada nas telas em que os poros do meio filtrante são muito maiores em diâmetro do que as partículas a serem removidas. Em um filtro de fluxo cruzado a suspensão de alimentação flui sob pressão a uma velocidade relativamente alta através do meio de filtrante conforme ilustra a Figura 2(c), (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 2004).

3.5.1 Filtração a pressão constante

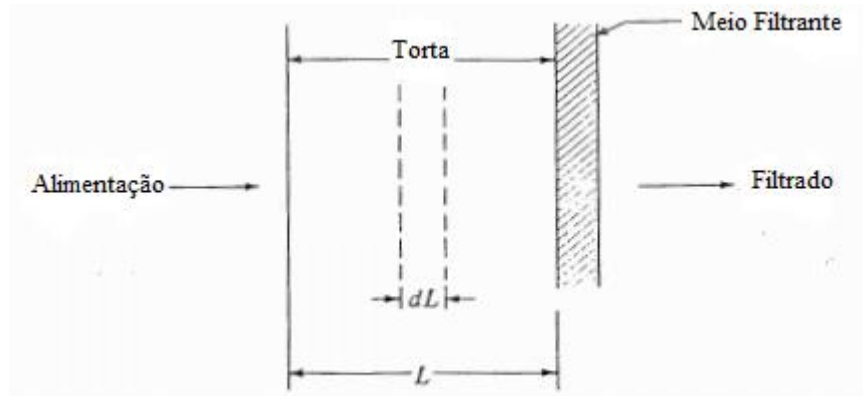
Na filtração, a resistência ao fluxo aumenta à medida que começa a ocorrer o bloqueio dos poros do meio filtrante e a torta de filtração começa a se depositar sobre o mesmo. Assim, como consequência disso, ao longo do processo ou a taxa de filtração diminui, ou a queda de pressão aumenta, acarretando em maiores gastos energéticos e retrabalhos. Existem duas maneiras de se proceder um processo de filtração, uma delas, porém a menos usada, é manter constante a taxa de filtração. A outra forma acarreta em manter constante a queda de pressão. Ao se manter constante a queda de pressão a taxa de filtração diminui com o tempo, e diminui o número de variáveis a serem calculadas (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 2004).

O equacionamento, para o processo de filtração a pressão constante, considera que ocorra um escoamento laminar ao longo do canal da filtração. Escoamento laminar é caracterizado por ocorrer em pequenas velocidades e as camadas do fluido parecem deslocar-se uma sobre a outra sem redemoinhos presentes (GEANKOPLIS, 2003).

3.5.2 Equacionamento

O equacionamento é baseado na Figura 3 que mostra um corte transversal pela torta de filtração e pelo meio filtrante, em um determinado tempo t , medido em segundos, a partir do início do escoamento do filtrado.

Figura 3 – Corte transversal de um filtro torta, onde L é espessura da torta (m).



Fonte: Adaptado de Geankoplis (2003).

A sequência de equações usadas para este processo está descrita na Tabela 3. Os parâmetros, bem como sua nomenclatura e unidades estão descritos na Tabela 4.

Tabela 3 - Equações usadas para filtração a pressão constante.

Equações	Numeração das equações
$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu\alpha C_s}{2A^2(\Delta P)}V + \frac{\mu Rm}{A(\Delta P)} = K_p V + B$	1
$K_p = \frac{\mu\alpha C_s}{2A^2(\Delta P)}$	2
$B = \frac{\mu Rm}{A(\Delta P)}$	3
$\int_0^t dt = \int_0^V (K_p V + B)dV$	4
$t = \frac{K_p}{2}V^2 + BV$	5
$\frac{t}{V} = \frac{K_p V}{2} + B$	6

Fonte: Adaptado de Geankoplis (2003).

Tabela 4 – Nomenclatura e unidades dos parâmetros usados no equacionamento para filtração a pressão constante.

Variáveis	Símbolo	Unidade (SI)
Tempo de filtração	t	s
Volume coletado	V	m ³
Comprimento da torta	L	m
Área do filtro	A	m ²
Velocidade linear	v	m/s
Queda de pressão	ΔP	N/m ²
Diâmetro do filtro	D	m
Viscosidade do filtrado	μ	Pa.s
Resistência específica da torta	α	m/Kg
Resistência do meio filtrante	Rm	m ⁻¹
Concentração de sólidos	Cs	Kg/m ³
Constantes de filtração	Kp	s/m ⁶
	B	s/m ³

Fonte: Produção do próprio autor.

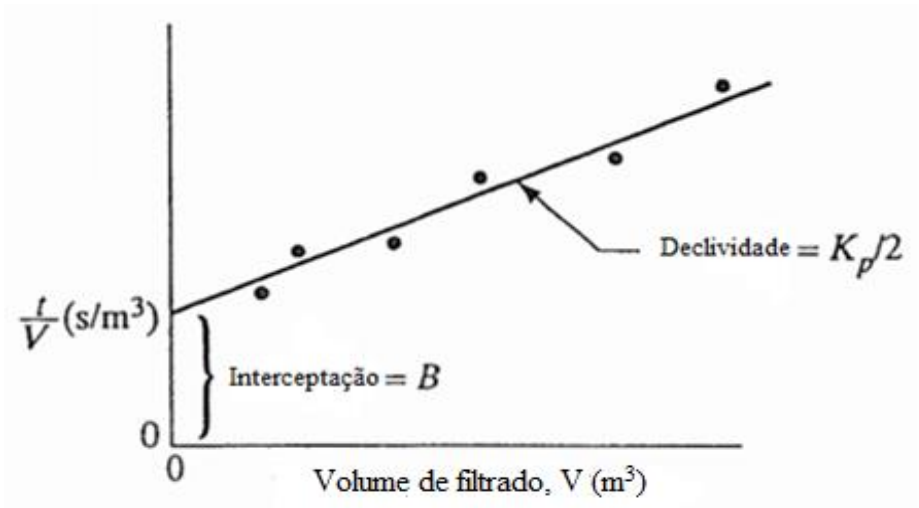
Então, considerando filtração a pressão constante, chega-se direto na Equação 1. As constantes Kp e B, fornecidas pelas Equações 2 e 3 respectivamente, dependem das características do material a ser filtrado e das características do meio filtrante utilizado no processo. Outra forma de calcular os valores de Kp e B é através do ajuste da Figura 4. A partir dos valores de volume filtrado V (m³), e os valores do tempo de filtração t (s) é possível estimar os parâmetros Kp e B. O valor de B será o valor que interceptará o eixo Y do gráfico e o valor de Kp será dado pela declividade da reta aparente no gráfico (Figura 4).

Considerando queda de pressão constante, resistência específica da torta constante e torta incompressível, a qual ocorre quando a resistência específica da torta independe da queda de pressão, tem-se que V e t são as únicas variáveis da Equação 1. Assim, integrando a Equação 1, como é demonstrado na Equação 4, obtém-se o tempo de filtração pela Equação 5. Por fim, dividindo a Equação 5 por V, chega-se na Equação 6, na qual V é o volume total de filtrado coletado em m³, no tempo t em segundos.

Para avaliar a Equação 5 é necessário saber a resistência específica da torta (α) e a resistência do meio filtrante (Rm). Isso pode ser realizado usando a Equação 6. Com os dados do volume coletado em diferentes tempos de filtração, repete-se o procedimento já citado para

achar K_p e B , através do ajuste da Figura 4. Com auxílio das Equações 2 e 3 determinam-se os valores de α e R_m .

Figura 4 - Determinação das constantes de filtração a pressão constante.



Fonte: Adaptado de Geankoplis (2003).

3.6 MEIOS FILTRANTES

Define-se meio de filtrante como qualquer material que, sob as condições de funcionamento do filtro, é permeável a um ou mais componentes de uma mistura, solução ou suspensão, e é impermeável aos restantes dos componentes (PURCHAS e SUTHERLAND, 2002).

Um meio filtrante deve atender aos seguintes requisitos (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 2004):

- Deve reter os sólidos a ser filtrado, dando um filtrado razoavelmente claro;
- Não deve ser bloqueado;
- Deve ser quimicamente resistente e fisicamente forte o suficiente para resistir as condições do processo;
- Deve permitir que a torta formada seja facilmente e completamente removida;
- Não deve ser muito caro.

Os componentes retidos, podem ser partículas sólidas, gotículas de líquido, material coloidal, ou espécies moleculares ou iônicas em solução. O permeado (ou filtrado) será normalmente o fluido de suspensão ou solvente (SUTHERLAND e CHASE, 2008). A Tabela 5 apresenta os tipos de materiais de meios filtrantes.

Tabela 5 – Tipos de materiais e formatos de meios filtrantes.

Material	Formatos de meios filtrantes
Fibra natural: algodão, lã	Solto, sinterizado, agulhados
Filamento natural: seda	Fio tecido, fio de malha
Fibra natural processada: celulose	Feltros
Orgânico feito pelo homem:	
Celulose regenerada	Grânulos: soltos, sinterizados
Polímero sintético	Fibras e filamentos: feltros
Metal: ferroso ou não ferroso	Grânulos ou pó: solto, sinterizado
Vidro	Tubo poroso
Cerâmica	Grânulos ou pó: solto, sinterizado

Fonte: Adaptado de SUTHERLAND e CHASE (2008).

3.7 TRATAMENTO FÍSICO EM SUPERFÍCIES DE MEIOS FILTRANTES

Com o intuito de aumentar a capacidade de filtração, reter mais impurezas e facilitar a remoção da torta de filtração, existem tratamentos físicos efetuados na superfície de meios filtrantes. Dentre eles, consta o tratamento físico por recobrimento de meios filtrantes com nanofibras produzidas pelo processo de sopragem de solução supersônica. Neste processo, algumas camadas de nanofibras depositadas no meio filtrante, ou embutidas entre ele, podem melhorar significativamente a eficiência da filtração da água sem a necessidade de aumentar a espessura do filtro e, assim, a queda de pressão (SINHA-RAY et al., 2015). Outro exemplo é o tratamento físico por revestimento de filtros microbianos. A camada de revestimento foi composta por nanofibras impregnadas com nanopartículas de prata. O tratamento foi eficiente para a filtração de águas residuais (ZHAO et al., 2016). A laminação de nanofibras, produzidas por electrospinning, na superfície de meios filtrantes. As camadas de nanofibra foram

submetidas a um tratamento com vácuo de plasma para alterar a sua hidrofobicidade (YALCINKAYA et al., 2016).

Não foram encontrados na literatura casos em que o desenvolvimento de um tratamento físico na superfície de um meio filtrante seja aplicado na filtração de líquidos viscosos.

3.8 NANOFILTRAÇÃO – NANOFIBRAS

A nanofiltração é o processo de separação por membranas, cuja técnica é capaz de separar sólidos imiscíveis e solutos que se encontram dissolvidos na água. A membrana atua como uma barreira seletiva, ou seja, permite apenas a passagem de determinados componentes, enquanto impede a passagem de outros. Essa técnica retém os sais bivalentes com 0,001 μ m molecular e requer pressão de trabalho entre 10 a 25 bar (CHEIS, 2013).

A membrana de nanofiltração, Figura 5, é um tipo de membrana conduzida por pressão com propriedades entre as membranas de osmose reversa e de ultrafiltração. A nanofiltração oferece muitas vantagens, tais como baixa pressão de operação, alto fluxo, alta retenção de sais de ânions polivalente, relativamente baixo investimento e baixos custos de operação e manutenção. Por causa dessas vantagens, a nanofiltração tem aumentado em todo o mundo (LU, BIAN e SHI, 2002).

A história da nanofiltração remonta aos anos 1970, quando membranas de osmose reversa com um fluxo de água razoável operando em pressões relativamente baixas foram desenvolvidas. Porém, as elevadas pressões utilizadas tradicionalmente em osmose reversa resultaram num custo de energia considerável. Assim, membranas com rejeições inferiores de componentes dissolvidos, mas com maior permeabilidade à água, seria um grande avanço para a tecnologia de separação. Tais membranas de baixa pressão da osmose reversa ficaram conhecidas como membranas de nanofiltração (BRUGGEN e VANDECASTEELE, 2003).

A classificação dessas membranas se dá conforme a sua porosidade. É isto que define a capacidade de separação dos sólidos a serem retidos conforme o seu tamanho. Os métodos de filtração, osmose reversa, nanofiltração e ultrafiltração, diferenciam-se pelo tamanho dos compostos que são capazes de reter. De um modo geral, as membranas podem ser divididas em dois grandes grupos. As membranas densas (ou não-porosas) das quais fazem parte a osmose reversa e a nanofiltração e as membranas porosas das quais fazem parte a microfiltração e a ultrafiltração (PEIG, 2011).

Figura 5 – Membrana de nanofibras.



Fonte: Adaptado de WENG, XU e LOZANO (2015).

Atualmente, é muito comum o uso da tecnologia de nanofiltração nas indústrias farmacêutica e alimentar, entre outros setores, como (CHEIS, 2013):

- Na mineração (concentração de íons metálicos);
- Biorrefinaria (recuperação de açúcares);
- Além de ser bastante usada no tratamento de águas residuais, como a dessalinização parcial ou de consumo;
- Dessalinização parcial do soro, permeado ou retentado de ultrafiltração (UF) como exigido;
- Descoloração e eliminação de micropoluentes;
- Purificação dos químicos usados em clean-in-place (CIP);
- Redução ou alteração de cor em produtos alimentícios;
- Concentração de co-produtos de fermentação e concentração de alimentos, lácteos e produtos ou co-produtos da indústria de bebidas.

3.9 PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS

As nanofibras são uma importante classe de materiais que são úteis numa variedade de aplicações, incluindo a filtração, a engenharia de tecidos e vestuário de proteção, compósitos,

separadores de baterias, armazenagem de energia, etc. Os principais métodos de produção desse material são electrospinning e Forcespinning (ZHANG E LU, 2014).

3.9.1 Electrospinning

O electrospinning é uma técnica que utiliza forças eletrostáticas para fabricar nanofibras. A Figura 6(A) mostra uma configuração básica electrospinning (TEO E RAMAKRISHNA, 2006).

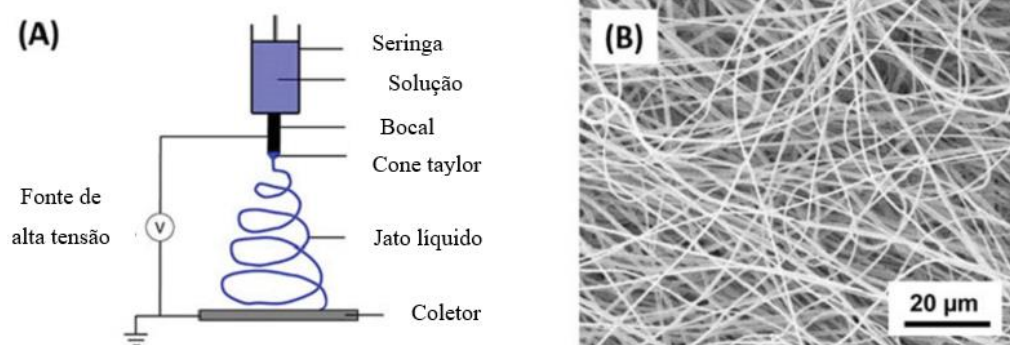
O sistema típico de bocal único do electrospinning contém uma seringa, um bocal de metal, uma fonte de alimentação, e um coletor. Durante o processo, aplica-se alta voltagem entre a seringa, a qual contém o fluido que será ejetado, e o coletor metálico, no qual as nanofibras ficarão aderidas. Quando a voltagem atinge um valor crítico, o fluido eletricamente carregado gera uma gotícula cônica, a partir da qual um jato de líquido é formado e alongado. O jato carregado eletricamente, em seguida, passa por um processo de estiramento e chicoteamento, durante o qual o diâmetro do jato diminui de micrômetros para nanômetros. As nanofibras tal como fiapos são acumuladas na superfície do coletor. A Figura 6(B) mostra uma imagem gerada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN) produzidas por electrospinning (ZHANG E LU, 2014).

A morfologia e o diâmetro das nanofibras produzidas por electrospinning são dependentes de uma série de parâmetros de processamento que incluem (LI e XIA, 2004):

1. Propriedades intrínsecas do fluido de polímero, tais como o comportamento reológico, a condutividade, a tensão superficial, o peso molecular do polímero, e a concentração da solução;
2. Condições operacionais, como a resistência elétrica de campo, a taxa de fluxo de solução, diâmetro do bocal, distância do coletor, e o movimento do coletor;

Portanto, o processo de electrospinning pode ser ajustado para controlar o diâmetro das fibras, variando a tensão aplicada, a concentração da solução de polímero (ou viscosidade), ou outros parâmetros de processamento, enquanto que a duração do processo de electrospinning controla a espessura da deposição de fibras (NORRIS et al., 2000).

Figura 6 – (A) Configuração básica electrospinning, (B) imagem MEV de nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) produzidas por electrospinning.



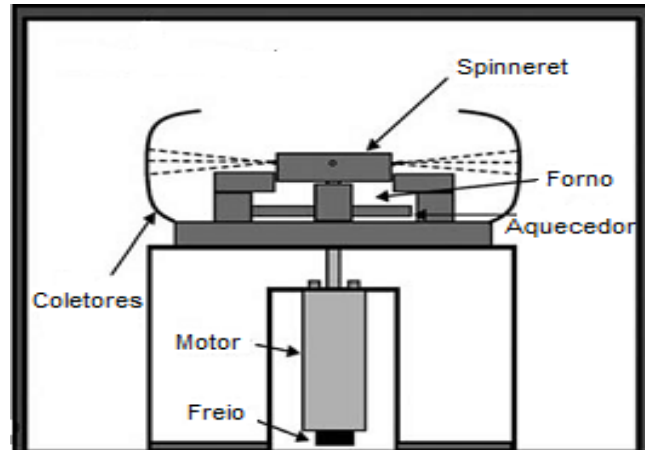
Fonte: Adaptado de Zhang e Lu (2014).

3.9.2 Forcespinning

O equipamento forcespinning foi desenvolvido para produzir nanofibras a partir de uma vasta gama de materiais. Este novo método utiliza a força centrífuga em vez de força eletrostática, como no processo de electrospinning. O método forcespinning usa soluções ou materiais sólidos que são derretidos e transformam-se em nanofibras. Os parâmetros de base para controlar a geometria e a morfologia das nanofibras incluem a velocidade de rotação do spinneret, sistema de coleta e temperatura. O método forcespinning tem sido utilizado com sucesso para fazer nanofibras de óxido de polietileno, ácido poliláctico, bismuto, polipropileno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, polivinil pirrolidona, poliestireno e entre outros. A Figura 7 mostra o sistema do forcespinning com sistema de solução e fusão de polímeros (SARKAR et al., 2010).

A produção de nanofibras, a partir de polímeros sólidos, ocorre através da inserção do sólido no spinneret, seguido do aquecimento gerado pelo aquecedor de topo e de fundo. O aquecedor superior é levantado quando a temperatura de fusão desejada seja alcançada, então o spinneret é rotacionado e as fibras são recolhidas no coletor. Para o caso de produzir nanofibras a partir de soluções de polímeros, dissolvidas em meio ácido, alimenta-se o spinneret, seguido da conexão das agulhas em suas pontas. Por fim, o spinneret é rotacionado e as fibras são recolhidas no coletor (ZANDER, 2015).

Figura 7 – Equipamento de Forcespinning.



Fonte: Adaptado de WENG, XU e LOZANO (2014).

A Tabela 6 denota a comparação da taxa de produção, a escolha do material, segurança e custo para os diferentes métodos de produção de nanofibras já mencionados (ZHANG E LU, 2014).

Tabela 6 – Comparação da taxa de produção, a escolha do material, segurança e custo para os diferentes métodos de produção de nanofibras.

Método	Taxa de produção	Escolha do material	Segurança	Custo
Forcespinning	Alto	Amplo	Alto	Baixo para produção industrial Médio para pesquisas acadêmicas
Electrospinning	Baixo	Amplo	Baixo	Baixo para pesquisas acadêmicas Alto para produção industrial

Fonte: Adaptado de ZHANG e LU (2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão descritos os materiais utilizados e a metodologia para caracterizá-los. No segundo momento, serão apresentados os procedimentos de preparação e produção de nanofibras, bem como o revestimento de meios filtrantes, os quais são tecidos não-trançados de fibras de para aramida (Kevlar), com as nanofibras. Posteriormente, serão descritos o planejamento experimental e o processo de filtração utilizado neste estudo.

4.1 MATERIAIS

A cera bruta foi gentilmente doada pela empresa Alkaest, Brasil. A perlita foi obtida pela empresa Imerys, Argentina. O polímero Nylon-6 e ácido fórmico (grau de pureza de 98%) foram comprados a partir da empresa Sigma Aldrich, EUA. Os meios filtrantes, tecidos não-trançados de fibras de para aramida (Kevlar), um sem tratamento físico e outro com tratamento físico (chamuscado), foram obtidos pela Renner Têxtil, Brasil.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O teor de inorgânicos de cera bruta e da cera filtrada foi mensurado através do teste de perda ao fogo. As análises foram realizadas com amostras de 5g, em uma mufla (modelo 1109, Ind. Magnus, Brasil) por 2h a 500 °C (MU, SAFFARZADEH e SHIMAOKA, 2017). Os grupos químicos presentes na cera foram identificados pelo Espectrômetro FTIR (IR Prestige 21, SHIMADZU, Japão) (GARCÍA et al., 2014). A viscosidade da cera foi mensurada, em função da temperatura, pelo viscosímetro (VS / 003, BROOKFIELD, EUA) (GOLDSTEIN, 1996). A massa específica da cera bruta foi realizada por um picnômetro de gás hélio (Ultrapyc 1200e V4.01, Quantachrome Corporation, EUA) (DEMERS, TURENNE e SCALZO, 2014).

A composição química típica da perlita foi medida através de um espectrômetro de fluorescência de raio x (FRX) (modelo Axios advanced, PANalytical B.V., Holanda) pelo próprio fabricante do material.

A gramatura dos meios filtrantes foi determinada por uma balança semi-analítica (modelo PB 303, Mettler Toledo, EUA) (NBR 12984, 2009). A espessura dos meios filtrantes foi analisada por um medidor de espessura (modelo M-73210-T, Mainard, Brasil) (NBR 13371, 2005). A determinação da permeabilidade foi realizada em um permeabilímetro (modelo 6940,

Karl Schroder KG, Weinheim) (NBR 13706, 1996). A gramatura, espessura e permeabilidade foram analisadas pelo próprio fabricante do material.

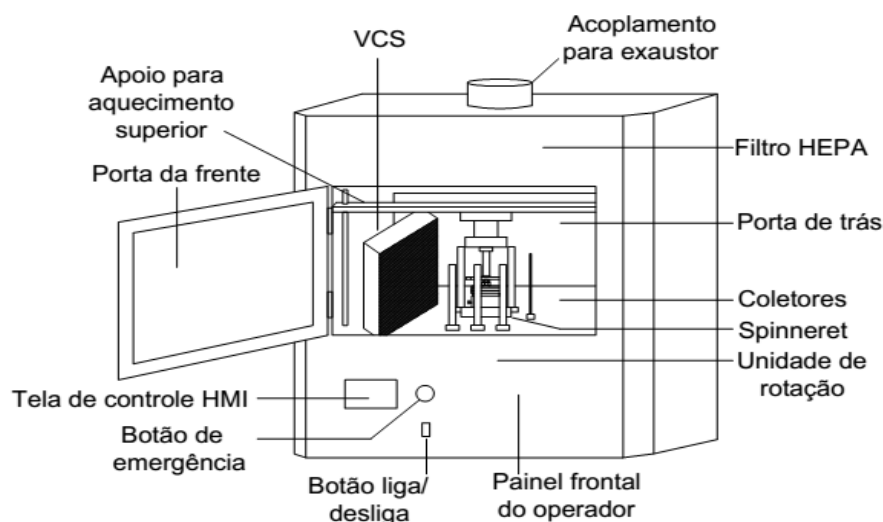
As características morfológicas dos meios filtrantes e das nanofibras foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Tescan, VEGAe3G, República Tcheca) (GOLDSTEIN et al., 2003). Os diâmetros das nanofibras foram analisados através das imagens obtidas por MEV, com auxílio do software Image J (NIH Image, EUA) (XIANG et al., 2010). A análise termogravimétrica (TGA) das nanofibras foi realizada pelo analisador TGA-50 (Shimadzu, Japan) (WENG, XU e LOZANO, 2015).

4.3 PROCEDIMENTOS

4.3.1 Preparação das nanofibras de Nylon-6 e recobrimento do meio filtrante

As nanofibras do polímero Nylon-6 foram preparadas através do equipamento Forcespinning (Fiberio, L1000-MS, EUA), conforme Figura 8.

Figura 8 – Configuração do Forcespinning com a conexão do VCS.



Fonte: Produção do próprio autor.

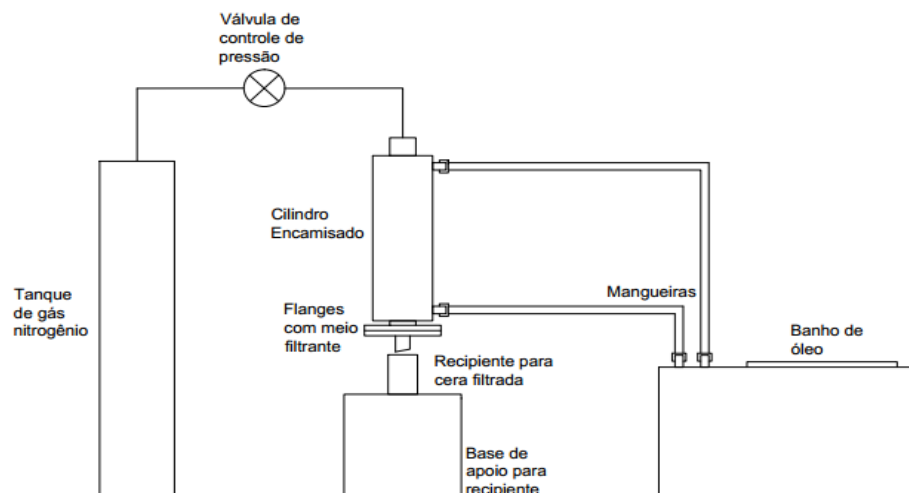
Na primeira etapa, os polímeros foram dissolvidos com ácido fórmico (grau de pureza de 98%) nas seguintes proporções: 25% em peso de Nylon-6 com 75% em peso de ácido

fórmico. Aproximadamente 2 mL de solução foi alimentada ao spinneret. As agulhas 30G x ½” foram conectadas ao spinneret. A rotação estabelecida foi de 10000 rpm por 9 min. As fibras foram coletadas em barras metálicas verticais, igualmente espaçadas. Posteriormente, o recobrimento do meio filtrante foi efetuado fixando-se o mesmo sobre o equipamento criador de vácuo, VCS. A potência do VCS utilizada foi de 75%. A disposição do VCS foi igual ao das barras coletoras. A escolha do polímero levou em conta a sua elevada resistância térmica (WENG, XU e LOZANO, 2015).

4.3.2 Ensaios de filtração

Na Figura 9 está apresentado o equipamento utilizado na realização dos experimentos de filtração.

Figura 9 – Equipamento de filtração desenvolvido para filtrar ceras.



Fonte: Produção do próprio autor

Inicialmente, a cera bruta foi quarteada para garantir a homogeneidade das amostras (MULLIN, 2001). Posteriormente, 3 % em peso de perlita foi adicionado à cera quarteada (PURCHAS e SUTHERLAND, 2002). A mistura foi aquecida até tornar-se líquida. O meio filtrante foi aprisionado em um aparato formado por duas flanges metálicas. Uma tela metálica

foi posicionada na flange inferior, funcionando como suporte para o filtro. Acima do meio filtrante, depositou-se uma pré-capa de 3 mm de perlita em pó (PURCHAS e SUTHERLAND, 2002). Após montagem do meio filtrante, o aparato foi conectado ao fundo do cilindro encamisado. A mistura de cera e perlita foi alimentada no topo do cilindro. Ao alcançar o equilíbrio térmico do sistema, o cilindro foi fechado e, então, a tubulação de gás nitrogênio foi conectada. A vazão de gás foi controlada manualmente por um manômetro. A pressão foi mantida constante ao longo do processo de filtração para cada ensaio. O tempo de filtração começou a ser contado a partir da primeira gota de cera filtrada. O material filtrado foi recolhido em um béquer. Após atingir temperatura ambiente, o volume de cera filtrada foi mensurado.

4.3.3 Planejamento experimental

Com o objetivo de obter as melhores condições de filtração e uma maior quantidade de cera filtrada, foi aplicado o delineamento composto central rotacional (DCCR) (2^2 com três pontos centrais e quatro pontos axiais). As condições experimentais, fatores e níveis foram determinados por testes preliminares e são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições experimentais, reais e codificadas, para os parâmetros de temperatura e pressão de acordo com delineamento composto central rotacional.

Ensaio	T (°C) ^a	P (bar) ^a
1	144.36 (-1)	1.44 (-1)
2	165.64 (1)	1.44 (-1)
3	144.36 (-1)	3.56 (1)
4	165.64 (1)	3.56 (1)
5	140 (-1.41)	2.5 (0)
6	170(1.41)	2.5 (0)
7	155 (0)	1.0 (-1.41)
8	155 (0)	4.0 (1.41)
9	155 (0)	2.5 (0)
10	155 (0)	2.5 (0)
11	155 (0)	2.5 (0)

Fonte: Produção do próprio autor.

Para a estimativa da soma de erro de quadrados, foram utilizadas três repetições no ponto central (MYERS, MONTGOMERY e ANDERSON-COOK, 2016). O planejamento experimental foi gerado usando o software STATISTICA Versão 10.0 da Statsoft Inc. (2010). A variável de resposta medida foi o volume total de cera filtrada. Nestes ensaios, o meio filtrante utilizado foi apenas o tecido não-trançado de fibras de para aramida (Kevlar) sem tratamento físico. O tempo de filtração foi ajustado em 10 min.

4.3.4 Aplicação dos meios filtrantes com diferentes tratamentos físicos

As condições ótimas de temperatura e pressão foram utilizadas através do planejamento experimental. Os meios filtrantes aplicados nesta fase foram os de tecido não-trançado de fibras de para aramida (Kevlar), um sem tratamento físico e, outros dois, com tratamento físico, chamuscado e recoberto. O tempo de filtração foi de 1 hora, pois acima deste tempo a taxa de filtração decaía drasticamente. A resistência específica da torta de filtração e a resistência do meio filtrante foram determinados pelo ajuste da Equação 1, previamente trabalhada em outros estudos (SIOUTOPOULOS e KARABELAS, 2016; GEANKOPLIS, 2003).

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu\alpha C_s}{2A^2(\Delta P)}V + \frac{\mu Rm}{A(\Delta P)} = K_p V + B \quad (1)$$

sendo que V é o volume total de filtrado (m^3); A é a área da seção transversal do filtro (m^2); t é o tempo de filtração (s); μ é a viscosidade do filtrado (Pa.s); α resistência específica da torta (m/Kg); Rm é a resistência do meio filtrante (m^{-1}); C_s é concentração de sólidos (Kg de sólido/ m^3 de filtrado) e ΔP é a queda de pressão através do filtro (N/m^2). Por fim, K_p (s/m^6) e B (s/m^3) são os parâmetros de filtração.

Os dados de operação e geometria constantes, assim como os dados de propriedades, estão listados na Tabela 8. A queda de pressão foi mantida constante em $250000 N/m^2$ e a temperatura em $170 \text{ }^\circ C$, pois foram os valores encontrados como ótimos a partir do planejamento experimental para o processo de filtração.

Tabela 8 - Dados operacionais, geométricos e de propriedade constantes do teste de filtração líquida em escala laboratorial.

ΔP (N/m ²)	T (°C)	A (m ²)	Cs (kg/m ³)	μ (kg/m.s)	ρ (g/cm ³)
250000	170	4,71x10 ⁻⁴	58,86	0,00195	0,9679

Fonte: Produção do próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A análise do teor de inorgânicos da cera bruta está apresentada na Tabela 9. A porcentagem média de impurezas aderidas à estrutura da cera bruta é próximo de 1,7 %. Nesta etapa foram realizados 10 ensaios de análises.

Tabela 9 - Quantidade de sólidos retidos na cera bruta após teste de inorgânicos.

Ensaios	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quantidade de sólidos na cera bruta (g)	0,06	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,01	0,10	0,09	0,10

Fonte: Produção do próprio autor.

A análise do teor de inorgânicos da cera filtrada após a passagem por meios filtrantes de diferentes tratamentos físicos está apresentada na Tabela 10. A porcentagem de remoção de conteúdo inorgânico foi superior a 99% para os três tipos de meios filtrantes testados. A maior remoção (99,6%) foi alcançada com o meio filtrante recoberto com nanofibras de Nylon-6. Isso pode ser explicado pela presença de menores espaços vazios na superfície do filtro, garantindo

uma maior área superficial de contato, conforme será apresentado posteriormente na caracterização dos meios filtrantes (SYNHA-RAY et al., 2015).

Tabela 10 - Média das impurezas presentes na cera filtrada e a porcentagem de remoção para cada tratamento físico de meio filtrante.

Tratamentos físicos	Quantidade de inorgânicos (g)	Porcentagem de remoção
Sem tratamento	0,0007 ± 0,0001	99,21
Chamuscado	0,0005 ± 0,00005	99,41
Recoberto com nanofibras	0,0003 ± 0,00005	99,60

Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 10 apresenta a cera bruta (A) e a cera filtrada (B) pelo meio filtrante recoberto com nanofibras de Nylon-6. A operação de filtração, desenvolvido com o meio filtrante recoberto, efetuou a remoção da coloração escurecida da cera, deixando-a com uma cor mais esbranquiçada.

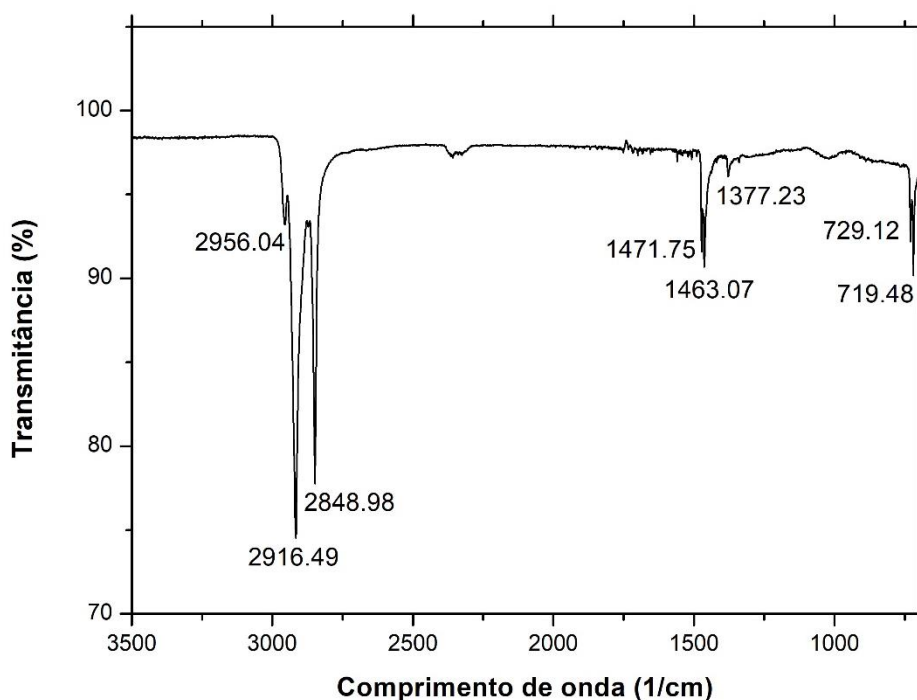
Figura 10 - Imagem da cera bruta (A) antes e (B) após o processo de filtração com meio filtrante recoberto com nanofibras de Nylon-6.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 11 apresenta o resultado da análise por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da cera bruta. As frequências de absorção são características de um alcano normal, caracterizando a cera bruta como uma parafina. As vibrações mais características dessa classe de compostos provêm das deformações axiais e angulares de C-H. As bandas de absorção apresentadas pelo FTIR são descritas como: 2956,04 cm^{-1} (deformação axial assimétrica de CH_3); 2916,49 cm^{-1} e 2848,98 cm^{-1} (deformação axial simétrica de CH_2); 1471,75 cm^{-1} e 1463,07 cm^{-1} (deformação angular simétrica de CH_2); 1377,23 cm^{-1} (deformação angular simétrica de CH_3); 729,12 cm^{-1} e 719,48 cm^{-1} (dublete – deformação angular assimétrica no plano CH_2) (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006).

Figura 11 - Análise FTIR da amostra de cera bruta, caracterizando-a como alcano normal (parafina).



Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 11 apresenta o valor da viscosidade medida em função da temperatura. Os ensaios foram realizados em triplicata. A temperatura máxima testada foi de 170 $^{\circ}\text{C}$, pois acima deste valor a viscosidade a variação era pequena. A temperatura mínima foi de 130 $^{\circ}\text{C}$, pois

abaixo deste valor a cera bruta ainda estava sólida. O aumento da temperatura proporcionou uma diminuição da viscosidade, mostrando uma relação linear entre viscosidade e temperatura (SHAMES, 2002).

Tabela 11 - Variação da viscosidade da cera bruta em função do aumento da temperatura.

Temperatura (°C)	Viscosidade (cp)
130	29,00 ± 0,35
140	3,45 ± 0,15
150	3,15 ± 0,30
160	2,00 ± 0,45
170	1,95 ± 0,15

Fonte: Produção do próprio autor.

A densidade da cera bruta foi analisada através de 10 ensaios, conforme apresentado na Tabela 12. O valor médio de densidade encontrado foi de $0,9679 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$. Este resultado está de acordo com os valores encontrados na literatura, demonstrando ser uma cera de parafina (MILNE, 2005).

Tabela 12 - Análise da densidade da cera bruta.

Ensaio	Volume (cm³)	Densidade (g/cm³)
1	1,4451	0,9671
2	1,4464	0,9662
3	1,4463	0,9663
4	1,4454	0,9669
5	1,4446	0,9674
6	1,4433	0,9683
7	1,4449	0,9672
8	1,4441	0,9677
9	1,4433	0,9683
10	1,4442	0,9677

Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 13 apresenta a composição química da perlita. O componente que está em maior quantidade é a sílica, entre 72 – 79,5 % em peso. Essa maior quantidade de sílica é característica dos auxiliares de filtração, conforme estudos da literatura (REN et al., 2014).

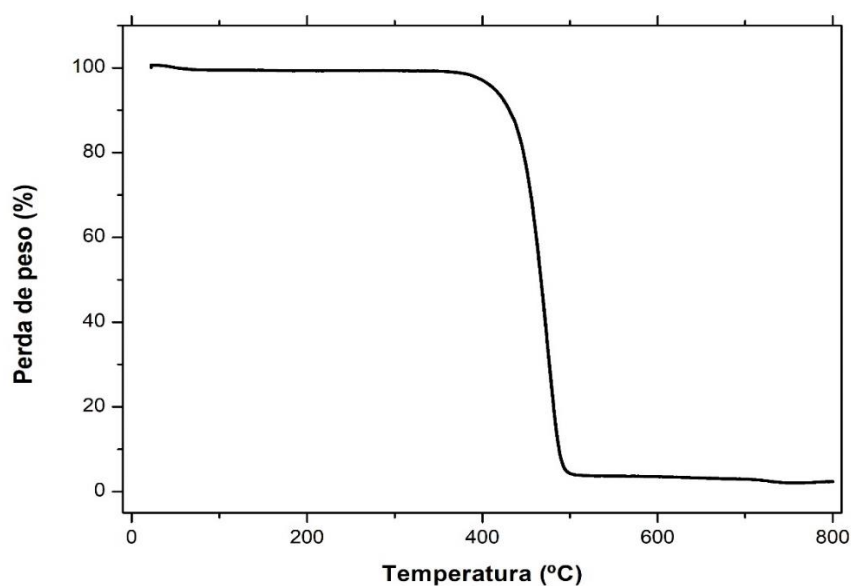
Tabela 13 - Composição química da perlita.

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Quantidade (% peso)	72,0 - 79,5	13,0 - 17,0	0,3 - 1,10	0,4 - 0,7	0,04 - 0,15	2,0 - 5,0	0,5 - 5,0

Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 12 mostra a análise termogravimétrica (TGA) das nanofibras de Nylon-6. As nanofibras de Nylon-6 começam a se degradar próximo de 380 °C. A sua completa decomposição ocorre a partir de 480 °C. Esta análise confirma a elevada resistência térmica que as nanofibras desse polímero possui, conforme já estudado em outro projeto encontrado na literatura (WENG, XU e LOZANO, 2015).

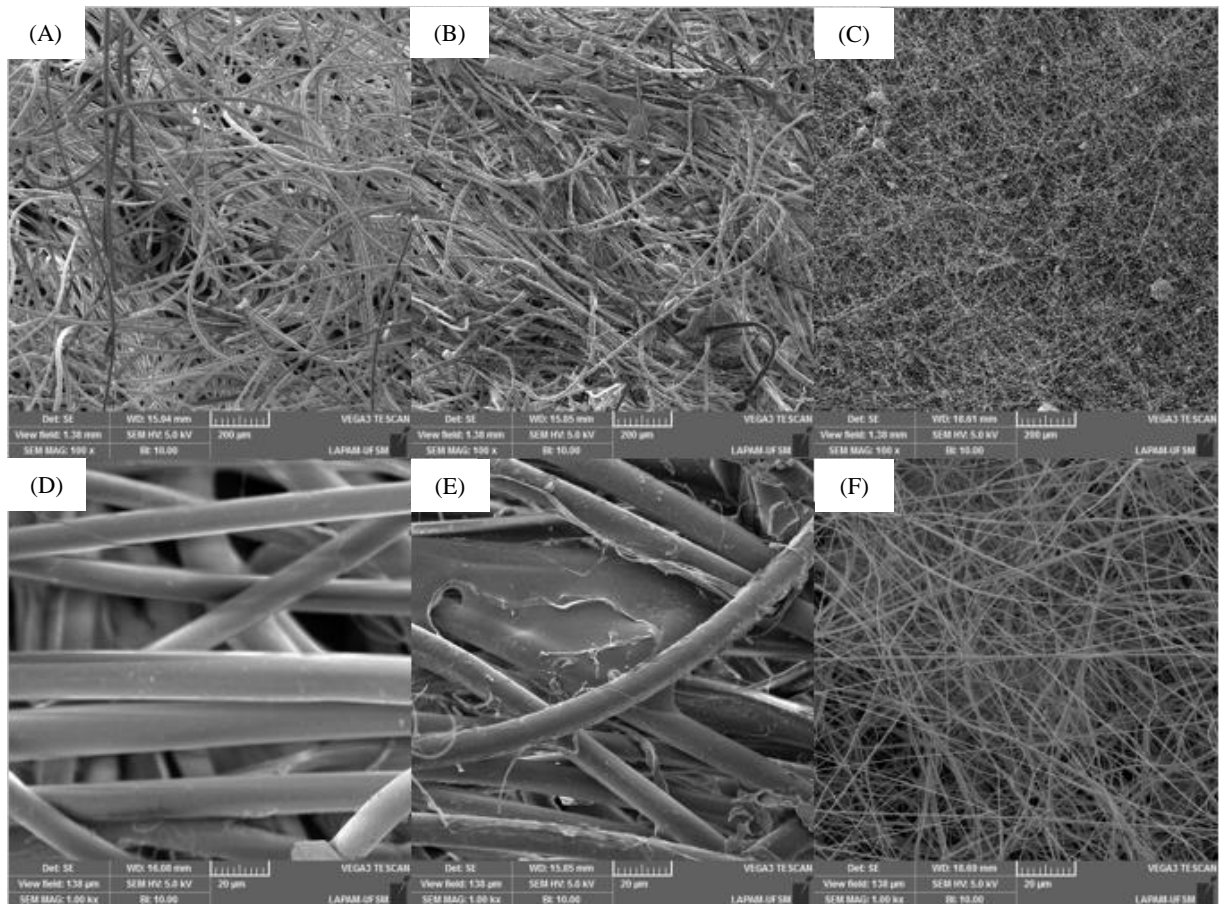
Figura 12 - Curva TGA das nanofibras de Nylon-6.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 13 mostra as imagens do MEV das superfícies dos três meios filtrantes, tecidos não-trançados de fibras de para aramida (Kevlar), (sem tratamento, chamuscado e recoberto com nanofibras), revelando as diferenças nas superfícies dos mesmos. Os diâmetros das fibras foram analisados através do software Image J.

Figura 13 - – Imagens do MEV dos meios filtrantes sem tratamento (A), chamuscado (B) e recoberto (C) com uma magnitude de 100 vezes. As imagens (D), (E) e (F) são dos meios filtrantes sem tratamento, chamuscado e recoberto, respectivamente, com uma magnitude de 1000 vezes.



Fonte: Produção do próprio autor.

Através das imagens 13(B) e 13(E) pode ser visto que o meio filtrante chamuscado apresenta pontos de aglomeração em sua superfície. Isso ocorre devido ao derretimento das

fibras ocasionado pelo processo de chamuscagem (HINDY, SIEVERT e LÖFFLER, 1987). As imagens 13(C) e 13(F) mostraram que o meio filtrante recoberto com nanofibras afetou praticamente toda a superfície do filtro, levando a uma maior uniformidade, além de menores espaços vazios. Isto garantiu um melhor recobrimento da superfície do material. As mesmas imagens também mostraram que as nanofibras são longas e homogêneas, porém também apresentam alguns pontos pequenos de aglomeração, Figura 13(C). Isto pode estar relacionado a baixa viscosidade da solução, conforme estudos (ZARRINI et al., 2016).

As principais características dos três tipos de meios filtrantes estão apresentadas na Tabela 14. Os três meios filtrantes são tecidos não-trançados de fibras de para aramida (Kevlar), porém diferem em relação ao tipo de tratamento físico. O tratamento físico, que foi estudado e desenvolvido neste projeto, consiste em recobrir o meio filtrante sem tratamento com nanofibras produzidas através do polímero Nylon-6. A gramatura do meio filtrante recoberto com as nanofibras sofreu alteração em relação ao meio filtrante sem tratamento, devido a massa das nanofibras depositada sobre o mesmo. A camada de nanofibras que recobriu o filtro sem tratamento apresentou uma espessura de 0,20 mm. O recobrimento também gerou uma redução de 53,2 % no valor da permeabilidade inicial do material, sem tratamento, de 235 L/min.dm² para 125 L/min.dm². Essa redução pode ser explicada pela presença de menos e menores espaços vazios na superfície do filtro, ocasionado pela deposição das nanofibras (SYNHARAY et al., 2015).

Tabela 14 – Características principais dos meios filtrantes.

Tratamento físico	Sem tratamento	Chamuscado	Recoberto com nanofibras
Diâmetro médio das fibras (µm)	11,68±1,2	11,37±1,69	0,592±0,76
Gramatura (g/m²)	546	578	576
Espessura(mm)	2,8	2,6	3
Permeabilidade (L/min.dm²)	235	130	125

Fonte: Produção do próprio autor.

5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As condições ótimas de filtração foram determinadas através do uso do delineamento composto central rotacional (DCCR). Os efeitos da temperatura (na faixa de 140 a 170 °C) e pressão (na faixa de 1 a 4 bar) foram avaliados afim de obter-se o máximo volume de cera filtrada. Os resultados da filtração de cera de acordo com o modelo DCCR é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados do planejamento experimental para o volume de cera filtrada.

Ensaio	Volume filtrado (cm ³)
1	5,21
2	8,23
3	8,65
4	8,57
5	6,66
6	13,27
7	5,67
8	8,14
9	5,51
10	4,45
11	5,08

Fonte: Produção do próprio autor.

Os cálculos dos coeficientes de regressão (Tabela 16) foram utilizados para avaliar a significância dos efeitos de temperatura e pressão no volume de cera filtrada. Todos os parâmetros avaliados foram significativos para um grau de significância de 10%. Os efeitos lineares e quadráticos da temperatura e pressão foram significativos positivamente, enquanto que o efeito de interação foi significativo negativamente.

O modelo estatístico quadrático polinomial, que representa a dependência do volume de cera filtrada em relação a temperatura (T) e pressão (P) é descrito pela Equação 7.

$$\text{Volume filtrado} = 5,02 + 1,54T + 2,29T^2 + 0,91P + 0,75P^2 - 0,77 TP \quad (7)$$

Tabela 16 - Coeficientes de regressão para o volume filtrado de cera.

Fatores^a	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	Teste T	p*
Média	5,02	0,31	16,44	0,0037
T (1) (°C) (L)	1,54	0,19	8,21	0,0145
T (1) (°C) (Q)	2,29	0,22	10,26	0,0094
P (2) (bar) (L)	0,91	0,19	4,87	0,0396
P (2) (bar) (Q)	0,75	0,22	3,37	0,0781
1L por 2L	-0,77	0,26	-2,93	0,0996

^a L = efeito linear, Q = efeito quadrático.

* Nível de significância de 90% ($p < 0.10$). Se $p < 0.10$ o fator é significativo.

Fonte: Produção do próprio autor.

Para representar adequadamente os dados experimentais, a Equação (7) deve ser preditiva e significativa (MYERS et al., 2016). Assim, a análise residual foi efetuada, no qual consiste em: teste de significância do modelo baseado na análise de variância (ANOVA), cálculo do coeficiente de determinação (R^2) e teste F. Os resultados obtidos mostraram que o modelo é significativo, justificado pelo R^2 de 90%. Através dos valores de F calculado (8,67), este valor foi superior ao valor de F tabelado (3,45), sendo confirmado que o modelo é preditivo conforme apresentado na Tabela 17.

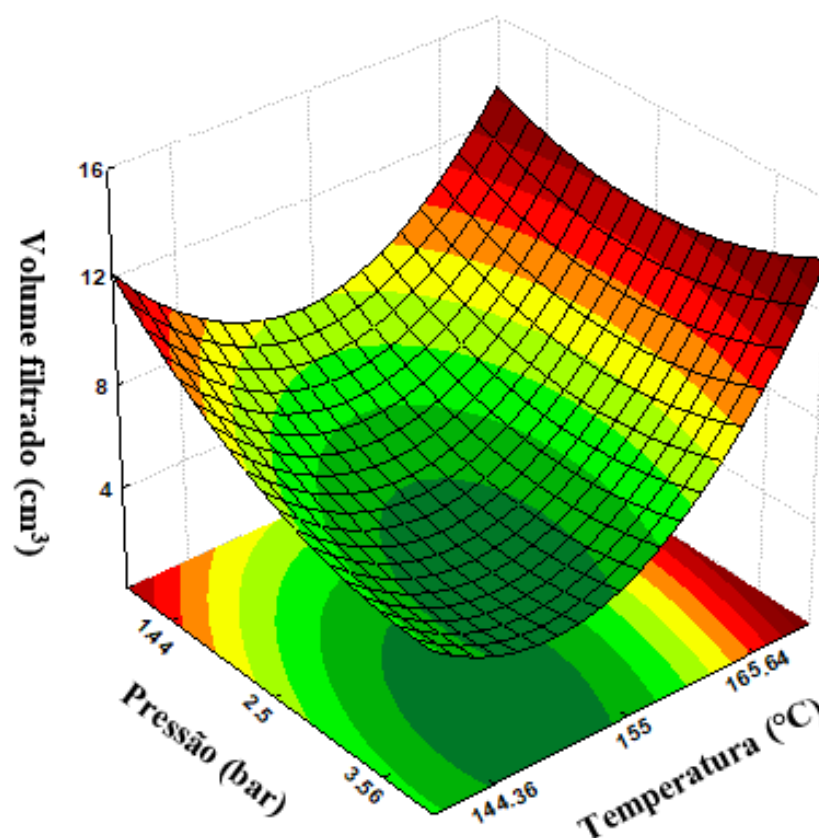
Tabela 17 - ANOVA do volume filtrado de cera com 90% do nível de confiança.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F_{calc} (90%)	F_{tab} (90%)	R²
Regressão	60,43	5	12,09	8,67	3,45	0,90
Resíduos	6,97	5	1,39			
Falta de ajuste	6,41	3	2,14			
Erro puro	0,56	2	0,28			
Total	64,28	10				

Fonte: Produção do próprio autor.

Como o modelo é estatisticamente adequado, a Equação (7) foi utilizada para gerar uma superfície de resposta, mostrando o volume de cera filtrada em função das variáveis independentes (temperatura e pressão), de acordo com a Figura 14.

Figura 14 - Superfície de resposta em função da pressão e temperatura para o volume de cera filtrado.



Fonte: Produção do próprio autor.

A temperatura foi o parâmetro que apresentou maior significância. O melhor valor de temperatura foi de 170 °C. Isso pode ser comprovado pelo fato de que quanto maior a temperatura, menor foi a viscosidade da cera encontrada (SHAMES, 2002).

Em relação à pressão, este parâmetro não foi tão significativo como a temperatura. Estudos mostraram que o mesmo meio filtrante pode exibir diferenças em termos da taxa de filtração, visto que as partículas sólidas podem bloquear parcialmente o meio filtrante logo após

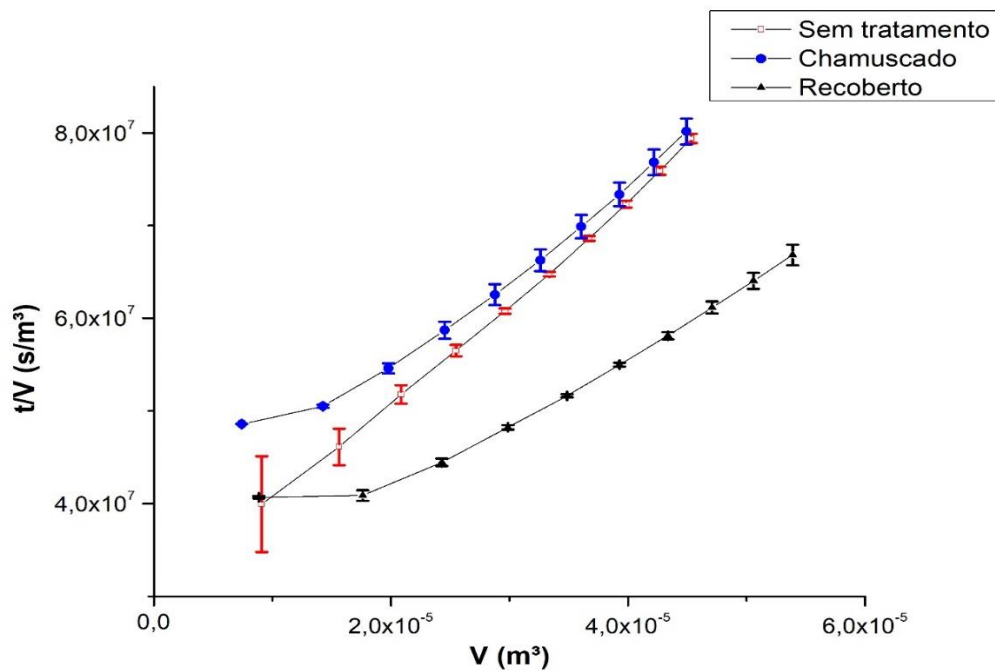
o início da filtração (KOCH e KRAMMER, 2015). Isso acaba sendo relatado na literatura como uma natureza estatística, mesmo em filtros perfeitamente homogêneos. Desta forma, a pressão tem uma influência de maior significância nos estágios iniciais da filtração, antes da formação completa da torta (ROUSSEL, NGUYEN e COUSSOT, 2007). Com base nesses estudos, a pressão escolhida foi de 2,5 bar. As maiores pressões causariam o desperdício de nitrogênio e o aumento de custos na filtração de cera.

Assim, as melhores condições escolhidas para maximizar o volume de cera filtrada foram a temperatura de 170 °C e a pressão de 2,5 bar para seguir os ensaios de filtração.

5.3 EXPERIMENTOS DE FILTRAÇÃO

Os ensaios de filtração foram realizados em triplicata, porém, para maior clareza, apenas uma das curvas foi apresentada (Figura 15). As curvas de filtração foram apresentadas com os valores experimentais de t/V versus V .

Figura 15 - Gráficos dos ensaios de filtração operados com filtro sem tratamento, chamuscado e recoberto com nanofibras.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados mostraram que o meio filtrante recoberto com nanofibras de Nylon-6 apresentou o maior volume de cera filtrada. As barras de erros, geradas pelo desvio padrão amostral, apresentaram maiores variações no início dos ensaios de filtração, para o meio filtrante sem tratamento. Isso ocorre devido ao ajuste manual da pressão de operação, o que dificulta a precisão no início do experimento.

A Tabela 18 apresenta os valores médios das variáveis obtidas durante os experimentos de filtração. Os parâmetros de filtração (K_p e B) foram obtidos através da linearização das curvas apresentadas na Figura 15 (GEANKOPLIS, 2003). O maior volume de cera filtrada ($5,39 \times 10^{-5} \text{ m}^3$) foi obtido pelo meio filtrante recoberto com nanofibras. O mesmo meio filtrante apresentou o menor valor de resistência específica da torta de filtração ($6,09 \times 10^{12} \text{ m kg}^{-1}$), e um valor intermediário de resistência do meio filtrante ($2,05 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$), quando comparado com os outros filtros.

Tabela 18 – Valores médios das variáveis obtidas pelos experimentos de filtração.

Tratamento físico	Sem tratamento	Chamuscado	Recoberto
$V \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3\text{)}$	$4,54 \pm 2,00 \cdot 10^{-7}$	$4,49 \pm 6,00 \cdot 10^{-7}$	$5,39 \pm 6,00 \cdot 10^{-7}$
$K_p \cdot 10^{12} \text{ (s m}^{-6}\text{)}$	$2,17 \pm 2,00 \cdot 10^{11}$	$1,76 \pm 9,00 \cdot 10^{10}$	$1,26 \pm 6,00 \cdot 10^{10}$
$B \cdot 10^7 \text{ (s m}^{-3}\text{)}$	$2,92 \pm 4,00 \cdot 10^6$	$3,87 \pm 4,00 \cdot 10^5$	$3,39 \pm 4,00 \cdot 10^6$
$\alpha \cdot 10^{12} \text{ (m kg}^{-1}\text{)}$	$10,50 \pm 8,00 \cdot 10^{10}$	$8,50 \pm 4,00 \cdot 10^{10}$	$6,09 \pm 3,00 \cdot 10^{10}$
$R_m \cdot 10^{12} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$1,79 \pm 2,00 \cdot 10^{11}$	$2,34 \pm 2,00 \cdot 10^{10}$	$2,05 \pm 2,00 \cdot 10^{11}$

Fonte: Produção do próprio autor.

Apesar de apresentar a menor permeabilidade, conforme já foi mostrado na Tabela 14, o filtro recoberto com nanofibras apresentou o maior volume de cera filtrada. Uma das possíveis justificativas para esse resultado é que a camada de 0,20 mm de espessura de nanofibras depositada sobre o meio filtrante sem tratamento atuou, junto com a pré-capa de 3 mm de perlita, como um auxiliar de filtração. Na literatura, encontram-se estudos sobre auxiliares de filtração, que confirmam que os mesmos são usados para aumentar a porosidade da torta de filtração, assim diminuem a resistência específica da mesma, acarretando em um maior volume de filtrado (DU et al., 2011; LEE e EITEMAN, 2001). Logo, isso está de acordo com os valores,

obtidos para o meio filtrante recoberto, que foram apresentados na Tabela 18. Menor valor da resistência específica da torta de filtração e, conseqüentemente, maior volume de cera filtrada.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo foi desenvolvido um novo tratamento físico na superfície de meios filtrantes, tecidos não-trançados de fibras de para aramida (Kevlar). O método Forcespinning foi utilizado, simultaneamente, para a produção das nanofibras, do polímero Nylon-6, e recobrimento do meio filtrante sem tratamento. As nanofibras produzidas são longas e homogêneas, e também possuem alta resistência térmica. O planejamento experimental permitiu encontrar a condição de operação ideal para os ensaios de filtração. A temperatura escolhida foi de 170 °C e a pressão foi de 2,5 bar.

A aplicação do tratamento físico, por recobrimento com nanofibras, foi avaliada na filtração de cera, a qual foi obtida como resíduo do processo de polimerização por adição de etileno. A avaliação foi realizada a partir da comparação do meio filtrante recoberto com um filtro sem tratamento e outro com tratamento – chamuscado. A comparação levou em conta o volume total de filtrado e a retenção de impurezas a partir do mesmo. Os melhores resultados foram obtidos com o meio filtrante recoberto com nanofibras. O volume de cera filtrado foi de $5,39E10^{-5}$ m³. A retenção de impurezas foi de 99,6%. O tratamento físico por recobrimento é uma tecnologia promissora, pois removeu praticamente toda impureza e coloração da cera, e pode ser aplicado em grande escala para apresentar resultados representativos reais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho que diferentes auxiliares de filtração podem gerar ao processo da purificação da cera bruta;
- Avaliar o melhor meio filtrante com o melhor auxiliar de filtração na purificação de ceras;
- Aplicar diferentes polímeros para produção de nanofibras e avaliar seu desempenho na filtração de líquidos viscosos;
- Produzir nanofibras impregnadas com biomateriais;
- Estudar a aplicação das nanofibras impregnadas com biomateriais na remoção de gases tóxicos.

8 REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil 2015 - Indústria brasileira de transformação de material plástico**. Associação Brasileira da Indústria Plástica, São Paulo - Brasil, 2015.

ABNISA, F.; WAN DAUD, W.M.A. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 71–85, 2014.

AKISHINO, J.K.; CERQUEIRA, D.P.; SILVA, G.C.; SWINKA-FILHO, V.; MUNARO, M. Morphological and thermal evaluation of blends of polyethylene wax and paraffin. **Thermochemica Acta**, v. 626, p. 9–12, 2016.

ALMEIDA, D.; MARQUES M. DE F. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. **Polímeros**, v. 26, p. 1-8, 2015.

AL-SALEM, S.M. Establishing an Integrated Databank for Plastic Manufacturers and Converters in Kuwait. **Waste Management**, v. 29, p. 479–484, 2009.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, p. 2625–2643, 2009.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. The Valorization of Plastic Solid Waste (PSW) by Primary to Quaternary Routes: From Re-Use to Energy and Chemicals. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 103 - 129, 2010.

ANUAR SHARUDDIN, S.D.; ABNISA, F.; WAN DAUD, W.M.A.; AROUA, M.K. A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 115, p. 308–326, 2016.

ARABIOURRUTIA, M.; ELORDI, G.; LOPEZ, G.; BORSELLA, E.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Characterization of the Waxes Obtained by the Pyrolysis of Polyolefin Plastics in a Conical Spouted Bed Reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 230–237, 2012.

ARTETXE, M.; LOPEZ, G.; ELORDI, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high-temperature thermal cracking. **Ind Eng Chem Res**, v. 51, p. 13915–13923, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12984**: Não tecido - Determinação da massa por unidade de área, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13371**: Não tecido - Determinação da espessura, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13706**: Não tecido - Determinação da permeabilidade ao ar, 1996.

AZNAR, P.; CABALLERO, M.A.; SANCHO, A.; FRANCE, E. Plastic waste elimination by

co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 409-420, 2006.

BACHMANN, M.; WENSCH-DORENDORF, M.; MÄDER, K.; BULANG, M.; ZEYNER, A. Preparation of synthetic alkane waxes and investigations on their suitability for application as dietary markers in farm animals. **Livestock Science**, v. 185, p. 110–116., 2016.

BIO INTELLIGENCE SERVICE. **Plastic Waste in the Environment**. 2011. Disponível em <<http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/plastics.pdf>>. Acesso em: 14 de mar. 2017.

BREMS, A.; DEWIL, R.; BAEYENS, J.; ZHANG, R. Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. **Natural Science**, v. 5, n. 6, p. 695–704, 2013.

BRIDGWATER, A.V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRUGGEN, B.V.; VANDECASTEELE, C. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. **Environmental Pollution**, v. 122, p. 435-445, 2003.

CABALLERO, B.M; LÓPEZ, A.; DE MARCO, I.; LARESGOITI, M.F.; CHOMÓN, M.J.; TORRES, A. Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 384-391, 2009.

CHEIS, D. **Revista Meio Filtrante: Nanotecnologia Aplicada Em Sistemas de Filtragem Por Membrana**. 2013. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/internas.asp?id=15748&link=noticias>> Acesso em: 10 de fev. 2017.

CHEN, J.; ZHU, Y.; NI, Q.; FU, Y.; FU, X. Surface modification and characterization of aramid fibers with hybrid coating. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 103–108, 2014.

DEMERS, V.; TURENNE, S.; SCALZO, O. Segregation measurement of powder injection molding feedstock using thermogravimetric analysis, pycnometer density and differential scanning calorimetry techniques. **Advanced Powder Technology**, v. 26, p. 997–1004, 2014.

DOTTO, G.L.; SANTOS, J.M.N.; TANABE, E.H.; BERTUOL, D.A.; FOLETTO, E.L.; LIMA, E.C.; PAVAN F.A. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning[®] technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 120–129, 2017.

DU, L.; CHEN, X.; LI, W.; ZHU, Q. A study on enhancement of filtration process with filter aids diatomaceous earth and wood pulp cellulose. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, p. 792-798, 2011.

FISCH, G.; CARDOSO, M. Mechanism of Fouling in Slurry Polymerization Reactors of Olefins. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 9426-9432, 2016.

GARCÍA, G.B.; DE HOCES, M.C.; GARCÍA, C.M.; PALOMINO, M.T.C.; GÁLVEZ, A.R.; MARTÍN-LARA M.A. Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill

- solid waste. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 104–111, 2014.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport Processes and Unit Operations**. 4 ed. Prentice-Hall, 2003.
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY D.E.; JOY, D.C.; LYMAN, C.E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3 ed. Springer US, 2003.
- GOLDSTEIN, R.J. **Fluid Mechanics Measurements**. 2 ed. CRC, 1996.
- HINDY, K.T., SIEVERT, J., LÖFFLER, F. Influence of cloth structure on operational characteristics of pulse-jet cleaned filter bags. **Environment International**, v. 13, p. 175–181, 1987.
- IWAŃSKI, M.; MRUGAŁA, J.; CHOMICZ-KOWALSKA, A. Optimization of composition of asphalt concrete with synthetic wax modified foamed bitumen in scope of resistance to climatic conditions. **Procedia Engineering**, v. 172, p. 409–416, 2017.
- JACKSON, T.; SAMANTA, S. Characterization of kevlar fiber and its composites: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 1381–1387, 2015.
- KOCH, M.; KRAMMER, G. Permeability distribution for filter media characterization in solid liquid filtration. **Powder Technology**, v. 271, p. 182–186, 2015.
- KUMAR, S.; PANDA, A.K.; SINGH, R.K. A Review on Tertiary Recycling of High-Density Polyethylene to Fuel. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 893–910, 2011.
- LEE, S.A.; EITEMAN, M.A. Ground kenaf core as a filtration aid. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 155–161, 2001.
- LEI, H.; ZHANG, X.; ZHU, L.; ZHU, X.; QIAN, M.; YADAVALLI, G.; YAN, D., WU, J.; CHEN, S. Optimizing carbon efficiency of jet fuel range alkanes from cellulose co-fed with polyethylene via catalytically combined processes. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 45–54, 2016.
- LI, D; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? **Advanced Materials**, v. 16, p. 1151–1170, 2004.
- LI, T.; WANG, R.; LOU, C.; LIN, J. Static and dynamic puncture behaviors of compound fabrics with recycled high-performance Kevlar fibers. **Composites Part B**, v. 59, p. 60–66, 2014.
- LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 346–368, 2017.
- LÓPEZ, A.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B.M.; LARESGOITI, M.F.; ADRADOS, A.; TORRES, A. Pyrolysis of Municipal Plastic Wastes II: Influence of Raw Material Composition under Catalytic Conditions. **Waste Management**, v. 31, p. 1973–1983, 2011.

LU, X.; BIAN, X.; SHI, L. Preparation and characterization of NF composite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 210, p. 3-11, 2002.

LUO, X.; WU, S.; YANG, Y.; JIN, N.; LIU, S.; HUANG, B. Deposition of titanium coating on SiC fiber by chemical vapor deposition with Ti-I₂ system. **Applied Surface Science**, v. 406, p. 62–68, 2017.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. Edgar Blücher Ltda, 2 ed., São Paulo-Brasil, 1999.

MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A.C. **Identificação de Plásticos: uma ferramenta para a reciclagem**. EDUFSCar, São Carlos - Brasil, 1997.

MAREK, A.A.; ZAWADIAK, J.; PIOTROWSKI, T.; HEFCZYC, B. A new efficient method for the processing of post-consumer polypropylene and other polyolefin wastes into polar waxes. **Waste Management**, v. 46, p. 62-67, 2015.

MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. McGraw-Hill Education, 2004.

MCCREATH, S.B.; DELGODA, R. **Pharmacognosy: Fundamentals, Applications and Strategies**. Academic Press, 2017.

MERUSI, F.; FILIPPI, S.; POLACCO, G. Effect of synthetic and functionalized waxes on bituminous binders: From the glassy state to the intermediate viscoelastic domain. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 541–555, 2017.

MILNE, G.W.A. **Gardner's Commercially Important Chemicals: Synonyms, Trade Names, and Properties**. Wiley, 2005.

MISKOLCZI, N.; ANGYAL, A.; BARTHA, L.; VALKAI, I. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1032-1040, 2009.

MU, Y.; SAFFARZADEH, A.; SHIMAOKA, T. Influence of ignition process on mineral phase transformation in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash: implications for estimating loss-on-ignition (LOI). **Waste Management**, v. 59, p. 222–228, 2017.

MULLIN, W.J. **Crystallization**. 4 ed. Butterworth-Heinemann, 2001.

MUNIR, A. **Dead End Membrane Filtration**. Laboratory Feasibility Studies in Environmental Engineering. 2006. (1-33).

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C.; ANDERSON-COOK, C.M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. Wiley, 2016.

NORRIS I.D.; SHAKER M.M.; KO F.K.; MACDIARMID A.G. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: Polyaniline/polyethylene oxide blends. **Synthetic Metals**, v. 114, p. 109-114, 2000.

OYAKE-OMBIS, L.; VAN VLIET, B.J.M.; MOL, A.P.J. Managing plastic waste in East Africa: Niche innovations in plastic production and solid waste. **Habitat International**, v. 48, p. 188-197, 2015.

PEIG, D.B. **Revista Meio Filtrante**: s diferenças entre nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa. 2011. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=740&link=ultima&fase=C&retorno=c&retorno=b>> Acesso em: 11 de fev. 2017.

PLASTICS EUROPE - Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers. **Plastics - The Facts 2014 - An analysis of European latest plastic production, demand and waste data**. 2015. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20121120170458-final_plasticsthefacts_nov2012_en_web_resolution.pdf>. Acesso em: 10 de mar. 2017.

PURCHAS, D.B.; SUTHERLAND, K. **Handbook of Filter Media**. 2 ed. Elsevier Science, 2002.

REN, Z.; GAO, H.; ZHANG, H.; LIU, X. Effects of fluxes on the structure and filtration properties of diatomite filter aids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 130, p. 28 – 33, 2014.

ROUSSEL, N.; NGUYEN, T.L.H.; COUSSOT, P. **Physical Review Letters**, v. 98, p. 114502 (1-4), 2007.

SARKAR, K.; GOMEZ, C.; ZAMBRANO, S.; RAMIREZ, M.; DE HOYOS, E.; VASQUEZ, H.; LOZANO, K. Electrospinning to Forcespinning. **Materials Today**, v. 13, p. 12–14, 2010.

SHAMES, I.H. **Mechanics of Fluids**. 4 ed. Mcgraw-Hill (Tx), 2002.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. LTC Editora, 2006.

SINGH, N.; HUI, D., SINGH, R.; AHUJA, I.P.S.; FEO, L.;FRATERNALI, F. Recycling of Plastic Solid Waste: A State of Art Review and Future Applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 115, p. 409-422, 2017.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. The waste-to-energy framework for integrated multi-waste utilization: Waste cooking oil, waste lubricating oil, and waste plastics. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2544–2551, 2010.

SINHA-RAY, S.; SINHA-RAY, S.; YARIN, A.L.; POURDEYHIMI, B. Application of solution-blown 20-50nm nanofibers in filtration of nanoparticles: The efficient van der Waals collectors. **Journal of Membrane Science**, v. 485, p. 132–150, 2015.

SIOUTOPOULOS, D.C.; KARABELAS, A.J. Evolution of Organic Gel Fouling Resistance in Constant Pressure and Constant Flux Dead-End Ultrafiltration: Differences and Similarities. **Journal of Membrane Science**, v. 511, p. 265–277, 2006.

SOARES, J.B.P.; MCKENNA, T.F.L. **Polyolefin Reaction Engineering**. Wiley-VCH. 2012.

SUTHERLAND, K.S.; CHASE, G. **Filters and Filtration Handbook**. 5 ed. Elsevier Science, 2008.

TEO, W.; RAMAKRISHNA, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. **Nanotechnology**, v. 17, p. r89-r106, 2006.

WENG, B.; XU, F.; GARZA, G.; ALCOUTLABI, M.; SALINAS, A.; LOZANO, K. The production of carbon nanotube reinforced poly(vinyl) butyral nanofibers by the forcespinning method. **Polymer Engineering and Science**, p. 81–87, 2015.

WENG, B.; XU, F.; LOZANO, K. Development of hierarchical structured carbon nanotube-nylon nanofiber mats. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 1–7, 2015.

WENG, B.; XU, F.; LOZANO, K. Mass production of carbon nanotube-reinforced polyacrylonitrile fine composite fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 1–9, 2014.

WILEY, VCH. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 1. ed. JOHN WILEY REFERENCE, 2011.

WONG, S.L.; NGADI, N.; ABDULLAH, T.A.T.; INUWA, I.M. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1167–1180, 2015.

XIANG, L.; ANTON, N.; ARPAGAUS, C.; BELLETEIX, F.; VANDAMME, T.F. Nanoparticles by Spray Drying Using Innovative New Technology: The Buchi Nano Spray Dryer B-90. **Journal of Controlled Release**, v. 147, p. 304–310, 2010.

YALCINKAYA, F.; YALCINKAYA, B.; PAZOUREK, A.; MULLEROVA, J.; STUCHLIK, M.; MARYSKA, J. Surface Modification of Electrospun PVDF/PAN Nanofibrous Layers by Low Vacuum Plasma Treatment. **International Journal of Polymer Science**, v. 7, p. 683-689, 2016.

YUAN, M.; ZHOU, T.; HE, J.; CHEN, L.. Formation of boron nitride coatings on silicon carbide fibers using trimethylborate vapor. **Applied Surface Science**, v. 382, p. 27–33, 2016.

ZANDER, N.E. Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 1-9, 2015.

ZARRINI, K.; RAHIMI, A.A.; ALIHOSSEINI, F.; FASHANDI, H. Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofiber. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3645 – 3654, 2016.

ZHANG, X.; LU, Y. Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost. **Polymer Reviews**, v. 54, p. 677-701, 2014.

ZHAO, F.; SI, C.; HU, Q.; XUE, G.; NI, Q.; JIANG, Q.; QIU, Y. Antimicrobial three dimensional woven filters containing silver nanoparticle doped nanofibers in a membrane bioreactor for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 130-139, 2016.

9 ANEXO – ARTIGO submetido à revista Chemical Engineering Research and Design

Purification of crude wax using a filter medium modified with a nanofiber physical surface treatment

Juliano Missau^a, Juliana De Gregori^a, Eduardo Hiromitsu Tanabe^{a,*}, Guilherme Luiz Dotto^a, Daniel Assumpção Bertuol^a and Luciano Peske Ceron^b.

^a Environmental Processes Laboratory (LAPAM), Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria – UFSM, Avenida Roraima 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS, Engineering College, Chemical Engineering Department, Av. Ipiranga, 6681 Partenon, 90619-900 Porto Alegre, RS, Brazil

* Corresponding author at: UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

E-mail address: edutanabe@yahoo.com.br (E.H. TANABE)

ABSTRACT

The presence of inorganic substances in the composition of crude wax decreases its commercial value, necessitating purification of the product. A new physical surface treatment for filter media involving the application of nanofibers of nylon-6 polymer was developed using the Forcespinning[®] equipment. The performance of the nanofiber-covered filter was compared with the results obtained for other filter media of the same composition (nonwoven aramid fiber fabric), one without physical treatment, and another treated using singeing. An experimental design was carried out to find the optimum operating temperature and pressure (170 °C and 2.5 bar, respectively). The filtrate volume, specific resistance of the filter cake, and filter medium resistance were determined keeping the filtration time, temperature, and pressure constant at 1

h, 170 °C, and 2.5 bar, respectively. The nanofiber-covered filter showed the best performance, providing a higher wax filtrate volume and greater retention of inorganics, with values of $5.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ and 99.6%, respectively.

KEYWORDS

Crude wax, Filter media coating, Filtration, Forcespinning, Nanofiber, Physical surface treatment

1 INTRODUCTION

Plastics are durable, lightweight, and versatile, enabling their use in a diverse range of applications (Brems et al., 2013). An important group of plastics is the polyolefins. The advantages of this group include the facts that they are odorless, nontoxic, and offer good chemical resistance. The worldwide market for polypropylene (PP) is expected to reach 62.4 million metric tons by 2020 (Marek et al., 2015). The demand for plastics results in the generation of large quantities of plastic solid waste (PSW), which must be recycled for reasons that are both economic and environmental (Oyake-Ombis et al., 2015; Aznar et al., 2006). There are four main types of recycling processes, namely primary recycling (in-plant recycling), secondary recycling (mechanical recycling), tertiary recycling (chemical recycling), and quaternary recycling (energy recovery) (Wong et al., 2015). Chemical recycling can be achieved using techniques including pyrolysis, cracking, gasification, and chemolysis (Al-Salem et al., 2009).

Pyrolysis is a thermal decomposition process that occurs in the absence of oxygen. It is a promising option for the conversion of polymers into three major products: wax, oil, and gas (Lopez et al., 2017). These products are of value in the cosmetics, petrochemical, and other industries (Anuar Sharuddin et al., 2016; Almeida and Marques, 2015; Singhabhandhu and Tezuka, 2010). Pyrolysis does not cause contamination of water and is considered a green technology (Abnisa and Wan Daud, 2014). Solid wastes from offshore oil and gas production facilities are also a major source of paraffin wax (Oliveira et al., 2009). There are many applications for wax. Synthetic wax can be used in applications as diverse as dietary markers in farm animals (Bachmann et al., 2016), modifiers of base bitumen (Merusi et al., 2017; Iwański et al., 2017), and temperature indicators for electrical connections in power distribution networks (Akishino et al., 2016). However, before they can be used, purification is required of

the waxes obtained from pyrolysis processes and the solid wastes derived from offshore oil and gas facilities.

The purification of wax consists of the removal of inorganic substances that may be incorporated in it, as well as decoloration (Wiley-VCH, 2011). The crude wax purification technique used in this work was dead-end filtration under constant pressure, with the feed flow being forced perpendicularly through a filter medium that retained the impurities present in the wax, producing a filter cake and resulting in the outflow of a clarified fluid (Guan et al., 2017). The filter medium used was a nonwoven aramid fiber fabric (Kevlar). This was selected due to its good mechanical strength, thermal stability, and energy absorption properties (Li et al., 2014; Jackson and Samanta, 2015).

Different types of physical treatments have been developed with the aim of increasing the performance of materials, including (GPTMS/rGO) coating on AA-2024 aluminum alloy (Dun and Zuo, 2017), deposition of titanium coating on SiC fiber (Luo et al., 2017), boron nitride coatings on silicon carbide fibers (Yuan et al., 2016) and surface modification of aramid fibers with hybrid coating (Chen et al., 2014). Other physical treatments that have been applied to filter media in order to increase filtration capacity include singeing, calendaring, membrane coating, and laminating (Cirqueira et al., 2017; Qian et al., 2015). However, to the best of our knowledge, there have been no studies of the purification of crude waxes involving dead-end filtration and the use of filter media submitted to different types of physical treatments. The present work describes the coating of the filter medium with nanofibers produced by the Forcespinning[®] method (Sarkar et al., 2010). This equipment has been used previously to produce the following nanofibers: polyacrylonitrile (PAN) (Weng et al., 2014), poly(vinyl) butyral (PVB) (Weng et al., 2015a), nylon-6 (Weng et al., 2015b), Sn/C composite (Agubra et al., 2016), and chitosan/polyamide (Dotto et al., 2017). Nylon-6 nanofibers were used here as a filter coating, due their good thermal resistance (Weng et al., 2015b).

The objective of this work was therefore to develop a new physical treatment involving covering the filter with nanofibers. Different filter media (untreated, singed, and covered with nanofibers) were evaluated in the purification of crude wax. Firstly, the optimal parameters for the filtration process were determined using a central composite rotatable design (CCRD). Subsequently, nylon-6 nanofibers produced by the Forcespinning[®] method were used to cover the filter medium. Finally, for each type of surface treatment, evaluation was made of the following filtration parameters: total volume of filtrate, specific resistance of the cake, and the resistance of the filter medium.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 *Materials*

Waste crude wax was kindly donated by the company Alkaest (Brazil). Perlite was obtained from Imerys (Argentina). Nylon-6 (Mw = 11,202) and formic acid (98%, HPLC grade) were purchased from Sigma Aldrich. Filter media without and with physical treatment (singeing) were supplied by Renner Têxtil (Brazil).

2.2 *Characterization of the materials*

The solids content of the wax was measured by loss-on-ignition, using a muffle furnace (model 1109, Ind. Magnus, Brazil) operated at 500 °C for 2 h (Mu et al., 2017). The chemical groups present in the wax were identified by FTIR spectroscopy (IR Prestige 21, Shimadzu, Japan) (García et al., 2014). The viscosity of the wax was measured as a function of temperature using a viscometer (VS/003, Brookfield, USA) (Goldstein, 1996). The specific mass of the crude wax was determined with a gas pycnometer (Ultrapyc 1200e, Quantachrome Corporation, USA) (Demers et al., 2014).

The grammages of the filter media were determined with a semi-analytical balance (model PB 303, Mettler Toledo, USA), following the NBR 12984:2009 standard procedure (Nonwoven - Determination of Mass per Unit Area). The filter thickness was measured with a thickness gauge (model M-73210-T, Mainard, Brazil), according to the NBR 13371:2005 procedure (Nonwoven - Determination of Thickness). The permeability of the filter media were determined with a Permeabilimeter (model 6940, Karl Schroder KG, Weinheim), following the NBR 13706:1996 procedure (Nonwoven - Determination of air permeability).

The morphological characteristics of the filter media and the nylon-6 nanofibers were observed by scanning electron microscopy (SEM) (TESCAN, Czech Republic) (Goldstein et al., 2003). The mean nanofiber diameter was determined from the SEM micrographs using Image J software (NIH Image, USA) (Li et al., 2010). Thermogravimetric analysis (TGA) of the nanofibers was performed using a TGA-50 analyzer (Shimadzu, Japan) (Weng et al., 2015b).

2.3 Procedures

2.3.1 Preparation of nylon-6 nanofibers and covering of filter media

Nylon-6 nanofibers were produced using a Forcespinning[®] system (model L1000-MS, FibeRio, USA), as shown in Figure 1. A solution was prepared by dissolving 25 wt% of nylon-6 in formic acid (98%) (Weng et al., 2015b). Approximately 2 mL of the solution was fed into the spinneret. Half-inch 30-gauge needles were connected to the spinneret solution. The equipment was operated for 9 min at a rotational speed of 10000 rpm, with the fibers collected on equally spaced vertical steel pillars. Covering of the filter was achieved by attaching it to the vacuum creation system (VCS) aligned with the collectors, which was operated at 75% of maximum suction power.

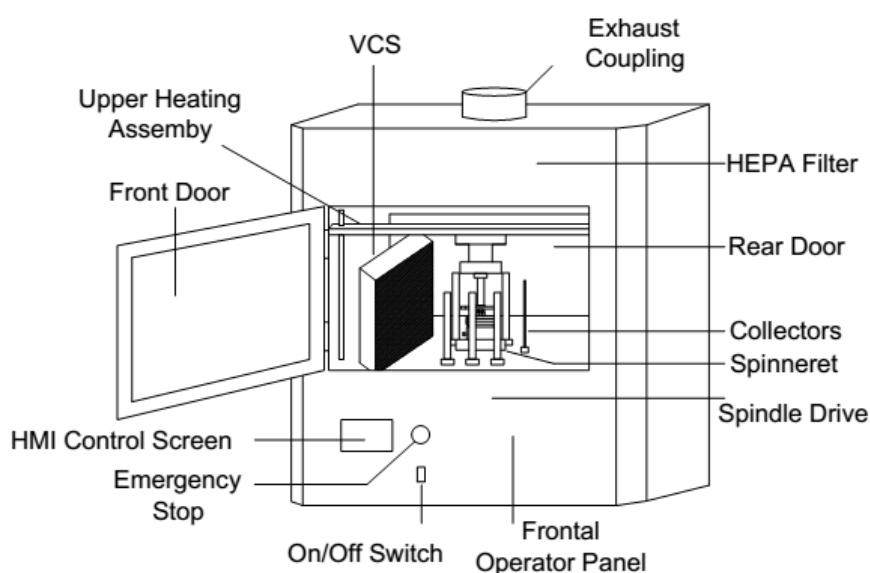


Figure 1 - Schematic illustration of the Forcespinning[®] equipment used to produce the nylon-6 nanofibers.

2.3.2 Experimental apparatus and filtration experiments

The experiment apparatus used for the filter measurements is shown in Figure 2. Firstly, the crude wax sample was quartered to ensure homogeneity (Mullin, 2001), followed by addition of approximately 3 wt% of perlite to the quartered wax (Purchas and Sutherland, 2002) and heating the mixture until it became fluid. The filter was positioned between the two flanges, with a metal screen placed on the lower flange as a support. Perlite was deposited on the filter, forming a 3 mm thick pre-coat (Purchas and Sutherland, 2002). The apparatus was then connected to the bottom of the cylinder and the wax sample was fed to the top of the cylinder.

After the system had reached thermal equilibrium, the cylinder was closed with the top cover and the nitrogen gas piping was connected. The pressure was maintained constant by controlling the nitrogen flow using a manometer (Dhabhai et al., 2016). The filtration time was measured from the moment when the first drop of filtrate appeared. Finally, the volume of filtered wax in the system was measured and the ash content of the product was determined.

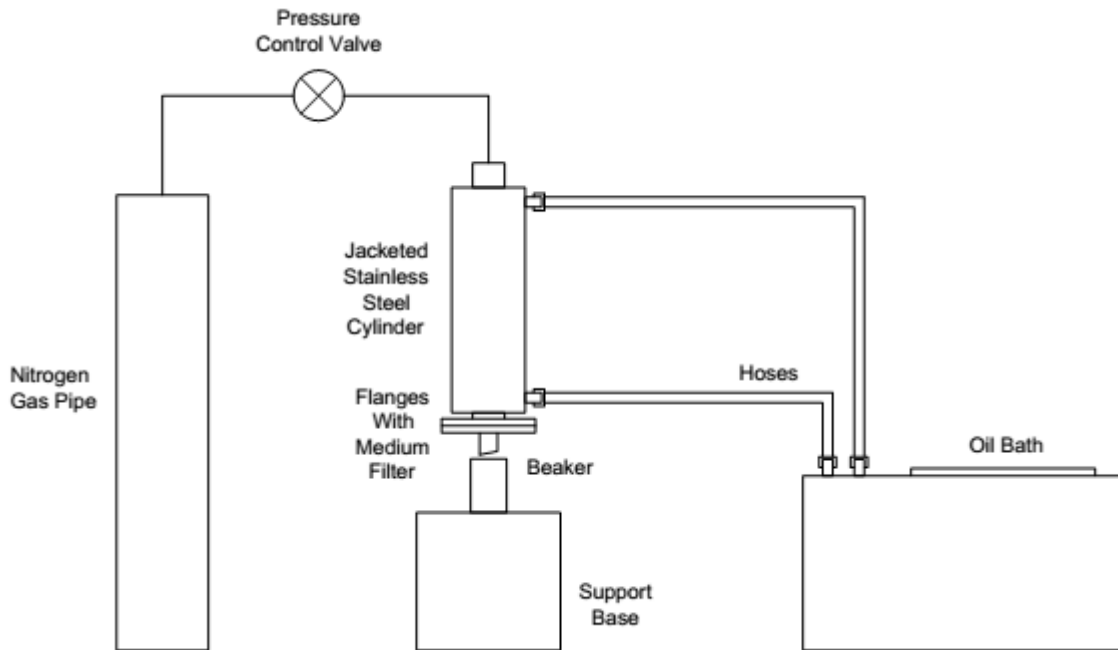


Figure 2 - Schematic illustration of the filtration setup.

2.3.3 Experimental design

A 2^2 central composite rotatable design (CCRD), with three central points and four axial points, was applied in order to obtain the optimal filtration conditions that provided the greatest amount of filtered wax. Three replicates at the center point were used to estimate the error sum of squares (Chielle et al., 2016; Myers et al., 2016). The experimental conditions, factors, and levels were established in preliminary tests and are presented in Table 1. The experimental design was generated using Statistica v. 10.0 software (Statsoft Inc.). The response variable was the total volume of filtered wax. In these tests, only the untreated filter medium was used. The filtration time was set at 10 min.

Table 1 - Experimental conditions of temperature (T) and pressure (P), according to the central composite design.

Assay	T (°C) ^a	P (bar) ^a
1	144.36 (-1)	1.44 (-1)
2	165.64 (1)	1.44 (-1)
3	144.36 (-1)	3.56 (1)
4	165.64 (1)	3.56 (1)
5	140 (-1.41)	2.5 (0)
6	170(1.41)	2.5 (0)
7	155 (0)	1.0 (-1.41)
8	155 (0)	4.0 (1.41)
9	155 (0)	2.5 (0)
10	155 (0)	2.5 (0)
11	155 (0)	2.5 (0)

^a The coded values of the variables are in parentheses.

2.3.4 Application of filter media with different physical surface treatments

The different filter media were evaluated in terms of the volume of filtrate obtained, using the optimal temperature and pressure conditions determined from the experimental design. In this step, the filter media used were either untreated or physically treated (singed or covered with nylon-6 nanofibers). The filtration time was 1 h. The specific resistance of the cake and the resistance of the filter medium were determined from Equation 1, as used previously elsewhere (Sioutopoulos and Karabelas, 2016; Koch and Krammer, 2015; Mahdi and Holdich, 2013).

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu\alpha C_s}{2A^2(\Delta P)}V + \frac{\mu Rm}{A(\Delta P)} = K_p V + B \quad (1)$$

where V denotes the filtrate volume (m³), A is the cross-sectional area of the filter (m²), t is the filtration time (s), μ is the viscosity of the filtrate (Pa.s), α is the specific cake resistance (m/kg), Rm is the resistance of the filter medium (m⁻¹), C_s is the solids concentration (kg solids/m³ filtrate), and ΔP is the pressure drop across the filter (N/m²). K_p (s/m⁶) and B (s/m³) are the filtration parameters. The operating conditions are listed in Table 2.

Table 2 - Operational conditions during the laboratory-scale liquid filtration tests.

ΔP (N/m ²)	T (°C)	A (m ²)	Cs (kg/m ³)	μ (kg/m.s)	ρ (g/cm ³)
250000	170	4.71x10 ⁻⁴	58.86	0.00195	0.9679

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of the materials

The loss-on-ignition test results showed that the impurities content of the crude wax was about 1.7%. These results were obtained as the average of ten analyses.

Figure 3 shows the Fourier transform infrared (FTIR) spectrum of the crude wax. The absorption frequencies were characteristic of normal alkanes, hence characterizing the wax as paraffin. The main characteristic vibrations of this class of compounds are due to the axial and angular deformations of C-H. The FTIR spectrum of the crude wax showed the following characteristic bands: 2956.04 cm⁻¹ (asymmetric axial deformation of CH₃); 2916.49 cm⁻¹ and 2848.98 cm⁻¹ (symmetric axial deformations of CH₂); 1471.75 cm⁻¹ and 1463.07 cm⁻¹ (symmetric angular deformations of CH₂); 1377.23 cm⁻¹ (symmetric angular deformation of CH₃); 729.12 cm⁻¹ and 719.48 cm⁻¹ (doublet asymmetric in-plane CH₂ deformations) (Silverstein et al., 2006).

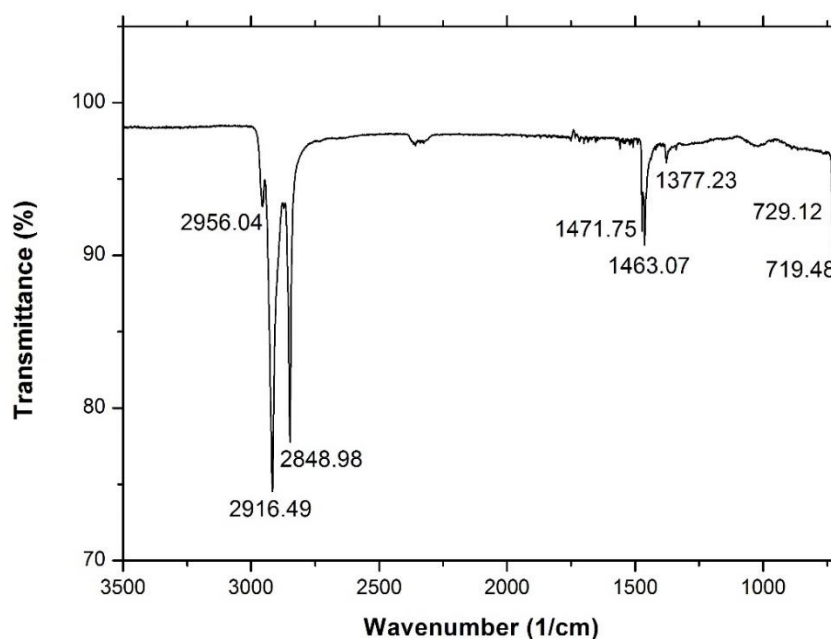


Figure 3 - FTIR spectrum of the crude wax.

The viscosity of the crude wax, measured (in triplicate) as a function of temperature, showed a linear decrease as the temperature increased (Table 3) (Shames, 2002). The density of the crude wax was $0.9679 \pm 0.003 \text{ g/cm}^3$, obtained as the average of ten analyses using helium pycnometry.

Table 3 - Variation of the viscosity of the crude wax as a function of temperature.

Temperature (°C)	Viscosity (cp)
130	29 ± 0.35
140	3.45 ± 0.15
150	3.15 ± 0.3
160	2.00 ± 0.45
170	1.95 ± 0.15

Figure 4 shows the TGA results for the nylon-6 nanofibers. It can be seen from the TGA curve that the nanofibers started to degrade at around 380 °C, and were fully degraded below 480 °C. This analysis confirmed that the nanofibers were obtained from the nylon-6 polymer, and also confirmed the high thermal resistance of these nanofibers (Weng et al., 2015b).

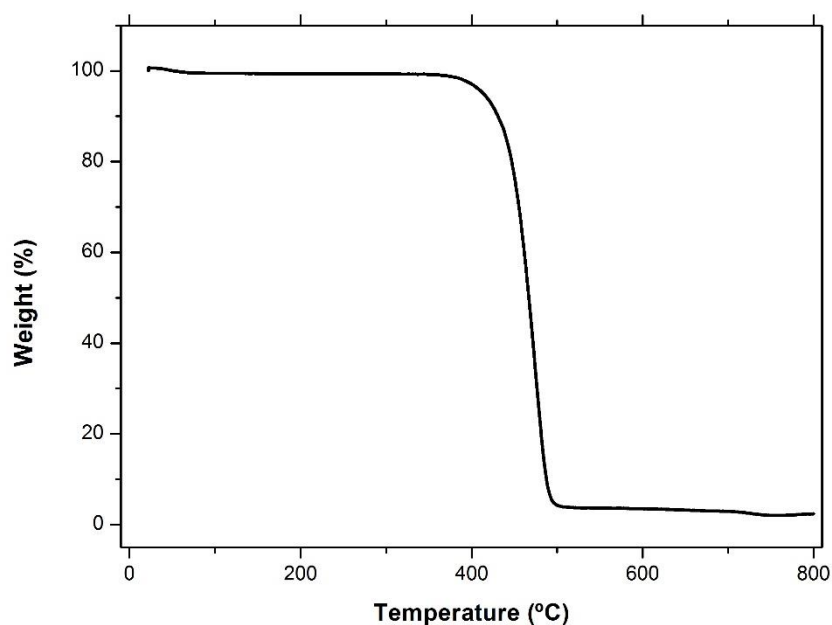


Figure 4 - TGA curve for the nylon-6 nanofibers.

Figure 5 shows SEM images of the surfaces of all the filter media (untreated, singed, and nanofiber-covered), revealing differences in the surfaces of the media. The fiber diameters were analyzed using Image J software.

It can be seen from Figures 5(c) and 5(f) that in the case of the covered filter, the covering affected almost the entire filter surface, leading to greater uniformity of the fibers and fewer empty spaces, ensuring better coverage of the material with nanofibers. The images show that the nanofibers were long and homogeneous, but with some sites of agglomeration (Figure 5(c)), which could have been due to the low viscosity of the solution (Zarrini et al., 2016). The main characteristics of the filter media are provided in Table 4. The difference between the weights of the untreated filters and the filters covered with nanofibers was due to the mass of the deposited nanofibers. The nanofiber layer had a thickness of 0.20 mm and caused a decrease of 53.2% in the initial permeability, compared to the untreated filter, from 235 L/min.dm² to 125 L/min.dm².

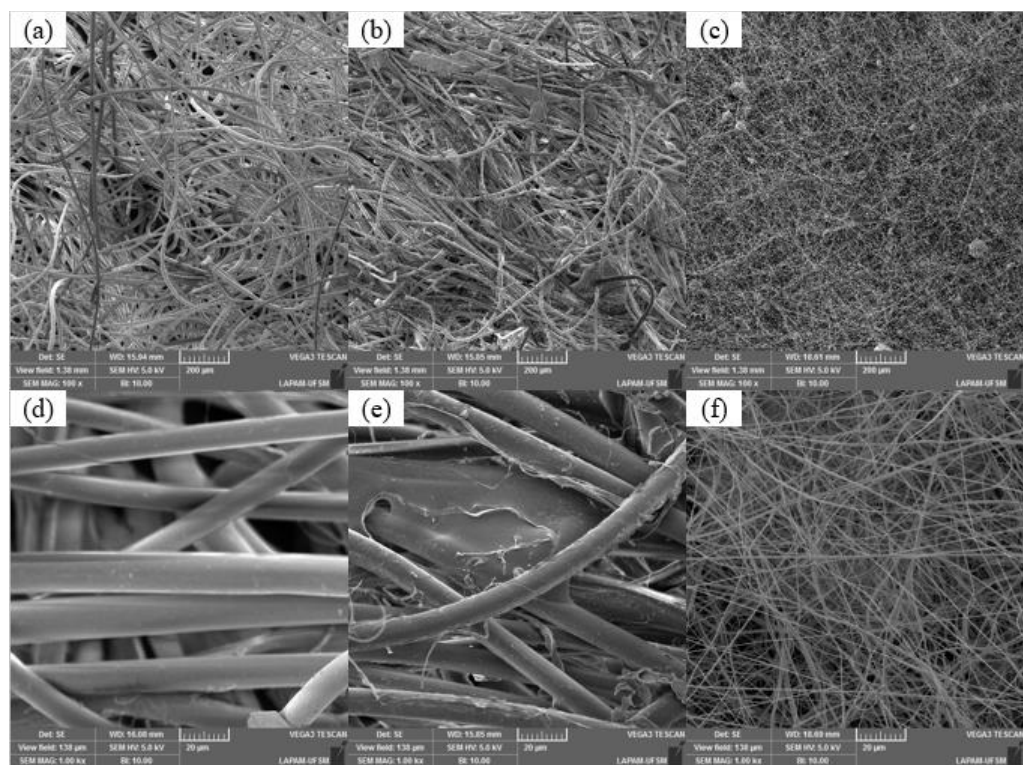


Figure 5 - SEM images of the untreated (a), singed (b), and nanofiber-covered (c) filter media, at 100x magnification. Images (d), (e), and (f) are of the untreated, singed, and nanofiber-covered filter media, respectively, at a magnification of 1000x.

Table 4 - Characteristics of the filtration media.

Surface treatment	Untreated	Singed	Nanofiber-covered
Average fiber diameter (μm)	11.68 \pm 1.2	11.37 \pm 1.69	0.592 \pm 0.76
Grammage (g/m^2)	546	578	576
Thickness (mm)	2.8	2.6	3
Permeability ($\text{L}/\text{min}.\text{dm}^2$)	235	130	125

3.2 Statistical analysis

The optimal filtration conditions were determined using the central composite rotatable design (CCRD). The effects of temperature (in the range from 140 to 170 °C) and pressure (in the range from 1 to 4 bar) were evaluated in order to obtain the maximum volume of filtered wax. The results for wax filtration according to the CCRD are shown in Table 5 (Chielle et al., 2016).

Table 5 - Experimental volumes of filtered wax obtained in experiments performed according to the CCRD model.

Assay	Filtered volume (cm^3)
1	5.21
2	8.23
3	8.65
4	8.57
5	6.66
6	13.27
7	5.67
8	8.14
9	5.51
10	4.45
11	5.08

Calculation of the regression coefficients (Table 6) was used to evaluate the significance of the effects of temperature and pressure on the volume of filtered wax. All the parameters evaluated were significant. The linear and quadratic effects of temperature and pressure were positively significant, while the interaction effect was negatively significant ($p < 0.10$).

Table 6 - Regression coefficients for the effects of temperature and pressure on the volume of filtered wax.

Factor ^a	Regression coefficient	Standard error	t-test	p*
Mean	5.02	0.31	16.44	0.0037
Temperature (1) (°C) (L)	1.54	0.19	8.21	0.0145
Temperature (1) (°C) (Q)	2.29	0.22	10.26	0.0094
Pressure (2) (bar) (L)	0.91	0.19	4.87	0.0396
Pressure (2) (bar) (Q)	0.75	0.22	3.37	0.0781
1L by 2L	-0.77	0.26	-2.93	0.0996

^a L = linear effect, Q = quadratic effect.

* Significance level of 90% (p<0.10). If p<0.10, the factor is significant.

The polynomial quadratic model for the dependence of the volume of filtered wax on T (coded value) and P (coded value) is shown in Equation 2.

$$\text{Filtered volume} = 5.02 + 1.54T + 2.29T^2 + 0.91P + 0.75P^2 - 0.77 TP \quad (2)$$

In order to satisfactorily represent the experimental data, the statistical model (Equation 2) should be predictive and significant (Myers et al., 2016). Therefore, analysis of residuals was also performed, which consisted of a significance test of the model fit based on analysis of variance (ANOVA), calculation of the coefficient of determination (R^2), and the F-test. The results obtained were predictive at the 90% confidence limit, since the calculated F value (8.67) was higher than the tabulated F value (3.45), as shown in Table 7.

Table 7 - ANOVA of the filtered volume of wax model at a 90% level of confidence.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F _{calc} (90%)	F _{tab} (90%)	R ²
Regression	60.43	5	12.09	8.67	3.45	0.90
Residuals	6.97	5	1.39			
Lack of fit	6.41	3	2.14			
Pure error	0.56	2	0.28			
Total	64.28	10				

Since the model was statistically valid, Equation 2 was used to generate a response surface (Figure 6) showing the volume of filtered wax as a function of the independent variables (temperature and pressure).

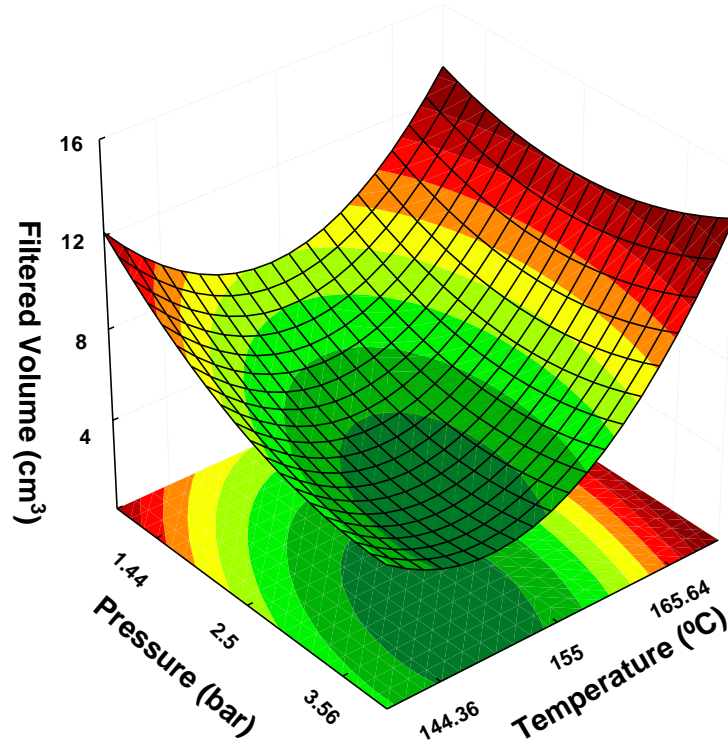


Figure 6 - Response surface for the volume of filtered wax as a function of temperature and pressure.

The temperature was the parameter that showed the greatest significance. The best temperature was around 170 °C, due to the fact that the higher the temperature, the lower the viscosity of the wax (Shames, 2002), enabling the wax to pass more easily through the filter medium.

The effect of pressure was not as significant as that of temperature. Studies have shown that the same filter media may exhibit differences in terms of filtration rate and clarification of the filtrate (Koch and Krammer, 2015), which could be caused by partial blockage of the filter medium by solid particles soon after the start of the filtration process. This effect can be significant, even in the case of perfectly homogeneous filters. As a result, the effect of pressure is of greater significance during the initial stages of the filtration, before complete formation of the cake (Roussel et al., 2007). Based on the results, the pressure chosen was 2.5 bar, since higher pressures would lead to wastage of nitrogen and increased cost of the wax filtration.

Therefore, the best conditions chosen for maximizing the volume of filtered wax were a temperature of 170 °C and a pressure of 2.5 bar, which were employed in the subsequent filtration tests.

3.3 Filtration tests

Figure 7 shows the results of the filtration tests, in the form of filtration curves obtained by plotting the experimental t/V values against V . A filtration time of 60 min was used for each type of filter medium: untreated (blue triangles), singed (black squares), and nanofiber-covered (red circles). The filtration tests were performed in triplicate, but for clarity, only one of the curves for each filter medium is presented. The results demonstrated that covering the filter surface with nylon-6 nanofibers increased the volume of filtered wax.

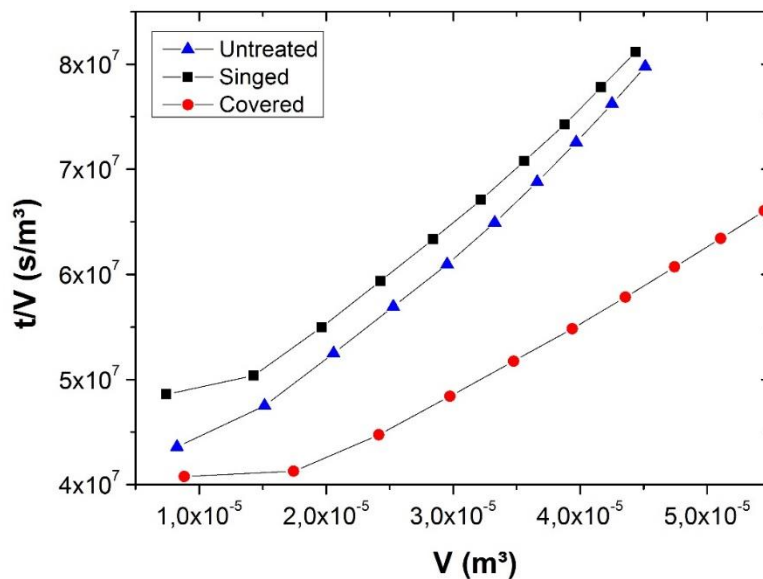


Figure 7 - Plots of t/V against V for the filtration tests performed with an untreated filter (blue triangles), a singed filter (black squares), and a nanofiber-covered filter (red circles).

Table 8 presents the mean values of the variables obtained during the filtration experiments. Use of the nanofiber-covered filter medium resulted in the greatest volume of filtered wax ($5.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3$). The filtration parameters (K_p and B) were obtained by fitting the curves shown in Figure 7 (Geankoplis, 1993). Use of the covered filter medium resulted in the lowest value for the specific resistance of the cake ($6.09 \times 10^{12} \text{ m kg}^{-1}$). The resistance of the

covered medium was $2.05 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, an intermediate value when compared to the values reported for other filter media submitted to different types of physical treatments.

Despite having a lower permeability (Table 4), the nanofiber-covered filter provided the highest volume of filtered wax, which was probably because the 0.20 mm thick layer of nylon-6 nanofibers acted as a filtration aid (together with the 3 mm thick pre-coat of perlite). In the case of the other filter media (untreated and singed), only the 3 mm thick perlite layer was present. These findings are in agreement with the fact that the lowest specific resistance of the filter cake was obtained with the nanofiber-covered filters (Table 9). As reported elsewhere in studies using filtration aids to facilitate the filtrate flow, the specific cake resistance decreased, increasing its porosity and providing a higher volume of filtrate (Du et al., 2011; Lee and Eiteman, 2001).

Table 8 - Mean values of the variables in the filtration experiments, obtained by plotting the volume versus time / volume curves for each type of filter medium, and the average values of the specific resistance of the cake and the resistance of the filter medium.

Surface treatment	Untreated	Singed	Nanofiber-covered
$V \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3\text{)}$	4.54	4.49	5.39
$K_p \cdot 10^{12} \text{ (s m}^{-6}\text{)}$	2.17	1.76	1.26
$B \cdot 10^7 \text{ (s m}^{-3}\text{)}$	2.92	3.87	3.39
$\alpha \cdot 10^{12} \text{ (m kg}^{-1}\text{)}$	10.50	8.50	6.09
$R_m \cdot 10^{12} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	1.79	2.34	2.05

The percentage removal of inorganic content exceeded 99% for the 3 types of filter medium tested (Table 9), with the greatest removal (99.6%) achieved with the nanofiber-covered medium. This could be explained by the presence of fewer voids on the surface of the medium, which also resulted in lower permeability (Table 4) (Sinha-Ray et al., 2015). Hence, a greater contact surface area was available for the retention of impurities. All the experiments were performed under identical operating conditions, and in all cases, the filtration resulted in removal of the color of the crude wax, leaving it whitish in color (Figure 8).

Table 9 - Mean contents of inorganics, determined using loss-on-ignition analysis, and the solids removal percentages, for each type of filter medium during filtration for 60 min.

Wax sample	Inorganics content (g)	Removal percentage
Crude wax	0.0850 ± 0,005	
Filtered wax (untreated filter)	0.0007 ± 0,0001	99.21
Filtered wax (singed filter)	0.0005 ± 0,00005	99.41
Filtered wax (covered filter)	0.0003 ± 0,00005	99.60



Figure 8 - Images of the crude wax (A) before and (B) after the filtration process.

The results demonstrated that the most effective physical surface treatment was covering with nylon-6 nanofibers. This treatment resulted in a greater volume of filtered wax and a higher degree of purification.

4 CONCLUSIONS

The nylon-6 nanofibers produced with the Forcespinning[®] equipment were long and homogeneous, and presented high thermal resistance. The optimal conditions for the filtration experiments, determined using experimental design, were a temperature of 170 °C and pressure of 2.5 bar. Comparison of the use of untreated, singed, and nanofiber-covered filter media for the filtration of crude wax confirmed the superior performance of the nanofiber-covered medium, with a filtered volume of wax of $5.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ and 99.6% retention of impurities. The

physical treatment of filter media by covering with nanofibers is a promising technology that could be employed in larger-scale trials to evaluate potential applications of these systems.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank CAPES (Brazilian Agency for Improvement of Graduate Personnel), CNPq (National Council of Scientific and Technological Development), FAPERGS (Foundation for Research Support of the State of Rio Grande do Sul), and SDECT (Department of Economic Development, Science and Technology of the State of Rio Grande do Sul) for financial support.

REFERENCES

- Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., 2014. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Convers. Manag.* 87, 71–85.
- Agubra, V.A., Zuniga, L., La Garza, D. De, Gallegos, L., Pokhrel, M., Alcoutlabi, M., 2016. Forcespinning: A new method for the mass production of Sn/C composite nanofiber anodes for lithium ion batteries. *Solid State Ionics* 286, 72–82.
- Akishino, J.K., Cerqueira, D.P., Silva, G.C., Swinka-Filho, V., Munaro, M., 2016. Morphological and thermal evaluation of blends of polyethylene wax and paraffin. *Thermochim. Acta* 626, 9–12.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manag.* 29, 2625–2643.
- Almeida, D., Marques, M. de F., 2015. Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste. *Polimeros* 26, 1–8.
- Anuar Sharuddin, S.D., Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., Aroua, M.K., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manag.* 115, 308–326.
- Aznar, P., Caballero, M.A., Sancho, A., France, E., 2006. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Process. Technol.* 87, 409–420.
- Bachmann, M., Wensch-Dorendorf, M., Mäder, K., Bulang, M., Zeyner, A., 2016. Preparation of synthetic alkane waxes and investigations on their suitability for application as dietary markers in farm animals. *Livest. Sci.* 185, 110–116.
- Brems, A., Dewil, R., Baeyens, J., Zhang, R., 2013. Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. *Nat. Sci.* 5, 695–704.
- Chen, J., Zhu, Y., Ni, Q., Fu, Y., Fu, X., 2014. Surface modification and characterization of

- aramid fibers with hybrid coating. *Appl. Surf. Sci.* 321, 103–108.
- Chielle, D.P., Bertuol, D.A., Meili, L., Tanabe, E.H., Dotto, G.L., 2016. Convective drying of papaya seeds (*Carica papaya* L.) and optimization of oil extraction. *Ind. Crops Prod.* 85, 221–228.
- Cirqueira, S.S.R., Tanabe, E.H., Aguiar, M.L., 2017. Evaluation of operating conditions during the pulse jet cleaning filtration using different surface treated fibrous filters. *Process Saf. Environ. Prot.* 105, 69–78.
- Demers, V., Turenne, S., Scalzo, O., 2014. Segregation measurement of powder injection molding feedstock using thermogravimetric analysis, pycnometer density and differential scanning calorimetry techniques. *Adv. Powder Technol.* 26, 997–1004.
- Dhabhai, R., Ahmadifeijani, E., Dalai, A.K., Reaney, M., 2016. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Sep. Purif. Technol.* 168, 101–106.
- Dotto, G.L., Santos, J.M.N., Tanabe, E.H., Bertuol, D.A., Foletto, E.L., Lima, E.C., Pavan, F.A., 2017. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning® technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 144, 120–129.
- Du, L., Chen, X., Li, W., Zhu, Q., 2011. A study on enhancement of filtration process with filter aids diatomaceous earth and wood pulp cellulose. *Chinese J. Chem. Eng.* 19, 792–798.
- Dun, Y., Zuo, Y., 2017. Preparation and characterization of a GPTMS / graphene coating on AA-2024 alloy. *Appl. Surf. Sci.* 416, 492–502.
- García, G.B., Calero De Hoces, M., Martínez García, C., Cotes Palomino, M.T., Gálvez, A.R., Martín-Lara, M.Á., 2014. Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste. *Fuel Process. Technol.* 126, 104–111.
- Geankoplis, C.J., 1993. *Transport Processes and Unit Operations*. Prentice-Hall Int.
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Third Edit. ed. Springer US.
- Goldstein, R.J., 1996. *Fluid Mechanics Measurements*, 2 edition. ed. CRC Press.
- Guan, K., Liu, Y., Yin, X., Zhu, W., Chu, Y., Peng, C., Lv, M., Sun, Q., Rao, P., Wu, J., Carlo, M., 2017. Chemical Engineering Research and Design Influence of operation conditions on cake structure in dead-end membrane filtration : Monte Carlo simulations and a force model. *Chem. Eng. Res. Des.* 124, 124–133.
- Iwański, M., Mrugała, J., Chomicz-Kowalska, A., 2017. Optimization of Composition of

- Asphalt Concrete with Synthetic Wax Modified Foamed Bitumen in Scope of Resistance to Climatic Conditions. *Procedia Eng.* 172, 409–416.
- Jackson, T., Samanta, S., 2015. Characterization of Kevlar Fiber and Its Composites : A Review. *Mater. Today Proc.* 2, 1381–1387.
- Koch, M., Krammer, G., 2015. Permeability distribution for filter media characterization in solid liquid filtration. *Powder Technol.* 271, 182–186.
- Lee, S.A., Eiteman, M.A., 2001. Ground kenaf core as a filtration aid. *Ind. Crops Prod.* 13, 155–161.
- Li, T., Wang, R., Lou, C., Lin, J., 2014. Static and dynamic puncture behaviors of compound fabrics with recycled high-performance Kevlar fibers. *Compos. PART B* 59, 60–66.
- Li, X., Anton, N., Arpagaus, C., Belleteix, F., Vandamme, T.F., 2010. Nanoparticles by spray drying using innovative new technology: The Buchi Nano Spray Dryer B-90. *J. Control. Release* 147, 304–310.
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2017. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73, 346–368.
- Luo, X., Wu, S., Yang, Y. qing, Jin, N., Liu, S., Huang, B., 2017. Deposition of titanium coating on SiC fiber by chemical vapor deposition with Ti-I2 system. *Appl. Surf. Sci.* 406, 62–68.
- Mahdi, F.M., Holdich, R.G., 2013. Laboratory cake filtration testing using constant rate. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 1145–1154.
- Marek, A.A., Zawadiak, J., Piotrowski, T., Hefczyk, B., 2015. A new efficient method for the processing of post-consumer polypropylene and other polyolefin wastes into polar waxes. *Waste Manag.* 46, 62–67.
- Merusi, F., Filippi, S., Polacco, G., 2017. Effect of synthetic and functionalized waxes on bituminous binders: From the glassy state to the intermediate viscoelastic domain. *Constr. Build. Mater.* 136, 541–555.
- Mu, Y., Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., 2017. Influence of ignition process on mineral phase transformation in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash: Implications for estimating loss-on-ignition (LOI). *Waste Manag.* 59, 222–228.
- Mullin, W.J., 2001. *Crystallization*, 4th edition. ed. Butterworth-Heinemann.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Anderson-Cook, C.M., 2016. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley.
- Oliveira, M.L. De, Cabral, L.L., Leite, M.C. a. M., Marques, M.R.C., 2009. Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 19, 297–304.

- Oyake-Ombis, L., van Vliet, B.J.M., Mol, A.P.J., 2015. Managing plastic waste in East Africa: Niche innovations in plastic production and solid waste. *Habitat Int.* 48, 188–197.
- Purchas, D.B., Sutherland, K., 2002. *Handbook of Filter Media*, 2nd edition. ed. Elsevier Science.
- Qian, Y., Bi, Y., Zhang, M., Chen, H., Xu, G., 2015. Effect of filtration operation and surface treatment on pulse-jet cleaning performance of filter bags. *Powder Technol.* 277, 82–88.
- Roussel, N., Nguyen, T.L.H., Coussot, P., 2007. General Probabilistic Approach to the Filtration Process. *Phys. Rev. Lett.* 98, 114502 (1-4).
- Sarkar, K., Gomez, C., Zambrano, S., Ramirez, M., De Hoyos, E., Vasquez, H., Lozano, K., 2010. Electrospinning to Forcespinning???. *Mater. Today* 13, 12–14.
- Shames, I.H., 2002. *Mechanics of Fluids (Mcgraw-Hill Series in Mechanical Engineering)*, 4th editio. ed. Mcgraw-Hill (Tx).
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2006. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7^a Ed. ed. LTC Editora.
- Singhabhandhu, A., Tezuka, T., 2010. The waste-to-energy framework for integrated multi-waste utilization: Waste cooking oil, waste lubricating oil, and waste plastics. *Energy* 35, 2544–2551.
- Sinha-Ray, S., Sinha-Ray, S., Yarin, A.L., Pourdeyhimi, B., 2015. Application of solution-blown 20-50nm nanofibers in filtration of nanoparticles: The efficient van der Waals collectors. *J. Memb. Sci.* 485, 132–150.
- Sioutopoulos, D.C., Karabelas, A.J., 2016. Evolution of organic gel fouling resistance in constant pressure and constant flux dead-end ultrafiltration: Differences and similarities. *J. Memb. Sci.* 511, 265–277.
- Weng, B., Xu, F., Garza, G., Alcoutlabi, M., Salinas, A., Lozano, K., 2015a. The Production of Carbon Nanotube Reinforced Poly(vinyl) Butyral Nanofibers by the ForcespinningVR Method. *Polym. Eng. Sci.* 81–87.
- Weng, B., Xu, F., Lozano, K., 2015b. Development of hierarchical structured carbon nanotube-nylon nanofiber mats. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 1–7.
- Weng, B., Xu, F., Lozano, K., 2014. Mass production of carbon nanotube-reinforced polyacrylonitrile fine composite fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 1–9.
- Wiley-VCH, 2011. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1st edition. ed. JOHN WILEY REFERENCE.
- Wong, S.L., Ngadi, N., Abdullah, T.A.T., Inuwa, I.M., 2015. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50, 1167–1180.

- Yuan, M., Zhou, T., He, J., Chen, L., 2016. Formation of boron nitride coatings on silicon carbide fibers using trimethylborate vapor. *Appl. Surf. Sci.* 382, 27–33.
- Zarrini, K., Rahimi, A.A., Alihosseini, F., Fashandi, H., 2016. Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofibers. *J. Clean. Prod.* 142, 3645–3654.