

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE TiO_2 PELO MÉTODO PECHINI VISANDO
O DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS
PARA TRATAMENTO DE ÁGUA**

MABELLY ARAÚJO VILAR

CAMPINA GRANDE - PB

- 2004 -

**OBTENÇÃO DE TiO_2 PELO MÉTODO PECHINI VISANDO
O DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS
PARA TRATAMENTO DE ÁGUA**

Mabelly Araújo Vilar*

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química como
parte dos requisitos à obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, na área
de concentração de Tecnologia de Materiais
Não Metálicos.*

Bolsista do CNPq/CT-HIDRO - Brasil

Orientadoras: Profa. Dra. Lucianna da Gama Vieira

Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Campina Grande - Paraíba

- Março / 2004 -



FICHA CATALOGRÁFICA

V697o Vilar, Mabelly Araújo
2004 Obtenção de TiO_2 pelo Método Pechini visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água / Mabelly Araújo Vilar. – Campina Grande: UFCG, 2004.
82p. il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
UFCG / CCT.
Inclui bibliografia.

1. TiO_2 2. Método Pechini 3. Membranas Cerâmicas 4. Tratamento de Água I. Título

CDU: 546.82:544.725.2

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

MABELLY ARAÚJO VILAR

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, EM 26 DE
MARÇO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

Lucianna de Gama F. Vieira

Profa. Dra. Lucianna de Gama Fernandes Vieira

Orientadora

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Orientadora

Hélio de Lucena Lira

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Examinador

Maria do Socorro Leite de Brito

Profa. Dra. Maria do Socorro Leite de Brito

Examinadora

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Efigênio e Glória Vilar, que sempre me apóiam e dão grande valor a cada pequena conquista minha, muitas vezes, mais que eu própria.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me acompanha em todas as horas e por me dar força e equilíbrio para realização de mais essa conquista;

A meus pais Efigênio e Glória, meu porto seguro, agradeço pelo incentivo e apoio incondicional em todas os momentos;

A meus irmãos Marshal e Magno, pelo carinho e por estarem sempre presentes na minha vida;

A meu namorado Marco Aurélio, um agradecimento especial pela paciência, amor e dedicação;

A Profa. Dra. Lucianna Gama Vieira, pela orientação e pela oportunidade em desenvolver este trabalho;

A orientadora Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pelo apoio, pelos ensinamentos e pela ajuda fundamental na conclusão deste trabalho;

Ao professor que realiza seu trabalho com muita seriedade, Hélio de Lucena Lira, pelas importantes colaborações e pela atenção dispensada durante toda a pesquisa;

A Prof. Dra. Maria do Socorro Leite de Brito pela participação na avaliação desta dissertação;

A Profa. Dr. Ruth H. G. A. Kiminami (UFSCar) e ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos (UNESP) pela colaboração nas caracterizações das amostras;

A Karina, pelo companheirismo, pela força e pelos bons momentos que compartilhamos;

A Divanira, pela indispensável ajuda, pelo apoio e incentivo ao longo deste mestrado;

Aos amigos da pós-graduação, com carinho especial a Andaraí, Angélica, Tânia e Bráulio;

Ao CNPq e a CT-HIDRO pelo apoio financeiro;

Enfim, a todos aqueles que torceram por essa conquista e que de alguma forma contribuíram para o sucesso desse trabalho.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO.....	1
--------------------------	----------

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Titânio.....	3
2.2 - Métodos de Obtenção de Pós de TiO ₂	4
2.3 – Método Pechini.....	7
2.4 - Membranas Cerâmicas.....	9
2.5 - Morfologia das Membranas.....	12
2.6 - Membranas Compostas.....	14
2.7 - Processos de Separação por Membranas.....	19
2.8 - Aplicações das Membranas.....	21
2.9 - Membranas para Tratamento de Água.....	23

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Introdução.....	28
3.2. Materiais.....	29
3.3 Métodos.....	31
3.3.1 Preparação dos Pós de TiO ₂	31
3.3.2 Preparação da Barbotina de Titânio.....	34
3.3.3 Preparação dos Suportes Tubulares.....	34
3.3.4 Obtenção das Membranas.....	37
3.3.5 Testes de Separação das Membranas.....	37
3.3.6 Caracterizações.....	39
3.3.6.1 Análises Termogravimétricas.....	39
3.3.6.2 Análise de Infravermelho.....	39
3.3.6.3 Difração de Raios-X.....	40
3.3.6.4 Área Superficial (BET).....	41
3.3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	41

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1 Caracterização dos Pós de Titânio.....	43

4.1.1	Análise Termogravimétrica.....	43
4.1.2	Análise Térmica Diferencial.....	44
4.1.3	Análise de Infravermelho.....	45
4.1.4	Difração de Raios-X.....	47
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura dos Pós de TiO ₂	48
4.1.6	Área Superficial.....	50
4.1.7	Isotermas de Adsorção (Histerese).....	52
4.1.8	Distribuição de Tamanho de Poros.....	54
4.2	Suportes de Alumina.....	55
4.3	Membranas de Titânio.....	58
4.4	Testes em Escala de Laboratório.....	70

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES.....	73
---------------------------	-----------

CAPÍTULO VI

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	75
---	-----------

CAPÍTULO VII

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
---	-----------

RESUMO

Esta dissertação teve como objetivo o estudo da síntese e caracterização de pós de TiO_2 obtidos pelo método Pechini, visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas para aplicação no tratamento de água. Para uma melhor compreensão do tema abordado, o trabalho foi dividido em três etapas. A primeira etapa consistiu na síntese e caracterização de pós de TiO_2 . Nesta etapa verificou-se que o método Pechini foi eficiente na obtenção de pós nanométricos (15,4 nm), puros e cristalinos. A segunda etapa foi referente ao desenvolvimento das membranas cerâmicas de TiO_2 . Verificou-se nesta etapa que a mudança no tipo de suporte tubular (seco ou umedecido em água) e a variação do tempo de colagem (30 e 60 segundos) na deposição da camada de TiO_2 , não apresentou variação no tamanho dos grãos e dos poros da camada de TiO_2 depositada. Isto ocorreu devido ao fato da camada depositada não ter sido homogeneamente distribuída sobre os suportes. Na última etapa realizou-se testes em escala de laboratório visando à aplicação das membranas cerâmicas de titânio no tratamento de água. Nesta etapa concluiu-se que as membranas testadas apresentaram boa seletividade, com valores de turbidez inferiores aos exigidos pela legislação da CONAMA, porém, com fluxo relativamente baixo.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the synthesis and characterization of TiO_2 powder by the Pechini method, to be used to ceramic membranes for application in the water treatment. For one better understanding of the boarded subject, the work was divided in three stages. The first stage consisted of the synthesis and characterization of powder of TiO_2 . In this stage it was verified that the Pechini method was efficient in the obtaining of nanosized powder (15,4 nm), pure and crystalline. The second stage was referring at the development of the ceramic membranes of TiO_2 . It was verified in this stage that change in the type of tubular support (dry or humidified in water) and the variation of the time of slip (30 and 60 seconds) for the deposition of the layer of TiO_2 , did not present variation in the size of grain and neither of the pores of the layer of deposited TiO_2 . It was because the deposited layer didn't be homogeneity distributed on the supports. In the last stage were made tests in laboratory scale, aiming at to the application of the titanium ceramic membranes in the water treatment. In this stage it was concluded that the tested membranes had presented good selectivity, with turbidez values less than the CONAMA'S legislation, however, with relatively low flow.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AC	Ácido cítrico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Método de adsorção de nitrogênio/hélio
B	Largura a meia altura do pico da fase de interesse
b	Largura a meia altura do pico padrão
DRX	Difração de raios-X
D	Tamanho médio do cristalito
D_{BET}	Diâmetro da partícula calculado a partir do BET
D_{DRX}	Diâmetro da partícula (equação de Scherrer)
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
J	Fluxo ($L / h.m^2$)
J_0	Fluxo no estado estacionário ($L / h.m^2$)
K	Constante (fator de forma)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
pH	Potencial hidrogeniônico
S_{BET}	Área superficial determinada pelo método BET
T	Temperatura
t	Tempo
TG	Análise termogravimétrica
θ	Ângulo de Bragg
σ	Densidade teórica

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reações envolvidas no método Pechini.....	9
Figura 2.2 – Esquema da morfologia de diferentes membranas.....	13
Figura 2.3 – Representação esquemática da técnica dip coating.....	17
Figura 2.4 - Ilustração das membranas tubulares de alumina.....	18
Figura 2.5 – Fluxo cruzado durante a permeação em membranas tubulares.....	19
Figura 2.6 - Conseqüências para o meio ambiente da poluição das águas.....	27
Figura 3.1 - Fluxograma da síntese do TiO ₂ obtido pelo método Pechini.....	31
Figura 3.2 – Seqüência do método Pechini: (a) solução aquosa (resina), (b) formação do “puff”, (c) desagregação em almofariz de ágata, (d) calcinação a 500°C e (e) pós resultante da calcinação (TiO ₂).....	33
Figura 3.3 - Fluxograma da metodologia empregada na obtenção dos suportes de alumina.....	36
Figura 3.4 – Reator utilizado nos testes de tratamento de água, em escala de laboratório.....	38
Figura 4.1 – Curvas sobrepostas TG/DTG do TiO ₂ do puff calcinado a 400°C.....	44
Figura 4.2 – Análise Térmica Diferencial do TiO ₂ calcinado a 500°C.....	45
Figura 4.3 – Espectro de Infravermelho característico do TiO ₂	46
Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X da amostra de TiO ₂ sinterizado a 500°C/1h.....	47
Figura 4.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de TiO ₂ (a) x 1000K e (b) x 25000K.....	49

Figura 4.6 – Tamanho médio dos aglomerados de TiO_2 obtidos pelo método Pechini.....	50
Figura 4.7 – Isotermas de adsorção/desorção do pó TiO_2 obtido pelo método Pechini.....	52
Figura 4.8 – Nova classificação de isotermas de adsorção.....	53
Figura 4.9 – Distribuição do tamanho dos poros do pó de TiO_2 sintetizado pelo método Pechini.....	55
Figura 4.10 – Suportes tubulares de alumina conformados por extrusão.....	56
Figura 4.11 – Micrografias do suporte de Alumina.....	57
Figura 4.12 – Distribuição do tamanho médio dos poros do pó TiO_2	57
Figura 4.13 – Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte seco, 30s. (a) x 100K e (b) x 500K.....	60
Figura 4.14 – Espectro por dispersão de energia de raios-X (EDS) da membrana de TiO_2	61
Figura 4.15 – Membrana de TiO_2 , suporte seco, 30s. (a) Distribuição de tamanho de poros, (b) Distribuição de tamanho de grãos.....	62
Figura 4.16 – Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte seco, 60s. (a) x 1000K e (b) x 500K.....	63
Figura 4.17 – Membrana de TiO_2 , suporte seco, 60 segundos (a) Distribuição de tamanho de poros e (b) Distribuição de tamanho de grãos.....	64
Figura 4.18 – Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte umedecido em água, 30 segundos (a) x 50K e (b) x 500K.....	66
Figura 4.19 – Membrana de TiO_2 , suporte umedecido em água, 30 segundos. (a) Distribuição de tamanho de poros, (b) Distribuição de tamanho de grãos.....	67

Figura 4.20 - Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte umedecido em água, 60 segundos (a) x 250K e (b) x 500K.....	68
Figura 4.21 – Membrana de TiO_2 , suporte umedecido em água, 60 segundos. (a) Distribuição de tamanho de poros, (b) Distribuição de tamanho de grãos.....	69
Figura 4.22 – Comportamento do fluxo em relação ao tempo.....	70
Figura 4.23 – Gráfico da seletividade em relação ao tempo.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Aplicações de Processos com Membranas.....	22
Tabela 3.1 - Materiais utilizados na síntese de pós de TiO ₂	29
Tabela 3.2 – Composição dos suportes tubulares.....	35
Tabela 3.3 – Patamares de aquecimento para sinterização dos suportes tubulares.....	36
Tabela 4.1 – Características do pó TiO ₂ sintetizado pelo método Pechini.....	51
Tabela 4.2 – Turbidez das amostras coletadas durante a filtração.....	72

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho enfoca a síntese e a caracterização do TiO_2 pelo método Pechini, sua utilização na obtenção de membranas cerâmicas e a utilização das membranas no tratamento de água. Para melhor compreensão do tema abordado, torna-se, portanto, necessário entender o processo de síntese pelo método Pechini e como esse método contribui para obtenção de pós de TiO_2 nanométricos com boas características. Além disso, entender o que são membranas cerâmicas e como as condições de obtenção afetam suas propriedades e, por fim, avaliar a eficiência das membranas no tratamento de água.

O processamento de pós de TiO_2 industrialmente é feito pelo método cerâmico de mistura de óxidos convencional, que apesar de ser um método econômico, não possibilita o controle da homogeneidade e pureza, principalmente por utilizar processos de mistura e moagem [1]. Portanto, em escala de laboratório, vários são os processos de síntese química que vêm sendo desenvolvidos visando a obtenção de TiO_2 nanométrico e cristalino para serem utilizados na preparação de membranas cerâmicas. Dentre estes métodos, podemos destacar o método Pechini, que é um processo alternativo e promissor para obtenção de pós nanométricos de TiO_2 , com tamanho de partícula

controlado, alta pureza e homogeneidade química. Este método destaca-se ainda por ser de custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização [2, 3].

Pós de TiO_2 têm sido empregados com sucesso para aplicações em membranas cerâmicas, pois a superfície do titânio tem uma química bem documentada como catalisador e adsorvente, influenciando diretamente no caráter de separação da membrana, especialmente se o substrato adsorve em sua superfície [4]. As membranas cerâmicas de titânio se destacam por apresentarem alta resistência química, resistindo a pH de 1 a 14, fluxo elevado, boa permeabilidade a água pura e alta estabilidade térmica [5].

As membranas em geral são usadas nas mais diferentes atividades e o tratamento de água é uma das áreas mais importantes das aplicações das membranas. A evolução da conscientização geral, as exigências ambientais e o custo da água cada vez maior têm conduzido pesquisas e investimentos nesta área, principalmente destinados ao seu tratamento, a sua conservação e a sua reutilização. Entre as alternativas existentes para viabilizar o reaproveitamento das águas, o desenvolvimento de sistemas com membranas surgem como um processo alternativo. Essa técnica evoluiu de simples ensaio laboratorial, ganhando, rapidamente, destaque como uma técnica atual, alcançando soluções eficientes e economicamente viáveis de muitos problemas de filtração, separação e/ou clarificação [6].

Assim, o objetivo desta dissertação consistiu na síntese e caracterização de pós de TiO_2 pelo método Pechini, visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas para aplicações no tratamento de água.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO

O titânio é um metal bastante leve e muito duro. Foi descoberto em 1791 por W. Gregor em pesquisas com a areia magnética. Mais tarde M. H. Klaproth o encontrou no rutilo e em 1825 foi isolado por J. J. Berzelius [7].

O titânio não é encontrado na forma elementar, mas sim ligado a outros metais e substâncias e nessa forma está amplamente distribuído na natureza. Este mineral se encontra na forma de óxido em três fases polimórficas distintas: rutilo, anatásio e bruquita, sendo as duas primeiras as mais importantes comercialmente. Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse. A fase anatásio é formada em baixas temperaturas, em torno de 450 °C, já a fase rutilo é formada em altas temperaturas, maiores que 1000 °C, sendo esta a fase mais estável [6]. As fases rutilo e anatásio são encontradas em depósitos espalhados por todo o mundo. Os maiores depósitos de rutilo conhecidos situam-se na Austrália [8].

O titânio é muito empregado na indústria de pigmentos para tintas, na construção de aeronaves, em próteses dentárias e é parte integrante do processamento da celulose. Há alguns anos, devido ao grande espectro de cores

que possibilita, começou a ser empregado em objetos de joalheria [9]. É comprovadamente um composto não tóxico. Contudo, vários outros compostos deste elemento apresentam graus consideráveis de toxicidade, salientando-se os compostos orgânicos. O tetracloreto de titânio é um forte irritante da pele e a inalação do seu vapor é extremamente perigosa. Quando exposto ao ar úmido, forma uma densa fumaça, processo que foi utilizado para produzir cortinas de fumaça na primeira Guerra Mundial [10].

O composto de titânio mais importante sob o ponto de vista industrial é o óxido de titânio (IV), TiO_2 , comumente chamado dióxido de titânio. É um pó branco, fino e cristalino, que, pela sua extrema brancura e elevada reflectância, é utilizado para dar brancura, luminosidade e opacidade a uma ampla gama de produtos [9]. É um composto químico estável, sendo insolúvel em água, em outros solventes, em soluções salinas, em ácidos e bases diluídos, e na maioria dos ácidos concentrados. Não é facilmente atacado por ácidos, mas por reação com o ácido nítrico forma o ácido titânico.

2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE PÓS DE TiO_2

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós cerâmicos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados. Essas características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses pós [2].

Os pós de titânio são geralmente produzidos pelo método cerâmico convencional, que envolve a mistura mecânica de pós precursores, seguidas de reações no estado sólido a altas temperaturas (>1200 °C) entre os óxidos ou carbonatos constituintes. Embora este seja o método mais usado industrialmente, devido ao baixo custo e à possibilidade de produção de pós em larga escala, ele possui algumas desvantagens inerentes como: baixo controle composicional e do tamanho das partículas, não homogeneidade química e contaminação durante o processo de moagem em moinhos de bolas [1].

Com o intuito de minimizar as dificuldades apresentadas pelo método de mistura de óxidos convencional, diversos métodos químicos de síntese têm sido utilizados em escala de laboratório para a obtenção de TiO_2 visando, principalmente, o controle das características dos pós como pureza, morfologia, tamanho médio das partículas e homogeneidade química. Entre os vários métodos de síntese, podemos citar: método de coprecipitação [11], o método sol-gel [12], freeze drying [13] e método de reação por combustão [14], entre outros. Como base neste aspecto, será abordada a seguir uma breve revisão da literatura de trabalhos que reportam o uso de alguns métodos de síntese química para a preparação de pós de TiO_2 .

Khalil et al. [15] sintetizaram pós de TiO_2 via hidrólise básica a partir do isopropóxido de titânio IV. Segundo estes autores, a síntese possibilitou a obtenção de pós cristalinos, na forma da fase anatásio, com área superficial em torno de $67\text{-}73$ m^2/g .

Leite et al. [16] sintetizaram TiO_2 por reação de combustão usando o isopropóxido de titânio como precursor e avaliaram o efeito do teor de uréia nas características finais dos pós. Os resultados mostraram que a síntese por reação

de combustão é um processo favorável para a obtenção de pós cristalinos com partículas em torno de 109-134 μm da fase rutilo. Concluíram também que a redução na concentração de combustível (uréia) levou a uma redução da área superficial específica e conseqüente aumento do tamanho médio das partículas.

Nanopartículas de TiO_2 foram obtidas pela hidrólise do alcóxido de titânio, na presença de água e etanol, sob irradiação ultrasônica de alta intensidade a 90 $^\circ\text{C}/3\text{h}$. Os resultados estudados por Guo et al. [17] através de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as partículas de TiO_2 apresentaram forma colunar com tamanho médio entre 3 e 7 nm.

Patil et al. [18] utilizando uma mistura de precursores, sintetizaram TiO_2 visando sua aplicação na obtenção de membranas. A fase cristalina do pó obtido pela mistura de tetrabutóxido de titânio e ácido oxálico foi a anatásio, formada principalmente por aglomerados esféricos com tamanhos entre 0,1 e 0,3 μm . As membranas obtidas com esse pó e sinterizadas a 1000 $^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresentaram estabilidade mecânica com uma microestrutura uniforme com diâmetro de poros entre 4 - 20 nm, porém, com alguns poros em torno de 200 - 400 nm.

O método sol-gel utilizando xerogéis secos a 80 $^\circ\text{C}$ e tratados a 560 $^\circ\text{C}$ por 1 hora foi utilizado por Ivanova et al. [19]. Segundo estes autores, este método possibilitou a obtenção de filmes finos com boas características ópticas.

Kim et al. [20] também utilizaram o método sol-gel para obtenção de filmes finos de TiO_2 . Estudaram a influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades dos filmes de TiO_2 , cuja deposição foi feita por dip coating. Os resultados de difração de raios-X mostraram que os filmes finos calcinados a 300 $^\circ\text{C}$ eram amorfos, a 400 $^\circ\text{C}$ apresentavam a fase cristalina anatásio e a 1000 $^\circ\text{C}$ transformava-se na fase cristalina rutilo. O tamanho dos cristalitos do filme de

TiO₂ aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação. Nas temperaturas de 400, 500 e 1100 °C, os tamanhos dos cristalitos foram 9,6; 16,1 e 43,8 nm, respectivamente.

A partir dos estudos acima, observou-se que os pós de TiO₂ podem ser obtidos por meio de vários métodos de sínteses. O método de mistura de óxidos ainda é o mais usado industrialmente, devido ao rendimento e ao baixo custo. Contudo, quando se necessita obter materiais para aplicações que exigem um controle mais adequado da pureza, e quando se necessita fazer um estudo detalhado sobre alterações microestruturais e fases formadas, os processos químicos são mais adequados e confiáveis. Assim, este trabalho tem como uma das propostas a utilização do método Pechini como uma técnica alternativa e bastante promissora para a preparação de pós de TiO₂.

2.3 MÉTODO PECHINI

O método Pechini, também conhecido por método dos precursores poliméricos, tem se destacado por apresentar inúmeras vantagens, entre as quais podemos citar: alta homogeneidade química, controle da morfologia do produto final, materiais com características bem definidas, pós nanométricos, além de ser um método de custo relativamente baixo e que não necessita de aparelhagem sofisticada [2,3]. Segundo Zaneti et al. [3], o processo Pechini oferece ainda como vantagens: alta pureza, relativamente baixa temperatura de processamento e alta estabilidade durante a estocagem, visto que o processo de polimerização depende primariamente da temperatura de tratamento.

O método Pechini baseia-se na formação de quelatos entre cátions metálicos, tais como nitratos, carbonatos, óxidos, etc, em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico. Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol [21]. O aquecimento até temperaturas moderadas (100 °C), sob atmosfera de ar, causa à reação de esterificação, com a formação de moléculas de água. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa resina polimérica altamente viscosa, que pode ser usada para preparar filmes finos ou pós [22]. A estrutura da resina obtida ainda não é totalmente conhecida, mas sabe-se que é dependente do cátion envolvido [25,26].

Na finalização do processo, essa matriz polimérica (resina) é aquecida a temperaturas de aproximadamente 400 °C com o propósito de eliminar o excesso de material orgânico e sintetizar a fase desejada. Nesta etapa ocorre a formação do "puff". O "puff" ou resina expandida constitui-se de um material semicarbonizado, portanto preto, mostrando um retículo macroscópico e frágil semelhante a uma espuma [2]. Esse material é mais uma vez calcinado a temperatura adequada à obtenção da fase e da cristalinidade desejada [25].

A homogeneidade da solução depende da relação entre ácido cítrico/etileno glicol (AC/EG), e está intimamente relacionada à distribuição de diferentes elementos dentro do gel, solubilidade dos complexos metálicos quelatados e sua estabilidade no meio polimérico. Estudos realizados mostraram que a melhor relação de AC/EG é de (40/60)% [27]. Pesquisas feitas por Zaneti [3] têm mostrado que, variando-se a relação ácido cítrico/etilenoglicol, observa-se

apenas variações nas temperaturas de eliminação do material orgânico. Outras reações não são observadas. A síntese está representada na Figura 2.1.

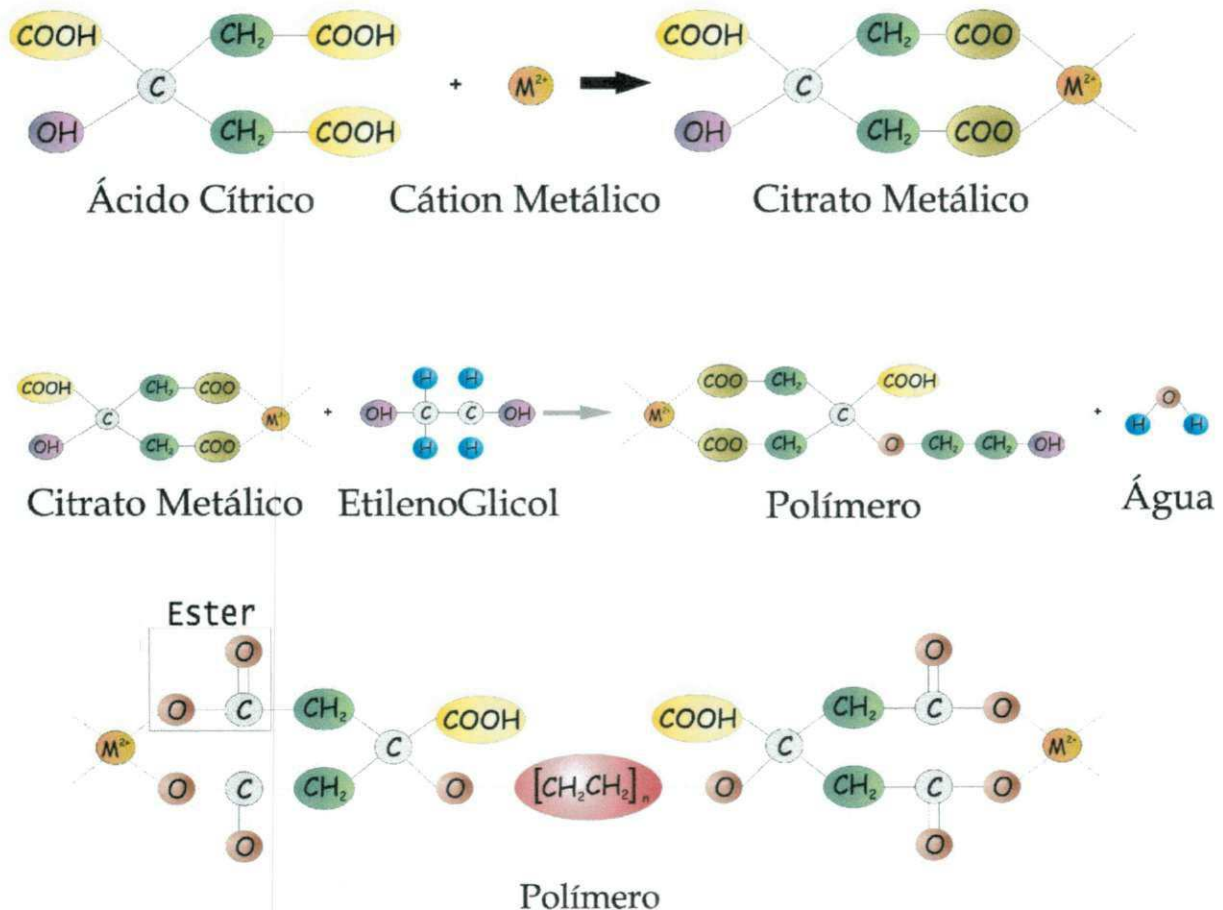


Figura 2.1 – Reações envolvidas no método Pechini.

2.4 MEMBRANAS CERÂMICAS

As membranas cerâmicas são filmes extremamente finos, ou seja, são películas muito finas contendo poros abertos de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto [28]. As membranas cerâmicas são geralmente constituídas de várias camadas sobre um suporte. São camadas finas

contendo poros abertos. O tamanho dos poros varia com as camadas depositadas [29]. Segundo Larbot et al. [30], as membranas cerâmicas podem ser descritas como cerâmicas porosas assimétricas, formadas por um suporte macroporoso com sucessivas camadas finas.

As membranas cerâmicas podem ser usadas em temperaturas muito altas, acima de 500 °C [31] e apresentam propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas, além de ter uma longa vida útil e permitirem limpezas eficientes [5]. Existem, porém, alguns pontos negativos que são a fragilidade e o alto custo, contudo, a fragilidade pode ser contornada suportando-a em um substrato poroso e o alto custo da produção, de acordo com o processo, é possível conseguir uma excelente relação custo/benefício [5].

As membranas cerâmicas foram inicialmente comercializadas em aplicações de microfiltração e nos últimos anos sua maior evolução foi na diminuição do diâmetro dos poros, atingindo membranas para ultrafiltração, com diâmetro de poros da ordem de 5 nm e mais recentemente emerge membranas para nanofiltração, com poros menores que 2 nm [32].

Os materiais cerâmicos que são utilizados para a preparação das membranas são limitados. Na prática, existem quatro óxidos insolúveis, os quais são: sílica, alumina, titânio e zircônia. A superfície destes óxidos tem uma química bem documentada como catalisador e adsorvente, e esta superfície química influencia diretamente no caráter de separação da membrana [4].

As membranas cerâmicas de titânio têm se destacado e recebido considerável interesse nos últimos anos devido a sua alta resistência química,

resistindo a pH de 1 a 14, alta estabilidade térmica, boa permeabilidade a água pura e notável propriedades catalíticas [5].

Normalmente, as membranas de TiO_2 tem sido preparadas principalmente por processos de recobrimento convencional e métodos como deposição química de vapor (CVD), sputtering e método sol-gel. Nestes métodos, contudo, condições de processamento rigoroso são comumente requisitados para se obter alta cristalinidade da membrana cerâmica. Desta forma, estes métodos se tornam demorados, complicados e são, freqüentemente, não economicamente viáveis.

Na revisão da literatura para a realização desta dissertação, foi observado que vários pesquisadores estudaram a obtenção de membranas cerâmicas de TiO_2 por vários métodos de síntese química. Portanto, a seguir, tem-se uma breve revisão bibliográfica sobre alguns métodos de obtenção de membranas de TiO_2 .

Patil et al. [18] estudaram a obtenção de membranas cerâmicas de TiO_2 utilizando uma mistura de precursores. As membranas obtidas com esse pó e sinterizadas a 1000 °C/2h apresentaram estabilidade mecânica com uma microestrutura relativamente uniforme, com diâmetro de poros entre 4 - 20 nm, porém, com alguns poros em torno de 200 – 400 nm.

Gestel et al. [33] estudaram a influência da temperatura de obtenção de membranas de TiO_2 em suportes de alumina sobre a melhor relação tamanho de poros/estabilidade química da membrana formada. Concluíram que para os suportes de alumina, em solução de ácido nítrico, pH de 1 a 2, calcinadas a temperaturas menores que 1000 °C, foi determinado um alto grau de corrosão. Para os suportes de alumina calcinados a temperaturas maiores de 1000 °C observou-se uma diminuição no grau de corrosão. Por outro lado, para as membranas de titânio nenhum grau de corrosão foi observado nas temperaturas

de calcinação de 400 °C e maiores que 900 °C. Com o aumento da temperatura observou-se um aumento contínuo da resistência ao meio ácido das membranas de alumina e também do grau de cristalinidade, no entanto, o diâmetro dos poros também aumenta, restringindo assim, as aplicações das membranas. Os resultados de DRX e testes de corrosão mostraram que é possível selecionar o melhor tratamento térmico, visando obter a relação ideal estabilidade química/tamanho de poros.

Liu et al. [34] estudaram a obtenção de membranas de TiO_2 sobre suportes de alumina pelo método de sinterização/inversão de fases combinados. Os resultados obtidos por estes autores mostram que as nanopartículas de anatase exibiram uma excelente adesão a superfície do suporte de Al_2O_3 .

2.5 MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema é que irão definir tratar-se de uma membrana porosa ou densa. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina, mais fechada (com poros ou não), chamada de "pele", suportada em uma estrutura porosa [5]. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes

sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta [35]. Entre as principais vantagens destas membranas está a possibilidade da seleção de materiais diferentes para a pele e para o substrato, aumentando consideravelmente o grau de liberdade na fabricação das membranas. O primeiro passo para a obtenção de uma boa estrutura assimétrica é a escolha do suporte adequado, que deve apresentar uma estrutura porosa que permita uma alta taxa de permeação e afinidade com o material do filme seletivo [36]. A Figura 2.2 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas.

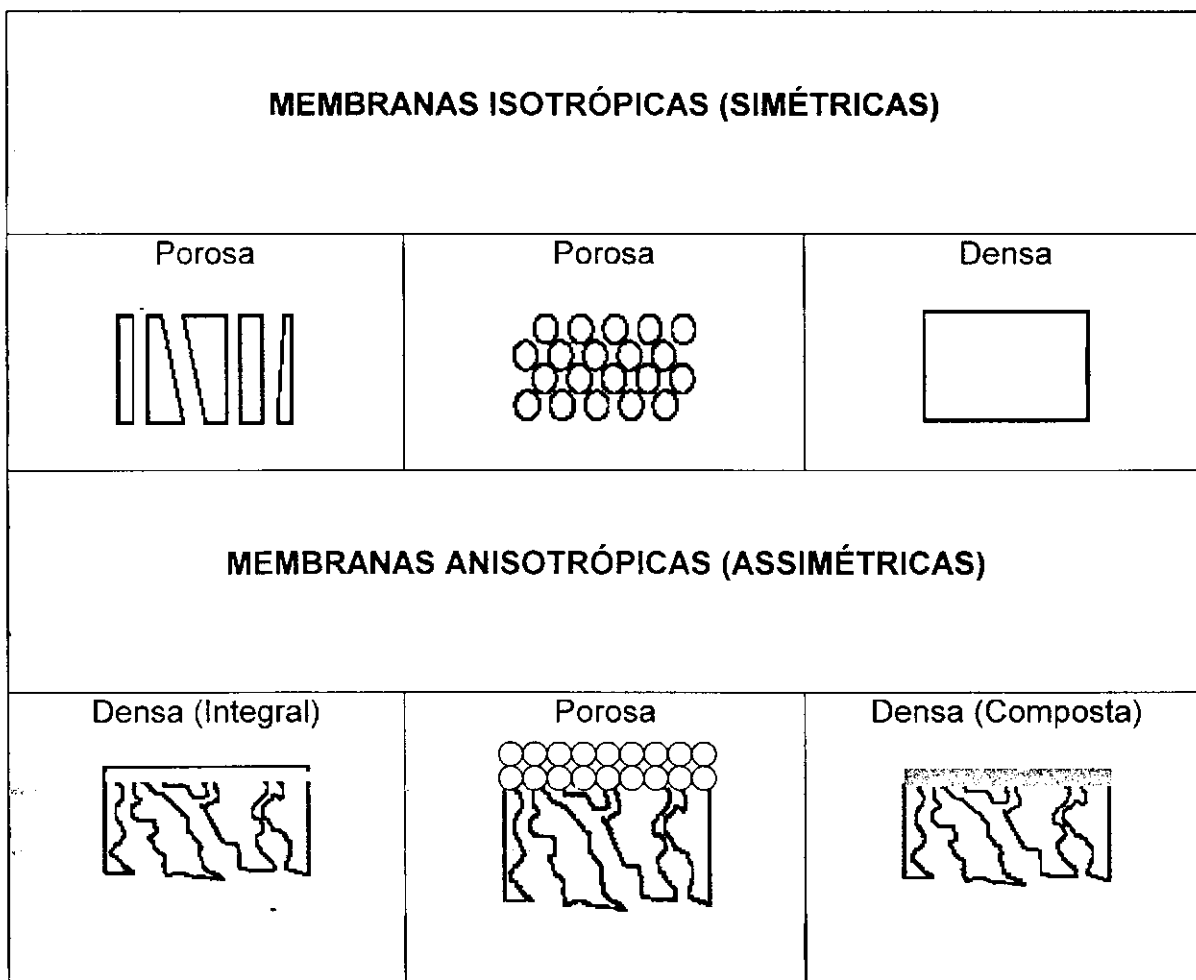


Figura 2.2 – Esquema da morfologia de diferentes membranas [35].

2.6 MEMBRANAS COMPOSTAS

As membranas compostas são, normalmente, obtidas em duas etapas distintas, ou seja, a obtenção do suporte e deposição de uma camada ultrafina sobre uma das superfícies do suporte.

O material do qual é feito o suporte deve ser física e quimicamente estável nas condições previstas para sua utilização. Este requisito primordial nem sempre é fácil de ser atendido. Em algumas aplicações o meio a ser filtrado é extremamente agressivo e as condições em que se dá a filtração é incompatível com um grande número de materiais tradicionalmente utilizados. Isto torna difícil a escolha do material adequado para confecção do filtro. Por outro lado, encontrado o material adequado resta apenas desenvolver com ele uma membrana com as características desejadas [37]. As propriedades superficiais do suporte e suas interações com o material depositado são também de fundamental importância no processo [38].

Nas várias classes de materiais, a alumina (Al_2O_3) é uma matriz muito utilizada mundialmente em aplicações cerâmicas. Sua ampla utilização é devido ao seu baixo custo, pois a sua matéria-prima também é barata, e ao conjunto de propriedades que apresenta, tais como: alto ponto de fusão, alta dureza, grande resistência ao desgaste e à corrosão por praticamente todos os reagentes, retenção das propriedades mecânicas (módulo de ruptura) mesmo a temperaturas elevadas (1500-1700 °C), boa estabilidade mecânica, alta refratariedade, condutividade térmica superior a maioria dos óxidos cerâmicos, alta rigidez dielétrica e disponibilidade futura, pois estimativas das reservas ocidentais garantem o seu fornecimento para pelo menos 200 anos [39,40].

Dadas a estrutura e as propriedades dos materiais cerâmicos, a maioria das técnicas de conformação parte da matéria prima em forma de pó, com os quais se prepara uma pasta mediante a adição de água e alguns aditivos.

Existem diversas técnicas de conformação, entre elas destaca-se a conformação por extrusão [41], que permite um conformado versátil devido a sua rapidez, ao seu baixo custo e ao controle adequado sobre os parâmetros de operação [42]. A extrusora é a máquina responsável por este processo, é composta basicamente por uma estrutura em ferro fundido e aço, um motor para o acionamento e uma bomba a vácuo situada na câmara de extrusão, esta por sua vez, retira o ar presente na massa, possibilitando uma boa compactação da mesma [43]. A massa devidamente misturada e umidificada é forçada através de uma matriz (boquilha) com o formato desejado, produzindo, desta forma, um corpo a verde, contínuo, de seção constante, que pode ser recortado em tamanhos definidos. As membranas podem ser preparadas em diversas configurações como tubular, planas e fibras ocas, dependendo do processo de separação a que se destinam e posteriormente são consolidadas através dos processos de secagem e sinterização [42].

O processo de recobrimento consiste no espalhamento de uma solução diluída sobre uma das superfícies dos suportes. Neste processo é fundamental o controle da espessura da camada, pois, as camadas mais espessas podem trincar durante o processo de sinterização, inviabilizando a utilização do substrato recoberto. As imperfeições e trincas são decorrentes das tensões desenvolvidas durante a secagem. Para minimizar estes problemas, ligantes orgânicos são adicionados à suspensão coloidal. Esses aditivos promovem a formação de

pontes orgânicas entre as partículas coloidais, diminuindo assim a quantidade de trincas [14].

Várias são as técnicas utilizadas para o recobrimento das membranas. A técnica de deposição por imersão ou *dip coating* foi uma das primeiras técnicas a ser utilizada e ainda é a mais empregada na fabricação de membranas compostas. Nesta técnica o substrato é inicialmente imerso na solução e em seguida é retirado à velocidade constante, geralmente a temperatura ambiente. Em seguida, o suporte e o filme são aquecidos gradativamente a aproximadamente 400 °C com a finalidade de secar o filme, eliminar os produtos orgânicos e reforçar a aderência do filme ao suporte. Temperaturas mais altas permitem densificar o filme, controlar sua porosidade e obter materiais cristalinos se desejado (controle da microestrutura). Para obter uma camada homogênea é importante que a solução molhe e recubra completamente o substrato com uma fluidez adequada e que o filme depositado se solidifique uniformemente, por isso o substrato deve estar limpo e sem contaminação. Esta técnica não é limitada a deposição de uma só camada. Uma vez que o filme é seco e densificado, o processo pode ser repetido tanto com a mesma solução, para aumentar a espessura do filme, quanto com outra solução, para obter uma composição diferente. Na Figura 2.3 tem uma representação esquemática da técnica *dip coating*.

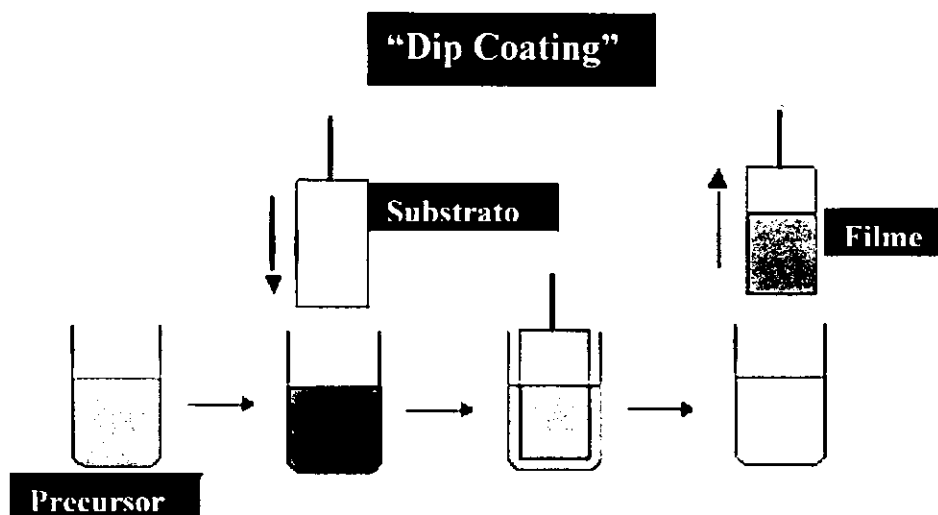


Figura 2.3 – Representação esquemática da técnica dip coating

Segundo Gu et al. [44], a formação de uma membrana cerâmica sobre um substrato poroso utilizando o processo dip-coating produz membranas assimétricas de alta qualidade. Terpstra [45] preparou e caracterizou membranas tubulares de microfiltração de alumina com o objetivo de utilizá-las como suporte para membranas de ultrafiltração. O tubo de alumina foi obtido por extrusão e a membrana de ultrafiltração pela técnica de recobrimento *filmcoating* usando uma suspensão de α -alumina. As membranas de alumina resultantes apresentaram resistência mecânica adequada ao uso como suporte para membranas de ultrafiltração e até para membranas de separação de gás.

A figura 2.4 ilustra membranas tubulares conformadas por extrusão.



Figura 2.4 - Ilustração das membranas tubulares de alumina [42].

Nas membranas tubulares, a filtração ocorre em fluxo cruzado ("cross flow filtration"). Neste tipo de filtração, a solução escoia paralelamente a superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente a mesma. Uma parcela dessa solução atravessa a membrana, deixando para trás as partículas rejeitadas que se juntam à parcela remanescente da corrente de alimentação. Como existe um fluxo contínuo junto à superfície, as partículas rejeitadas não se acumulam, mas, pelo contrário, são levadas pela corrente que constitui o concentrado, evitando o entupimento da membrana e, conseqüentemente, aumentando o fluxo e o intervalo de tempo para manutenção das membranas. Desta forma, uma corrente de entrada é dividida em duas correntes de saída: a solução que passou através da superfície da membrana (permeado) e a corrente

concentrada remanescente (concentrado ou rejeito) [46]. A Figura 2.5 ilustra o fluxo durante a permeação em membranas tubulares.

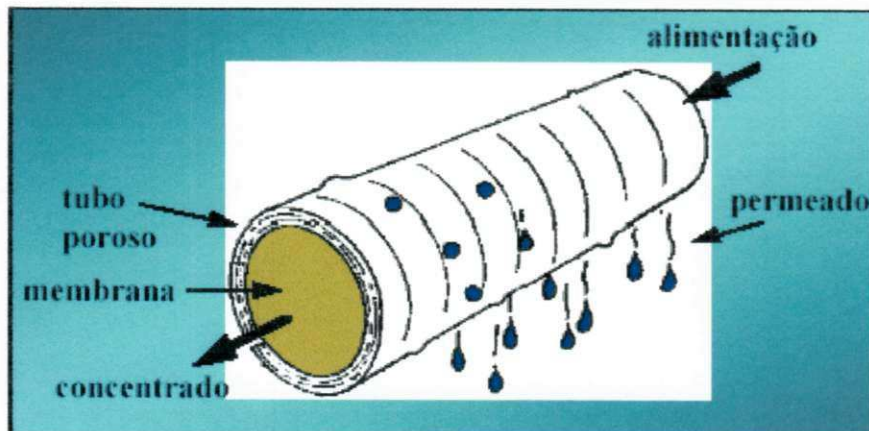


Figura 2.5 – Fluxo cruzado durante a permeação em membranas tubulares [35].

2. 7 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A técnica de separação por membranas vem progredindo consideravelmente nos últimos anos e tem competido com as técnicas clássicas de separação. Nos processo de separação por membranas, a membrana representa o coração do processo [29].

A separação com membranas apresenta inúmeras vantagens, entre as quais podemos citar: economia de energia, pois em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, sendo, portanto, energeticamente favoráveis, seletividade, devido à possibilidade de separar substâncias com diferentes propriedades (tamanho, forma, difusibilidade, etc), simplicidade de operação, pois a operação dos equipamentos é simples e não necessita de mão de obra intensiva, simplicidade de "scale up", pois os sistemas

são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente, além de operar sem aditivos, entre outras [47].

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que irão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação [35]. Desta forma, a aplicação da membrana cerâmica é função de sua microporosidade [48]. Os processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa podem ser entendidos como uma extensão do processo de filtração clássico que utilizam, nesta seqüência, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, ou seja, com poros cada vez menores (no caso da osmose inversa admite-se que não existem poros na superfície da membrana) [49]. A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximos da filtração clássica que utiliza membranas porosas com diâmetro médio dos poros entre 0,1 a 10 μm [48]. Geralmente, partículas suspensas e colóides são rejeitadas enquanto macromoléculas e sólidos dissolvidos passam através da membrana. As suas aplicações principais incluem remoção de bactérias, materiais floculados ou sólidos suspensos. A ultrafiltração é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas para ultrafiltração apresentam diâmetro dos poros entre 1 e 100 nm, portanto mais fechados do que as membranas de microfiltração [28]. Os materiais rejeitados por essas membranas incluem colóides, proteínas, contaminantes microbiológicos e grandes moléculas orgânicas. Já em membranas para o processo de nanofiltração o diâmetro dos poros é ainda menor, compreende-se entre 0,5 e 2

nm. Este processo atua no setor entre a ultrafiltração e a osmose inversa. Todas as moléculas orgânicas com elevado peso molecular são rejeitadas. Algumas das aplicações típicas incluem a remoção de compostos orgânicos de águas superficiais, remoção de dureza de águas tratadas e redução de sólidos totais dissolvidos, especialmente em aplicações de tratamento de efluentes industriais.

2.8 APLICAÇÕES DAS MEMBRANAS

Os Processos de separação com membranas representam uma nova classe de operações de separação com aplicações em segmentos de interesse econômico e social dos mais variados, tais como: indústria química, farmacêutica e de alimentos, tratamento e purificação de águas e na área médica [35]. As membranas são usadas hoje para produzir água potável a partir da água do mar, para tratar efluentes industriais, recuperar hidrogênio, concentrar e purificar soluções moleculares na indústria química e farmacêutica, entre outras inúmeras aplicações. Na Tabela 2.1 são apresentados alguns exemplos de aplicações de processos com membranas [50].

Tabela 2.1 – Aplicações de Processos com Membranas [50].

ÁREA	APLICAÇÕES
<p data-bbox="316 398 438 434"><u>Química</u></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="657 412 1267 483">▪ Concentração de produtos orgânicos e inorgânicos; <li data-bbox="657 510 1225 582">▪ Dessalinização de corantes, tintas e produtos de química fina; <li data-bbox="657 609 1279 721">▪ Retirada de água de soluções a temperatura ambiente e baixo consumo energético; <li data-bbox="657 748 1318 860">▪ Eliminação de contaminantes (orgânicos e inorgânicos) em soluções aquosas diluídas;
<p data-bbox="268 882 491 918"><u>Biotecnologia e</u></p> <p data-bbox="280 954 478 990"><u>Farmacêutica</u></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="657 954 1120 990">▪ Fracionamento de Proteínas; <li data-bbox="657 1039 1334 1151">▪ Separação e concentração de microsolutos, tais como: antibióticos, vitaminas e ácidos orgânicos; <li data-bbox="657 1178 1289 1214">▪ Dessalinização de compostos orgânicos; <li data-bbox="657 1240 1104 1276">▪ Recuperação de reagentes;
<p data-bbox="226 1393 539 1429"><u>Alimentícia e Bebidas</u></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="657 1464 1270 1500">▪ Concentração de leite e sucos de fruta; <li data-bbox="657 1536 1187 1572">▪ Clarificação de vinhos e cervejas; <li data-bbox="657 1608 1273 1644">▪ Purificação e concentração de gelatina; <li data-bbox="657 1680 1334 1715">▪ Dessalinização de corantes para alimentos; <li data-bbox="657 1751 1168 1787">▪ Água para produção de cerveja.

Tratamento de Águas



- Dessalinização de águas;
- Tratamento de esgotos;
- Eliminação de traços orgânicos;
- Separação de água/óleo;
- Tratamento de águas.

Medicina



- Rim Artificial – Hemodiálise;
- Dosagem controlada de remédios;
- Esterilização de soluções injetáveis.

2.9 MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

A água é um tesouro a ser preservado, porém, a cada dia vem se tornando mais escassa devido a diversos fatores como: explosão demográfica, desmatamento das florestas perto das águas, poluição com esgoto industrial e doméstico e outros fatores, que têm degradado diversas fontes de água como rios, reservatórios subterrâneos, lagos, etc. Os recursos hídricos superficiais e subterrâneos têm sido contaminados com uma série de compostos químicos, que mesmo a baixas concentrações, podem se tornar danosos à saúde humana e ambiental.

A comissão do mundo para a água no século XXI, em um grupo formado pela ONU e pelo banco de mundial, alerta que mesmo antes do ano 2025 a necessidade da água será 17% maior do que o total disponível no tempo atual e se nenhuma mudança for realizada quanto à utilização melhor da água, a demanda pode alcançar até 56% [23].

Os processos convencionais do tratamento de água usam, de uma maneira geral, a coagulação com sulfato de alumínio, seguidos por sedimentação, filtração e desinfecção com cloro. A combinação destes tratamentos tem por objetivo a remoção de organismos patogênicos [24]. As membranas surgem como um processo alternativo para tratar a água, agindo como uma barreira seletiva que restringe a passagem de determinados componentes, entre eles, os microorganismos, íons, compostos orgânicos, etc.

Os processos com membranas são usados nas mais diferentes atividades e o tratamento de água é uma das áreas mais importantes das membranas. Isto inclui a água potável, água do mar, entre outros tipos de efluentes [51].

Sistemas de membranas para tratamento de efluentes podem ser utilizados de forma independente ou associados a um processo biológico aeróbio ou anaeróbio. Em efluentes considerados passíveis a biodegradação estão sendo estudados e aplicados tratamentos biológicos associados a membranas de microfiltração ou ultrafiltração [51].

As membranas são altamente eficientes, não requerem aditivos químicos, possuem alta estabilidade térmica e química, resistência a altas pressões, longa vida útil e propriedades catalíticas. Além disso, são mais econômicas e utilizam uma área reduzida quando comparadas com processos tradicionais de tratamento, sejam biológicos ou físico-químicos [52].

Uma outra aplicação que podemos citar é a descontaminação das bactérias, pois uma das grandes dificuldades do uso de águas subterrâneas e de superfície pelo homem se deve não apenas pela salinidade da água, mas também pelo teor de sólidos em suspensão e contaminação por bactérias e coliformes. Os filtros tradicionais são usados de maneira satisfatória para água com baixo teor de partículas em suspensão e colóides e com um nível de turbidez abaixo de 20 NTU, porém, em alguns casos, as águas do subsolo, bem como as de superfície podem ter um nível de turbidez maiores que 100 NTU e nestes casos os filtros tradicionais se tornam ineficientes devido a um provável entupimento. Adicionalmente, bactérias precisam ser removidas das águas que vem dos poços, rios ou lagos antes de atingirem a potabilidade. As membranas cerâmicas, principalmente as de microfiltração e as de ultrafiltração, são bastante efetivas na descontaminação de bactérias. As membranas cerâmicas de ultrafiltração também podem ser aplicadas para a remoção de metais pesados poluentes.

No caso da remoção de material particulado, as membranas cerâmicas de microfiltração e ultrafiltração têm uma eficiência muito superior em relação aos filtros convencionais. Como vantagens das membranas cerâmicas sobre estes filtros, podemos citar: não há necessidade de produtos químicos no tratamento da água bruta de boa qualidade, o mecanismo de filtração é por exclusão física de partículas com tamanho maior do que o tamanho dos poros das membranas, qualidade boa e constante da água tratada independente das variações da qualidade de alimentação, plantas compactas e automatizadas, entre outras [53].

Um outro problema desta vez provocado pelo homem com relação à água é a sua contaminação com óleo e sua necessidade de descartar esta água no meio ambiente. A água misturada com óleo é produzida em grandes volumes em

muitos processos industriais, inclusive na produção de petróleo, refino de óleo e operações com metal. Poluição da água por óleo prejudica especialmente a vida aquática, pois reduz a luz e perturba o mecanismo de transferência de oxigênio normal. Conseqüentemente, remover o óleo da água residual é um importante aspecto no controle da poluição em muitos campos industriais [52]. Esta mistura deve ser tratada para separar o óleo da água antes que possa retornar ao meio ambiente ou mesmo ser reutilizada no processo. O desenvolvimento e aplicação de um sistema específico de membranas, sozinho ou em conjunto com outras técnicas, pode assegurar a passagem de apenas moléculas específicas, mesmo em situações onde os efluentes possuem um alto teor de óleo. Comumente são instalados equipamentos de separação como escumadeiras, coalescedores, sedimentação por gravidade, flutuação com ar dissolvido e outros, para reduzir as concentrações do óleo antes do tratamento biológico, mas em alguns casos estas tentativas não reduzem suficientemente o conteúdo de óleo. O processo de separação de água/óleo utilizando membranas oferece uma nova opção para enfrentar estes desafios.

A Figura 2.6 ilustra algumas conseqüências para o meio ambiente da poluição das águas.

CONSEQUÊNCIA PARA O MEIO AMBIENTE DA POLUIÇÃO DAS ÁGUAS



Figura 2.6 - Conseqüências para o meio ambiente da poluição das águas.

CAPÍTULO III

O presente capítulo trata da descrição dos materiais e equipamentos utilizados na fase experimental deste trabalho, bem como da metodologia utilizada.

Este trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – PB, juntamente com o Laboratório de Referência em Dessalinização da Universidade Federal de Campina Grande – PB na etapa de aplicações das membranas e com a colaboração da Profa. Dra. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos nas caracterizações por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura e do Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos do Departamento de Físico-Química da Universidade Estadual Paulista nas medidas de BET.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Para uma melhor compreensão do desenvolvimento deste trabalho para a preparação das membranas cerâmicas com configuração assimétrica a metodologia foi dividida nas cinco etapas a seguir:

- ✧ Obtenção dos pós de TiO_2 ;
- ✧ Preparação da barbotina de titânio;
- ✧ Fabricação dos tubos porosos de alumina;
- ✧ Recobrimento dos tubos com a barbotina obtida;
- ✧ Testes das membranas no tratamento de água, em escala de laboratório.

3.2. MATERIAIS

A Tabela 3.1 apresenta os materiais utilizados na obtenção dos pós de TiO_2 , sintetizados pelo método Pechini.

Tabela 3.1 - Materiais utilizados na síntese de pós de TiO_2 .

<i>Reagente Químico</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Pureza</i>	<i>Fornecedor</i>
Isopropóxido de titânio IV	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97%	Aldrich
Ácido Cítrico Monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5%	Nuclear
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5%	Vetec

Na segunda etapa, que consiste na preparação da barbotina, utilizou-se os seguintes reagentes:

- ✧ Pós de TiO_2 previamente obtidos pelo método Pechini;
- ✧ Etileno Glicol - VETEC;
- ✧ Hexametáfosfato de sódio - VETEC;
- ✧ Bentonita chocolate - proveniente de Boa Vista - PB;
- ✧ Água destilada.

Na confecção dos suportes porosos, terceira etapa, utilizou-se os seguintes materiais:

- ✧ Alumina Calcinada - proveniente da ALCOA;
- ✧ Bentonita chocolate – proveniente de Boa Vista - PB;
- ✧ Amido - VETEC;
- ✧ Óleo Diesel;
- ✧ Água destilada.

Os Equipamentos utilizados nessa pesquisa foram:

- ✧ Misturador Mecânico - METVISA;
- ✧ Ultrassom – Ultrasonic Cleaner Unique, Modelo USC 700, Frequência 40 kHz e potência 36W;
- ✧ Placa Aquecedora Micro Química – Modelo MQAMA - 301;
- ✧ Balança MARTE, Modelo AL500;
- ✧ Estufa com circulação de ar MARCONI, Modelo MA035;
- ✧ Forno FDG equipamentos, Modelo EDG3P-S;
- ✧ Analisador térmico simultâneo, modelo STA 409 Netzsch;
- ✧ Espectrômetro de infravermelho AVATAR, modelo 360, FT – IR;
- ✧ Difratorômetro de raios-X Siemens, modelo D-5000;
- ✧ BET Micromeritics. ASAP 2000;
- ✧ Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo DSM 940A.

3.3 MÉTODOS

3.3.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS DE TiO_2

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma da metodologia empregada na obtenção do TiO_2 pelo método Pechini.

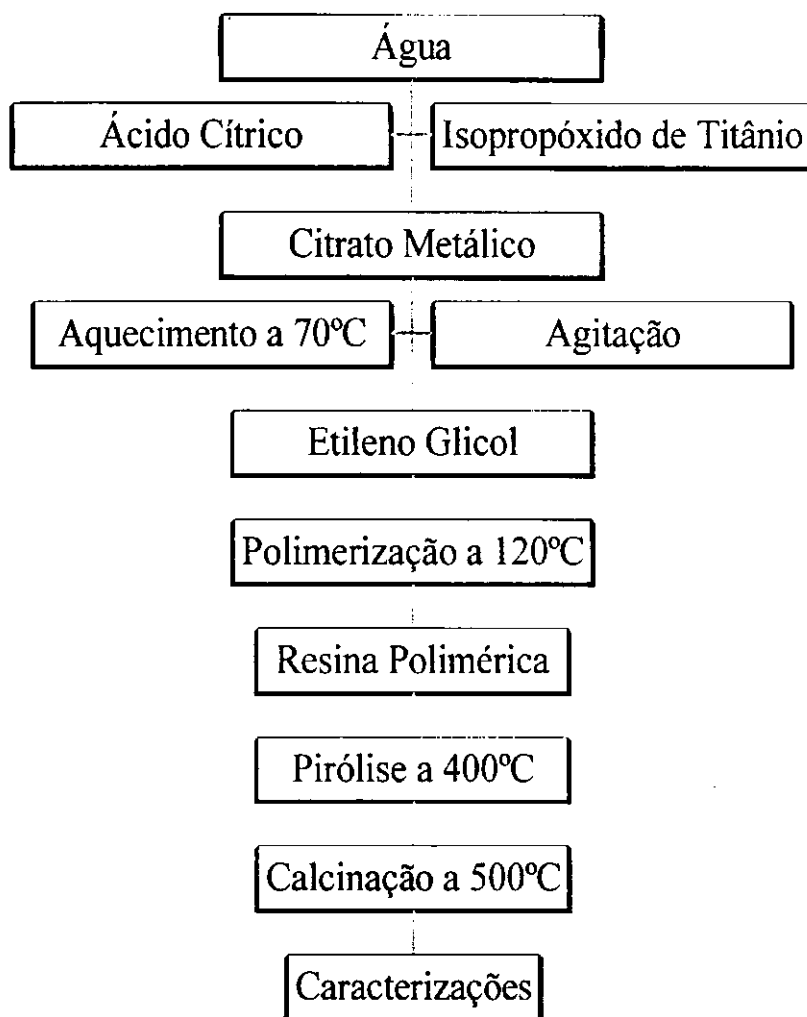


Figura 3.1 - Fluxograma da síntese do TiO_2 obtido pelo método Pechini.

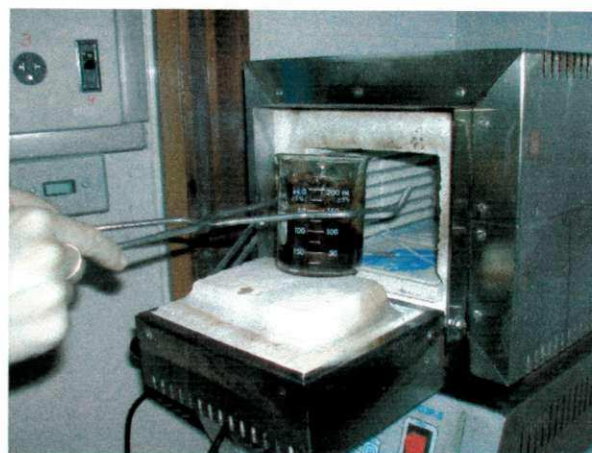
Para preparação do pó de TiO_2 inicialmente foi obtido o citrato de titânio, através da reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio, obedecendo à relação em mol de 3:1. O sistema foi aquecido a $70\text{ }^\circ\text{C}$, resultando em uma solução límpida e estável.

Após a síntese do citrato, foi adicionado o etileno glicol, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol. A relação molar entre o ácido cítrico e o etileno glicol foi fixada em 60:40%, em massa. Após a polimerização a $120\text{ }^\circ\text{C}$ formou-se uma resina límpida e bastante viscosa. Esta foi levada à mufla a uma temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h onde ocorreu a formação do "puff" (polímero pirolisado) e a liberação de parte da matéria orgânica. Após essa etapa, o material foi desagregado por moagem em almofariz de ágata e desaglomerado em malha 200. O material foi novamente calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion metálico. A Figura 3.2 mostra a seqüência da reação Pechini para a obtenção de pós de TiO_2 .

Os pós resultantes foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: análises termogravimétricas para verificar as transformações que as amostras sofrem ao longo do seu aquecimento, análise de infravermelho para verificar o comportamento dos grupos funcionais, difração de raios-X (DRX) para identificação das fases e determinação do tamanho de cristalito utilizando-se a equação de Scherrer [54], área superficial específica pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio (BET) para determinação do tamanho de partícula e isotermas de adsorção (histerese de adsorção) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação da morfologia e tamanho de aglomerados.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.2 – Seqüência do método Pechini: (a) resina polimérica, (b) formação do puff, (c) desagregação em almofariz de ágata, (d) calcinação a 500 °C e (e) pós resultante da calcinação (TiO_2).

3.3.2 PREPARAÇÃO DA BARBOTINA DE TITÂNIO

A barbotina de titânio foi preparada utilizando 8% de sólidos (95% de pó de TiO_2 e 5% de bentonita), uma solução de 91,8% de etileno glicol como meio dispersante e 0,2% de hexametáfosfato de sódio. Misturou-se o pó de TiO_2 obtido anteriormente pelo método Pechini com a solução de etileno glicol. Posteriormente acrescentou-se o hexametáfosfato de sódio que funcionou como defloculante, fazendo com que as partículas de sólidos se mantivessem dispersas homogeneamente na mistura e, por fim, a bentonita, com a finalidade de baixar o ponto de fusão e melhorar a sinterabilidade da membrana. A mistura foi mantida em agitação por 1h em um agitador mecânico, Modelo MQAMA - 301 e no Ultrassom, Modelo USC 700, por 1 h estando pronta para deposição.

3.3.3 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES TUBULARES

A fabricação dos suportes tubulares ocorreu em três etapas: preparação da massa, conformação por extrusão e tratamento térmico. Na Tabela 3.2 está apresentada a composição utilizada para preparação dos suportes tubulares.

Para preparação da massa, inicialmente o amido foi dissolvido em água. Em seguida a alumina foi misturada manualmente com a bentonita. Seqüencialmente essas duas misturas foram homogeneizadas utilizando um misturador mecânico por 30 minutos. Após este processo, a massa foi misturada manualmente, acrescentando o óleo diesel e o restante da água (previamente

calculada na composição), até obter uma massa plástica, a qual permaneceu em repouso por 48 horas, sendo então conformada por extrusão.

Tabela 3.2 – Composição dos suportes tubulares

COMPOSIÇÃO DOS SUPORTES TUBULARES	
	(% em massa)
Alumina	70,9%
Bentonita	7,1%
Amido	3,6%
Óleo Diesel	2,8%
Água	15,6%

A Figura 3.3 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada na obtenção dos suportes.

Após a conformação dos suportes, os mesmos foram secos a temperatura ambiente por um período de 24h. Posteriormente, os suportes foram submetidos a três temperaturas de secagem na mufla: 60 °C por 12 h, 90 °C por 3 h e 110 °C por 12 h.

Os suportes devidamente secos foram sinterizados a 1200 °C por 1 hora. A seqüência de sinterização se deu em três patamares, como mostra a tabela 3.3. O resfriamento foi feito naturalmente até a temperatura ambiente.

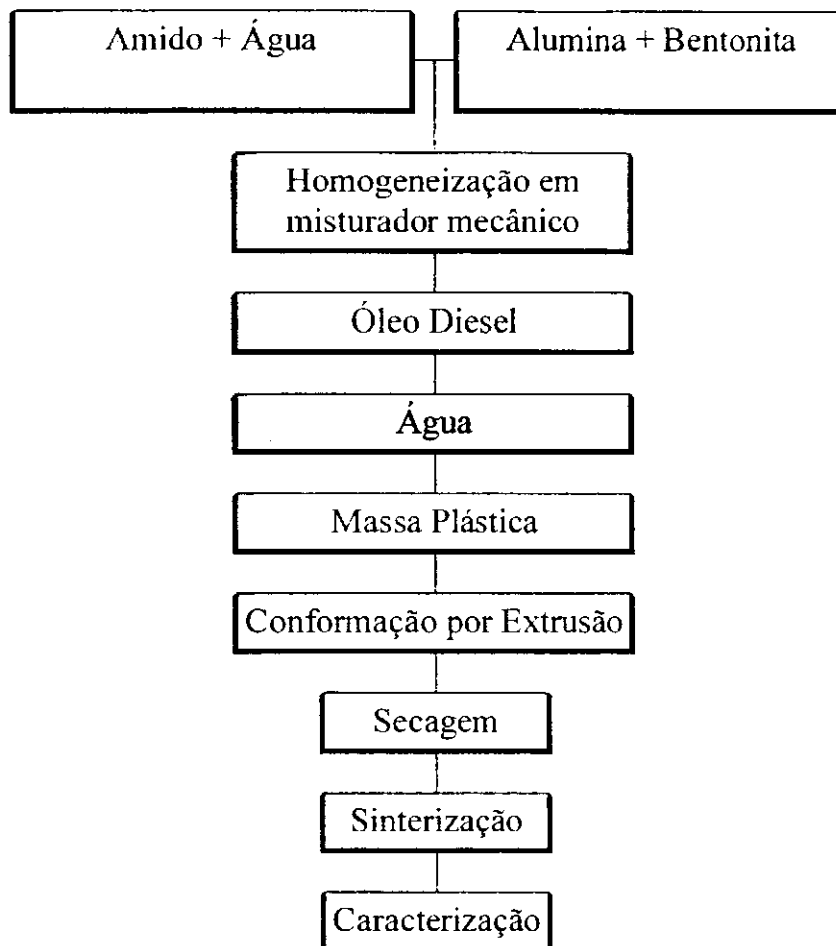


Figura 3.3 - Fluxograma da metodologia empregada na obtenção dos suportes de alumina.

Tabela 3.3 – Patamares de aquecimento para sinterização dos suportes tubulares

TEMPERATURA	TAXA DE AQUECIMENTO	PATAMAR
$T_{\text{amb}} \rightarrow 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$	2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	30 min
150 $^{\circ}\text{C} \rightarrow 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$	2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	60 min
300 $^{\circ}\text{C} \rightarrow 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	60 min

3.3.4 OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas foram obtidas através da deposição de uma camada de TiO_2 sobre a parte interna dos tubos, pelo método *dip coating*.

Inicialmente alguns suportes foram fervidos em água destilada e deixados imersos por 24 horas. Posteriormente, os suportes umedecidos em água e os suportes secos foram revestidos com a camada de titânio, variando-se o tempo de deposição da barbotina sobre o suporte. Os tempos de deposição foram 30 e 60 minutos. Após a etapa de deposição, a membrana foi seca lentamente a 100 °C, sinterizada a 1100 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min por 1 h e resfriada até 30 °C com uma taxa de resfriamento de 10 °C/min. As membranas resultantes foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e testes de separação em escala de laboratório.

3.3.5 TESTES DE SEPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas obtidas foram analisadas em escala de laboratório para avaliar sua eficiência. Foram feitos testes com água destilada e com água bruta do Açude de Boqueirão - PB. Analisou-se o fluxo e o comportamento da turbidez do permeado em relação à água de alimentação.

O comportamento do fluxo foi analisado através do gráfico do fluxo permeado pelo tempo e o comportamento da turbidez foi analisado pelo gráfico da seletividade pelo tempo.

A seletividade foi calculada através da seguinte equação:

$$S = \frac{(C_{ALIM} - C_{PERM})}{C_{ALIM}} \times 100 \quad (1)$$

onde:

C_{ALIM} = turbidez na alimentação

C_{PERM} = turbidez do permeado

A Figura 3.4 ilustra o reator utilizado nos testes de tratamento de água, em escala de laboratório.

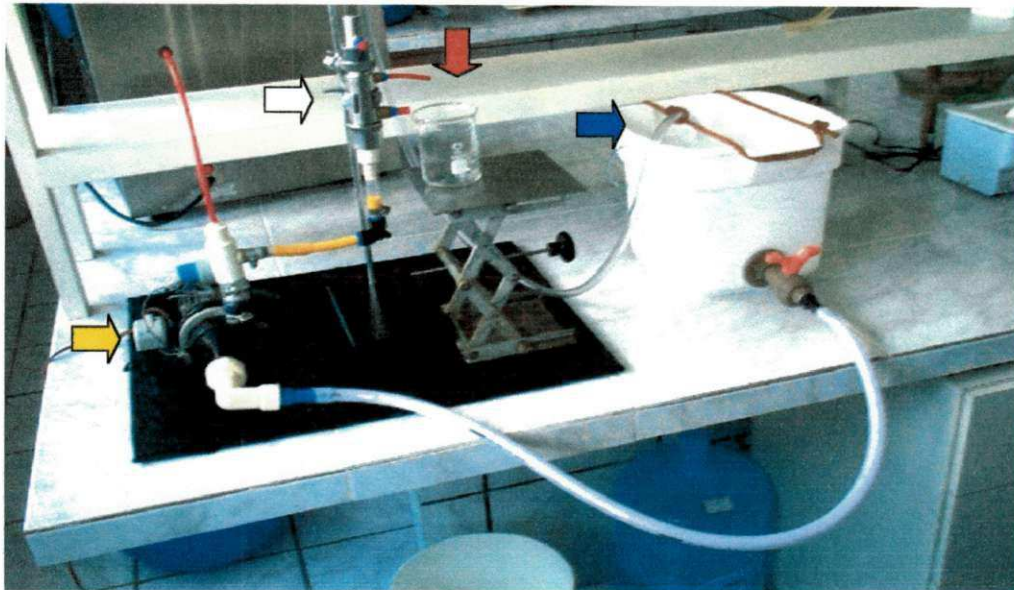


Figura 3.4 – Reator utilizado nos testes de tratamento de água, em escala de laboratório.

-  reator + membrana
-  bomba de vácuo
-  alimentação
-  permeado

3.3.6 CARACTERIZAÇÕES

3.3.6.1 Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. As curvas obtidas são registradas como a variação de massa (perda ou ganho) expressa como percentagem (%) no eixo vertical e a temperatura (T) ou tempo (t) no eixo horizontal.

Com esta análise podemos, pela posição, forma e intensidade dos picos endo e exotérmicos das curvas termogravimétricas, acompanhar as transformações que sofre a amostra.

As análises termogravimétricas foram feitas utilizando-se o pó resultante da pirólise a 400 °C. A atmosfera foi de ar, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O equipamento utilizado foi o analisador térmico simultâneo, modelo STA 409 Netzsch.

3.3.6.2 Análise de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma poderosa técnica para o estudo de grupos funcionais. A amostra do pó de titânio foi triturada em um almofariz, para que se produzisse um pó mais fino. Foi então misturado ao KBr previamente preparado (triturado e mantido a 100 °C por 8 horas), numa concentração de 1 % em peso. Foi colocado num pastilhador a uma pressão de $8,75 \times 10^6$ N por 1

minuto. A pastilha resultante foi analisada em um espectrômetro de infravermelho AVATAR, modelo 360, FT – IR.

3.3.6.3 Difração de Raios-X

Para determinar as fases presentes e o tamanho das partículas dos pós preparados pelo método Pechini, foi utilizado um difratômetro de raios-X Siemens, modelo D-5000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, que opera com tubo alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA do Departamento de Engenharias de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – SP. O resultado da técnica é um difratograma contendo, na ordenada, a intensidade dos picos de difração das fases químicas da amostra e, na abscissa, o ângulo ou a distância interplanar dos mesmos.

Utilizando a largura máxima a meia altura (FWHM) dos picos de DRX calculou-se os tamanhos dos cristalitos, por meio da equação de Scherrer [54].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \text{ e } \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2)$$

onde D é o tamanho médio do cristalito, k é uma constante, conhecida como fator de forma, e neste caso é igual a 0,9, λ é o comprimento de onda utilizado no raio X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$), θ é o ângulo de Bragg, B e b são as larguras máxima a meia altura do pico da fase de interesse calculado utilizando a função Lorentz e do padrão utilizado respectivamente, neste caso padrão de Si.

3.3.6.4 Área Superficial (BET)

A área superficial específica foi obtida utilizando-se de isotermas de adsorção e desorção de N₂ desenvolvidos por Brunauer, Emmett e Teller (BET). A partir das isotermas de adsorção de gases sobre os pós, pode-se obter as características das suas texturas. Estas medidas compreendem o conjunto de informações que definem a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área de superfície específica. Os resultados das análises são apresentados na forma gráfica ou tabela de valores do tipo de B.E.T. com a área superficial específica (m²/g) bem como a curva de distribuição dos tamanhos de poros.

Os pós foram analisados em um equipamento Micromeritics ASAP 2000. O diâmetro médio das partículas foi calculado baseado em uma equação geométrica válida para partículas esféricas e cúbicas [55].

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (3)$$

onde D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m²/g) e ρ é densidade teórica (g/cm³).

3.3.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada, normalmente, como análise complementar de outras técnicas de caracterização. O resultado da

técnica é obtido com registro fotográfico da imagem observada no MEV, podendo ser de uma superfície polida ou, simplesmente, de fratura.

A análise por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo DSM 940A.

CAPÍTULO IV

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados encontrados na fase experimental deste trabalho. Os resultados e discussão estão divididos em três etapas. A primeira etapa é referente à caracterização dos pós (fases formadas, tamanho dos aglomerados, tamanho e morfologia das partículas) preparados pelo método Pechini. Na segunda etapa estão apresentados os resultados referentes à preparação dos suportes de alumina e da membrana de titânio, ou seja, suporte com a camada de TiO_2 e a terceira consiste nos teste para aplicação da membrana no tratamento de água.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE TITÂNIO

4.1.1 Análise Termogravimétrica

A decomposição térmica do pó de titânio foi acompanhada pela Análise Termogravimétrica. A Figura 4.1 mostra as curvas sobrepostas da análise termogravimétrica e sua derivada.

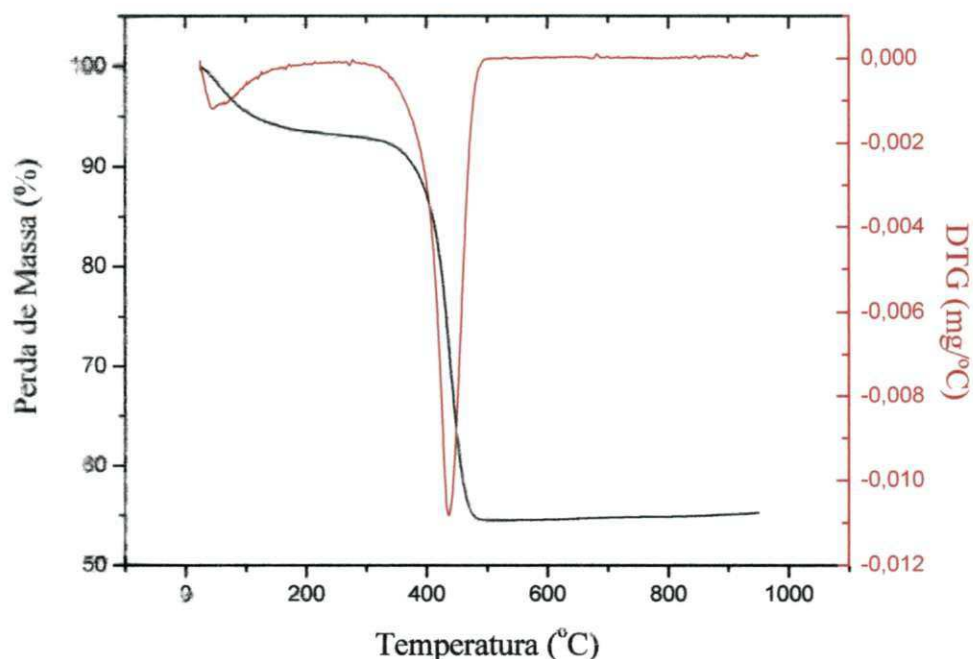


Figura 4.1 – Curvas sobrepostas TG/DTG do TiO_2 do “puff” calcinado a 400°C .

Por meio da Figura 4.1, observa-se que a curva TG apresenta 45% de perda de massa em duas regiões. A primeira em torno de 6%, entre 27°C e 125°C , correspondente à perda de água adsorvida na superfície do material e a segunda, em torno de 39%, entre 340°C e 480°C atribuída a pirólise da matéria orgânica. Pela derivada da curva termogravimétrica observa-se que a mudança da fase amorfa para a cristalina inicia-se em torno de 500°C .

4.1.2 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial do TiO_2 está ilustrada na Figura 4.2. A curva obtida pela análise térmica diferencial apresenta dois eventos térmicos significativos na faixa de temperatura em que se realizou o ensaio. O primeiro é

representado por um pico endotérmico a aproximadamente 100 °C, característico da desidratação da amostra e um pico exotérmico entre 230 °C e 350 °C, que segundo Weilin Guo et al. [17] é atribuído à remoção de materiais orgânicos. Estes autores estudaram a síntese do TiO₂ nanocristalino pela hidrólise do alcóxido de titânio sob irradiação ultrasônica de alta intensidade e através da análise térmica diferencial observaram dois picos característicos semelhantes aos apresentados na Figura 4.2. Ainda pela Figura 4.2 pode-se observar que entre 400 °C e 800 °C não se verificou mudança de fase cristalina do pó obtido.

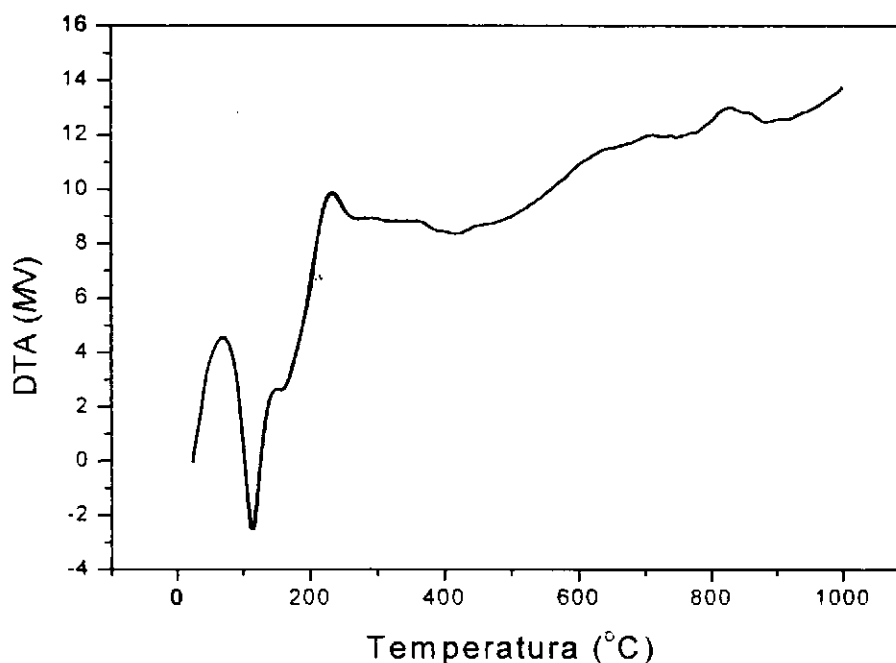


Figura 4.2 – Análise Térmica Diferencial do TiO₂ calcinado a 500 °C.

4.1.3 Análise de Infravermelho

A Figura 4.3 apresenta o espectro de infravermelho para o pó de TiO₂ obtido pelo método Pechini. Por meio da curva observa-se uma banda média à

aproximadamente $515,0 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde à ligação Ti-O da fase anatásio de TiO_2 cristalino. Este resultado foi similar ao obtido por Ivanova et al. [19]. Os autores reportaram a obtenção do TiO_2 preparado pelo método sol-gel e observaram a formação de uma banda larga entre $800\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$, que segundo Wang et al. [56], provavelmente é atribuída às vibrações do arranjo cristalino do TiO_2 .

De acordo com a curva, pode-se observar ainda que entre 500 °C e 1800 °C não se observou nenhuma banda que indique a presença de ligações de carbono, desta forma conclui-se que toda a parte orgânica do pó de TiO_2 foi degradada na calcinação a 500 °C .

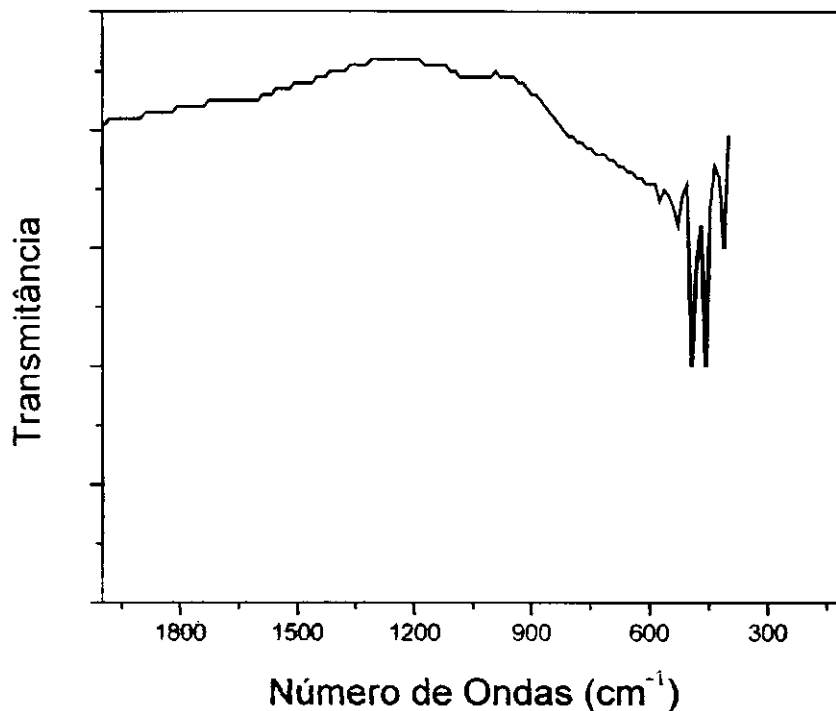


Figura 4.3 – Espectro de Infravermelho característico do TiO_2 .

4.1.4 Difração de Raios-X

Visando observar e identificar as fases presentes, realizou-se a análise de difração de raios-X da amostra de TiO_2 . O difratograma de raios-X do pó resultante da reação Pechini, calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ está apresentado na Figura 4.4.

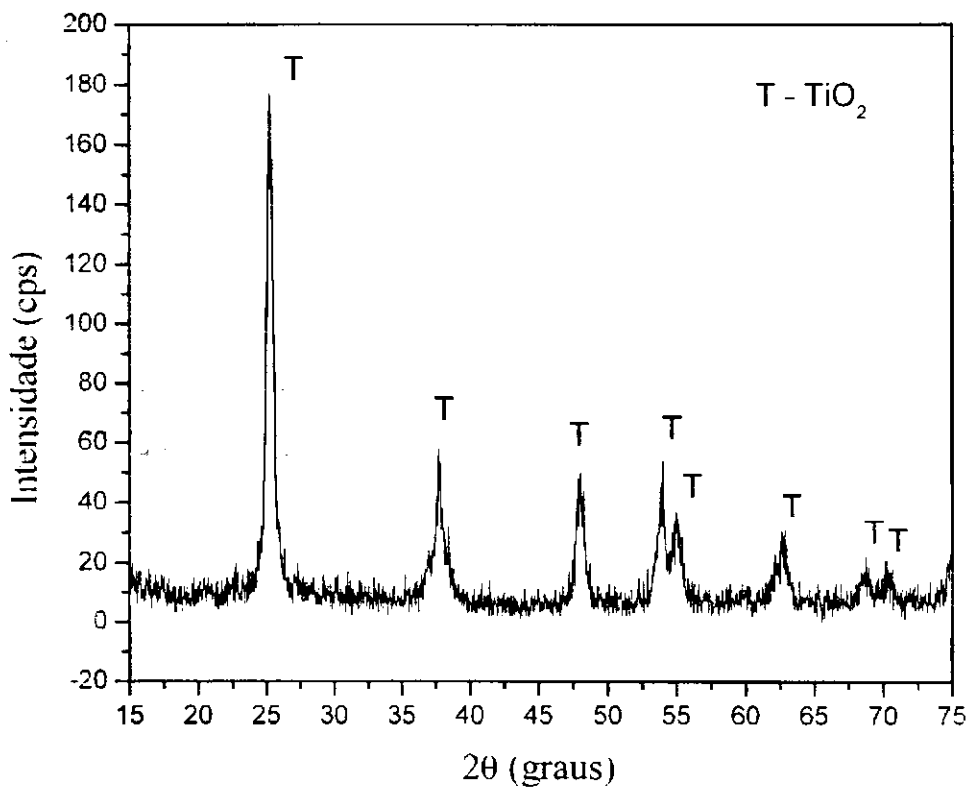


Figura 4.4 – Difratograma de raios-X da amostra de TiO_2 sinterizado a $500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$.

O difratograma de raios-X mostra claramente que as partículas têm a estrutura da fase pura anatásio, com todos os picos principais semelhantes ao difratograma padrão da amostra do TiO_2 (JCPDS 21-1272) [17]. Este resultado

está de acordo com o obtido pela análise de infravermelho, o qual apresentou apenas ligações Ti-O da fase anatásio.

Por meio do difratograma de raios-X, pode-se também observar que os picos de difração de raios-X mostram considerável alargamento, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas do pó TiO_2 . O tamanho de cristalito médio calculado usando-se a equação de Scherrer [54] foi de 15,4 nm.

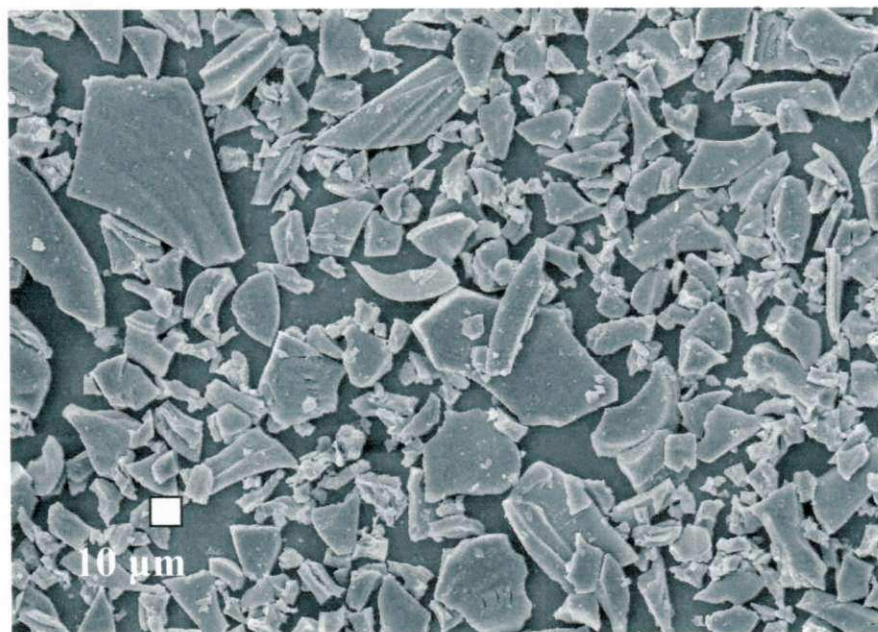
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Pós de TiO_2

A Figura 4.5 mostra a morfologia do pó de TiO_2 obtida por microscopia eletrônica de varredura. Através da micrografia da Figura 4.5(a) observou-se a formação de aglomerados heterogêneos constituídos de partículas finas. O tamanho médio dos aglomerados foi calculado usando o programa MOCHA da Jandell (analisador de imagens) a partir da contagem de 200 aglomerados usando-se várias micrografias obtidas por MEV. A Figura 4.6 mostra uma larga distribuição do tamanho dos aglomerados, com tamanho médio de 16,34 μm .

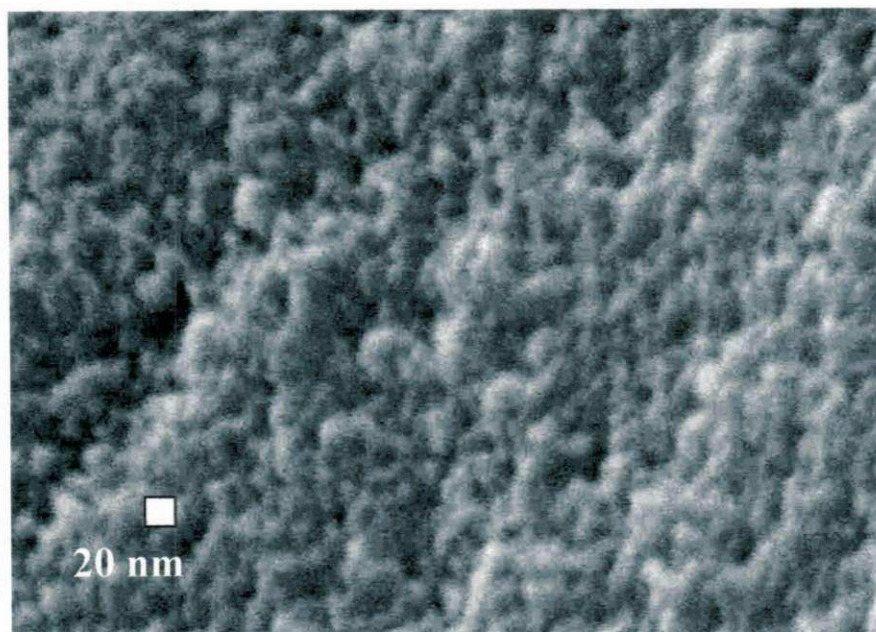
Estes aglomerados apesar de serem superior a 10 μm , que segundo a literatura [57] constituem aglomerados duros (formados por forças primárias), experimentalmente, observou-se que os aglomerados de TiO_2 obtidos pelo método Pechini são de características moles (formados por forças fracas de Van der Waals), pois são facilmente desaglomerados em almofariz ágata e passados na malha 200.

A micrografia da Figura 4.5(b) mostra a morfologia das partículas. Pode-se observar que essas partículas são bastante finas (inferior a 20 nm) e desta forma

a alta reatividade da superfície destas partículas promove a formação de aglomerados.



(a)



(b)

Figura 4.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de TiO_2 (a) x 1000K e (b) x 25000K.

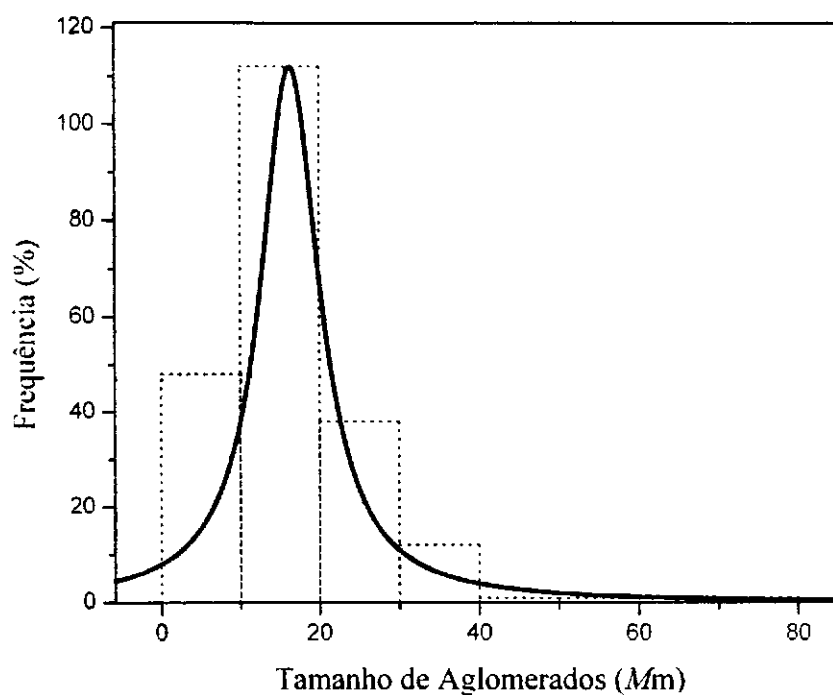


Figura 4.6 – Tamanho médio dos aglomerados de TiO_2 obtidos pelo método Pechini.

4.1.6 Área Superficial

O valor de área superficial juntamente com o tamanho de partículas calculado a partir do BET, o tamanho do cristalito calculado através da equação de Scherrer [54], o tamanho dos aglomerados calculados através da micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e a relação entre o $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características do pó TiO₂ sintetizado pelo método Pechini.

Propriedades	
Área Superficial (BET) [m ² /g]	74,17
Tamanho de Partícula* [nm]	18,9
Tamanho do Cristalito** [nm]	15,4
Tamanho de Aglomerados*** [µm]	16,34
D _{BET} /D _{DRX}	1,22

Densidade teórica do TiO₂ = 4,26 g/cm³ (14)

*Calculado a partir da área superficial

** Calculado através da equação de Scherrer [54]

*** Calculado a partir das micrografias de MEV

Por meio da tabela 4.1 pode-se observar que o pó de TiO₂ produzido pelo método Pechini apresentou elevado valor de área superficial (74,17 m²/g) e conseqüentemente tamanho de partícula nanométrico de 18,9 nm. Este resultado é superior aos valores reportados por Khalil et al. [15], que obtiveram área superficial em torno de 67-73 m²/g quando sintetizaram pós de TiO₂ por hidrólise básica do isopropóxido de titânio [15]. Assim, pode-se comprovar a eficiência do método Pechini na produção de pós nanométricos. Na tabela 3, pode-se ainda observar que o tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer [54] e o tamanho de partícula obtido pelo BET são bastante próximos, como pode ser observado pela relação D_{BET}/D_{DRX}, onde o valor obtido é inferior a 2,0, mostrando,

assim, que as partículas são monocristalinas. Este resultado é mais um argumento para confirmar a característica nanométrica dos pós de TiO_2 .

4.1.7 Isotermas de Adsorção/Desorção (Histerese)

A Figura 4.7 ilustra a isoterma de adsorção para o TiO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ obtidos a partir do ASAP completo usando-se o método BET.

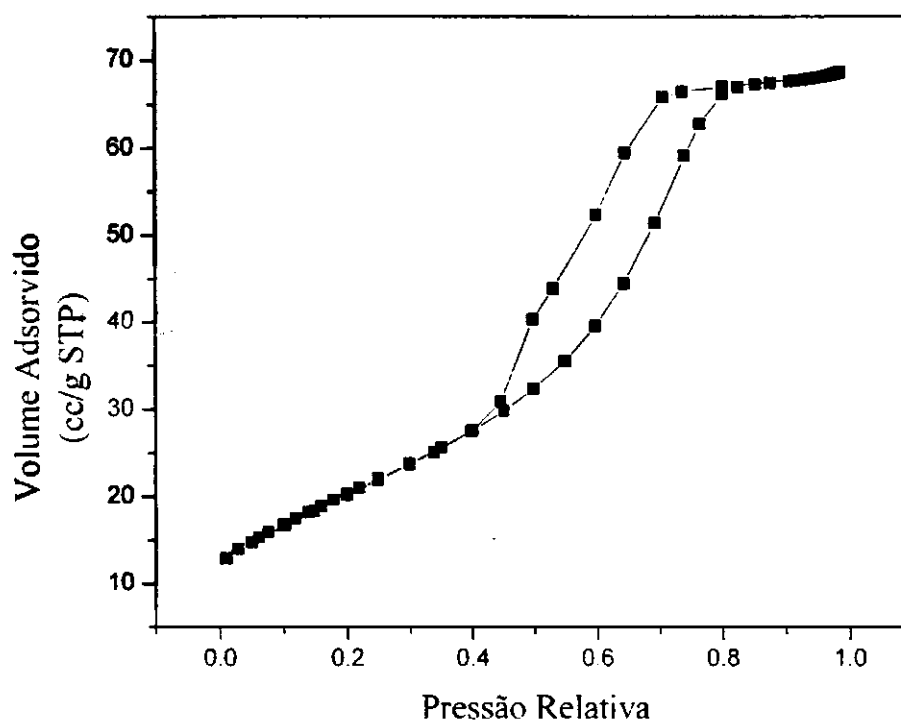


Figura 4.7 – Isotermas de adsorção/desorção do pó TiO_2 obtido pelo método Pechini.

Segundo Aranovich e Donohue [58] a nova classificação de isotermas de adsorção/desorção baseada no comportamento das isotermas de adsorção de Gibbs é classificada em cinco tipos (I, II, III, IV e V). Esta classificação é muito

qualitativa e não mostra todos os detalhes possíveis. Nesta classificação, a tipo I mostra isotermas de adsorção em microporos adsorvidos para condição subcrítica, próxima do crítico e supercrítica. Acima da condição supercrítica a isoterma não é monotônica. A tipo II e III mostra as isotermas de adsorção em macroporos adsorvidos com forte e fraca afinidade, respectivamente. Para baixas temperaturas esse tipo apresenta etapas, mas com o aumento da temperatura transforma-se para uma leve curva monotônica, as quais são indicadas em tipo II e III pela classificação de Brunauer. Embora, aproximando-se da temperatura crítica essas isotermas mudam dramaticamente para um comportamento não monotônico. As curvas do tipo IV e V caracterizam mesoporos adsorvidos com forte e fraca afinidade, respectivamente [58].

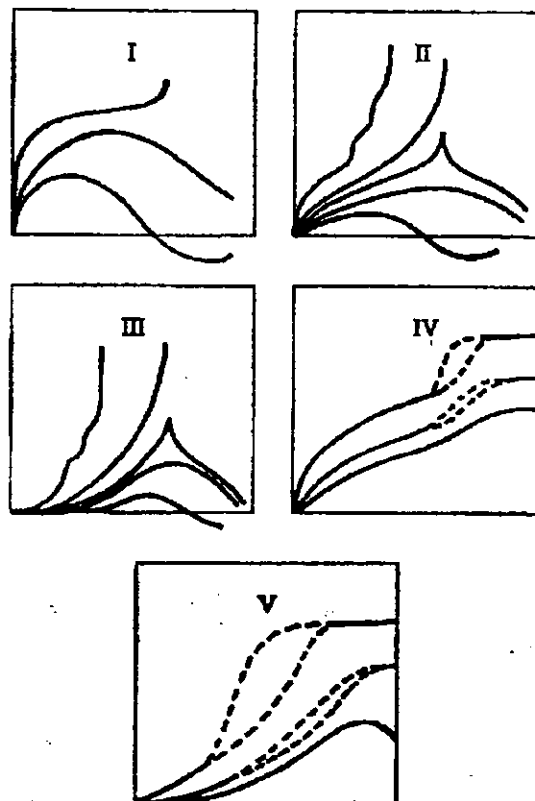


Figura 4.8 – Nova classificação de isotermas de adsorção [58].

Vieira [2] quando estudou a preparação do sistema espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com níquel pelo método Pechini reportou que as curvas de adsorção obtidas tinham comportamento tipo IV, com característica de mesoporos adsorvidos e que esses poros apresentaram diâmetro médio de 2-100 nm. Relatou também que os pós eram constituídos de aglomerados com poros abertos de geometria cilíndrica.

Comparando as curvas descritas acima de acordo com a nova classificação proposta por Grigory et al. [58] e com os resultados obtidos por Vieira [2] com a curva de TiO_2 obtida experimentalmente nesse trabalho, a qual está representada na Figura 4.7 pode-se concluir que a isoterma de adsorção para o TiO_2 refere-se a uma curva de adsorção do tipo V, típica de mesoporos adsorvidos e com diâmetro médio de poros entre 2-100 nm.

4.1.8 Distribuição de Tamanho de Poros

A Figura 4.9 mostra a distribuição do tamanho dos poros obtidos a partir do ASAP completo pelos dados de BET. De acordo com o gráfico pode-se observar uma distribuição relativamente estreita do diâmetro médio dos poros, como maior concentração entre 2-10 nm e diâmetro médio de 7.14 nm. Este resultado está de acordo com o obtido pelo gráfico da histerese, no qual apresentou comportamento típico de mesoporos, com tamanho médio de poros entre 2-100 nm.

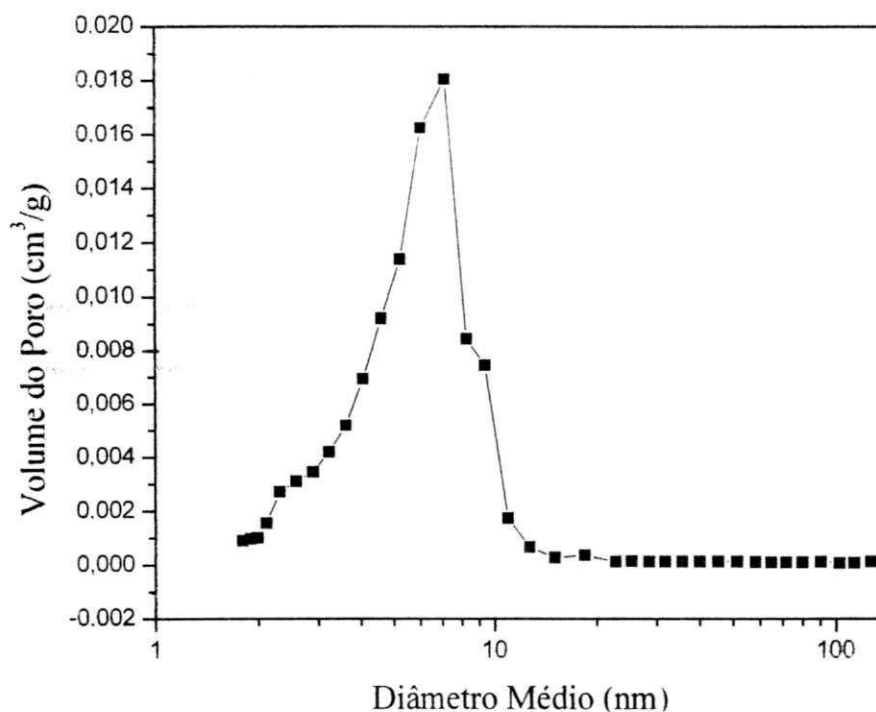


Figura 4.9 – Distribuição do tamanho dos poros do pó de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini.

4.2 SUPORTES DE ALUMINA

Os suportes tubulares porosos de alumina foram obtidos por extrusão, sinterizados a 1100 °C e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.10 apresenta uma ilustração dos suportes obtidos experimentalmente.

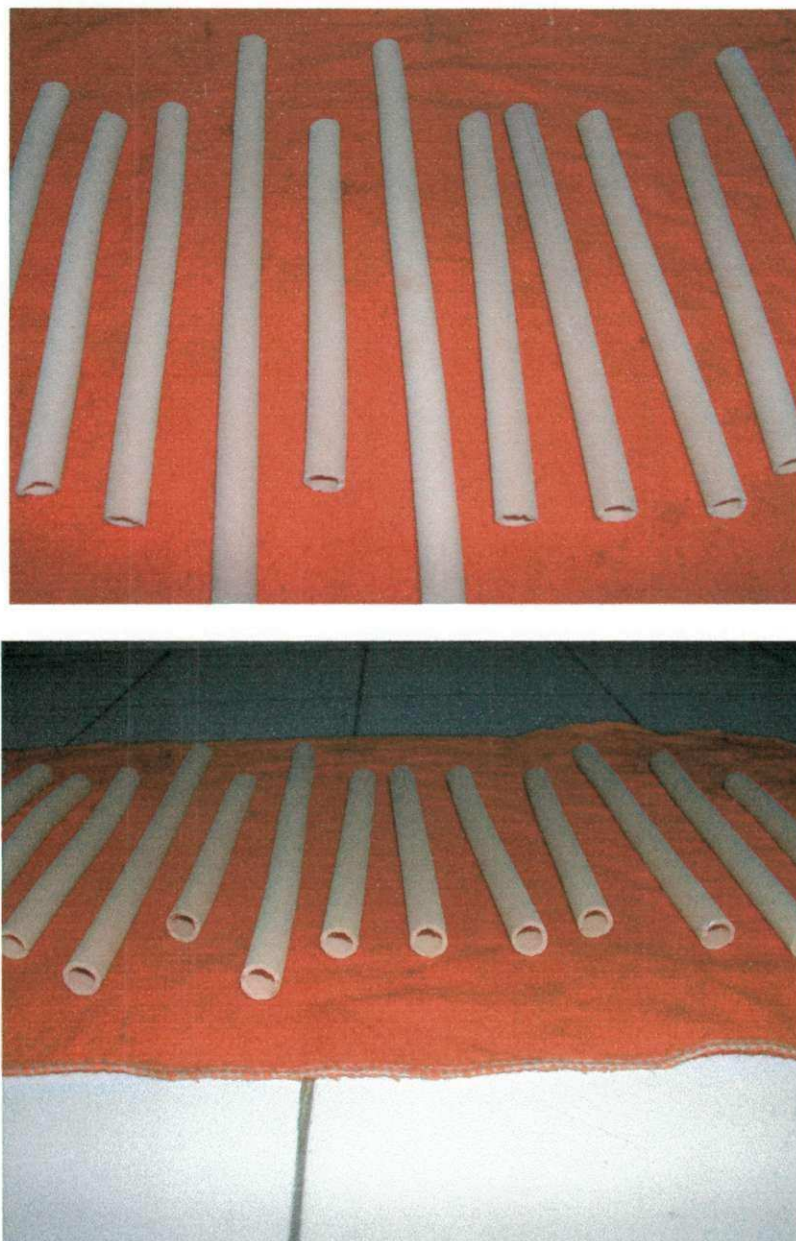


Figura 4.10 – Suportes tubulares de alumina conformados por extrusão.

A Figura 4.11 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do suporte de alumina. Pode-se observar uma microestrutura constituída de grãos regulares e bem definidos. A partir de várias micrografias diferentes para o suporte tubular determinou-se o tamanho médio dos poros (Figura 4.12), calculado utilizando o programa MOCHA da Jandell. O tamanho

médio de poros determinados foi de 2 μm , característicos de membranas para microfiltração [35]. A figura 4.12 mostra uma distribuição estreita do tamanho médio de poros, com a maior concentração desses poros em torno de 0,5 a 2,0 μm .

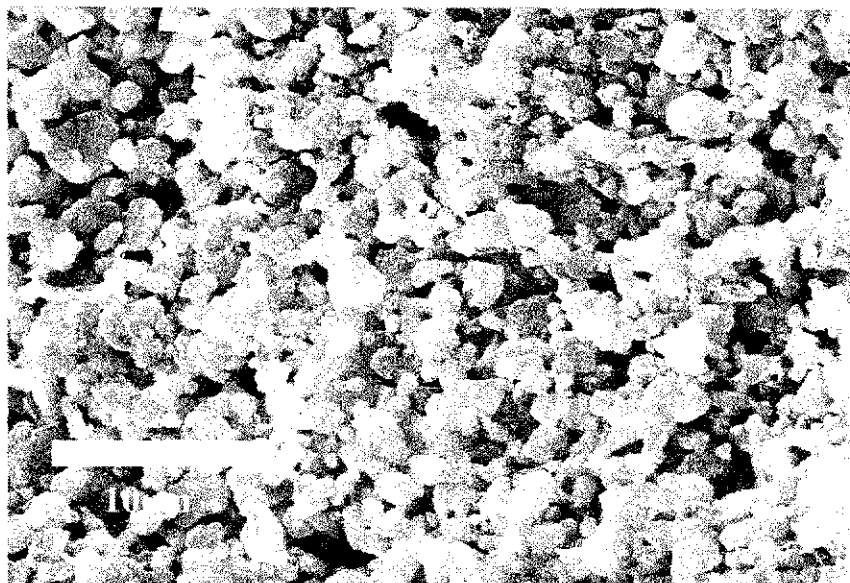


Figura 4.11 – Micrografias do suporte de Alumina., x 2K

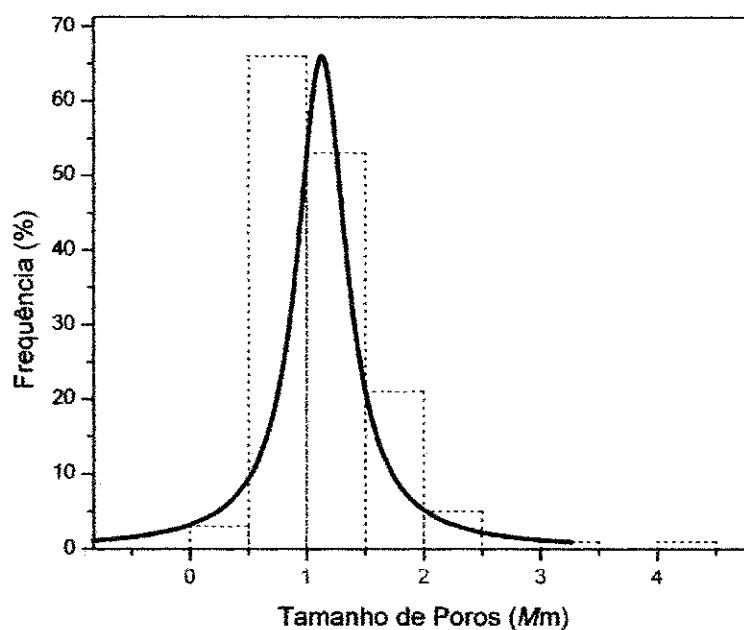


Figura 4.12 – Distribuição do tamanho médio dos poros do TiO_2 .

4.3 MEMBRANAS DE TITÂNIO

Neste item estão apresentadas as micrografias das membranas sinterizadas a 1100 °C por 1 h. Para melhor compreensão dividimos os resultados de acordo com o tipo de suporte utilizado (secos e umedecidos em água), e com o tempo de colagem 30 e 60 segundos. A distribuição de tamanho de grãos e dos poros de todas as membranas foi determinada usando-se o programa MOCHA da Jandell.

A Figura 4.13 ilustra as micrografias das membranas de TiO_2 , com visões frontais de aumentos diferentes, obtidas utilizando-se os suportes secos e com tempo de colagem de 30 segundos.

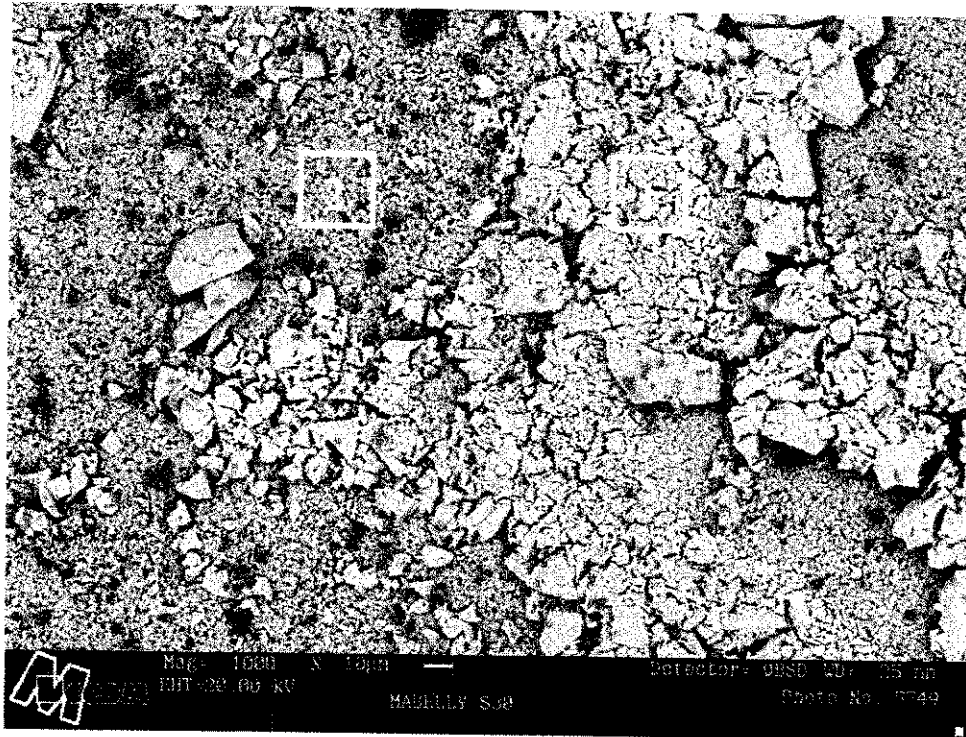
Na Figura 4.13a observa-se uma microestrutura bifásica constituída por uma camada escura e uma segunda camada formada por grãos mais claros.

A Figura 4.14 mostra os resultados da microanálise quantitativa feita por EDS. Tais resultados evidenciam que a parte mais clara da membrana é constituída de TiO_2 e a parte mais escura é referente ao suporte de alumina. Este resultado provou que a camada de TiO_2 depositada sobre o suporte de alumina, utilizando o tempo de colagem de 30 segundos não foi homogênea. A Figura 4.13a ilustra claramente a camada de TiO_2 (cinza claro) distribuída não homogeneamente sobre o suporte de Al_2O_3 (cinza escuro).

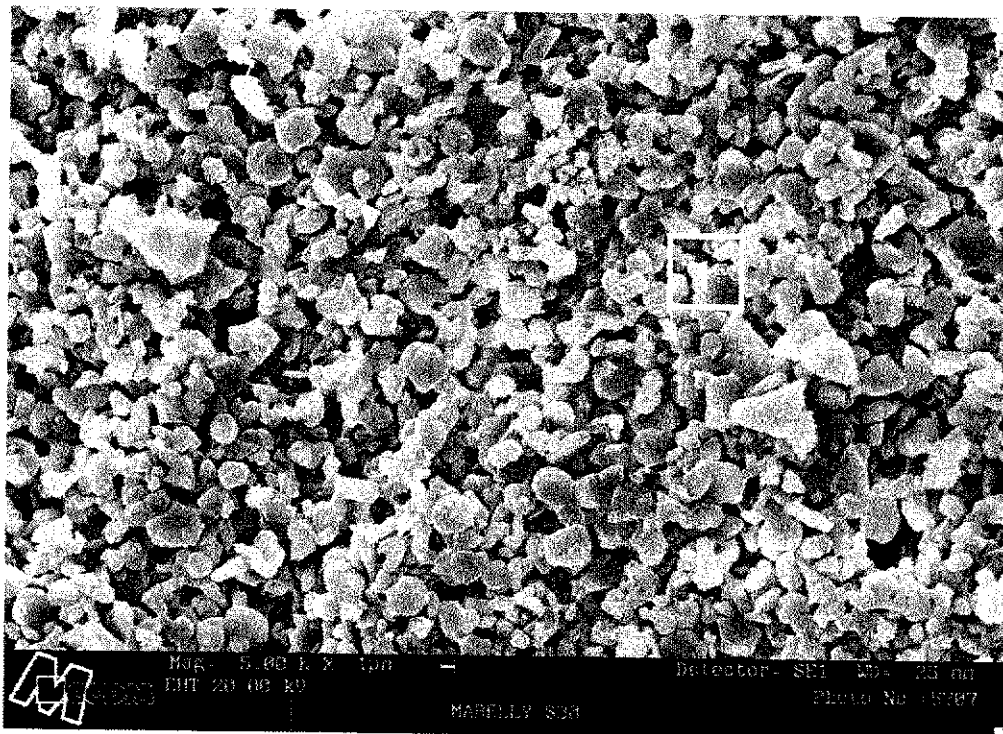
A Figura 4.13b é relativa a uma parte da membrana que contém o recobrimento com a camada de TiO_2 . Na microanálise quantitativa feita por EDS, essa região está representada pelo número 1 na Figura 4.13a.

Pode-se observar na Figura 4.13b uma distribuição heterogênea de grãos bem definidos e aproximadamente esféricos. Observa-se também porosidade

com tamanho médio de poros de $1\mu\text{m}$. A figura 4.15 mostra a distribuição do tamanho de poros e de grãos calculados a partir da figura 4.13a. O gráfico da Figura 4.15a apresenta uma distribuição estreita do tamanho de poros, com maior concentração entre $1,0$ e $1,5\mu\text{m}$ e a Figura 4.14b apresenta uma distribuição relativamente estreita do tamanho de grãos, com maior número de grãos em torno de $2,2\mu\text{m}$.



(a)



(b)

Figura 4.13 – Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte seco, 30s. (a) x 100K e (b) x 500K.

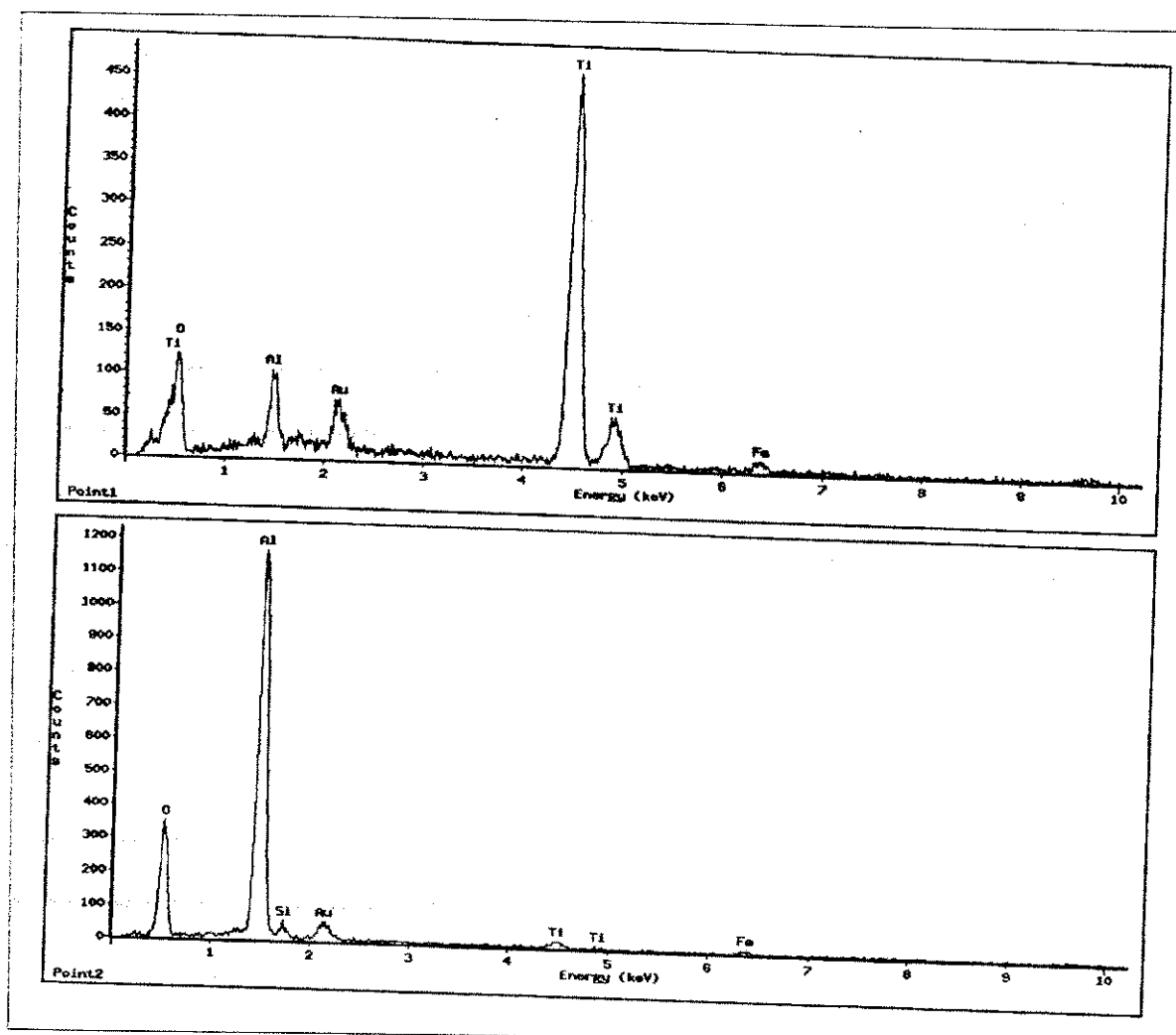


Figura 4.14 – Espectro por dispersão de energia de raios-X (EDS) da membrana de TiO_2 .

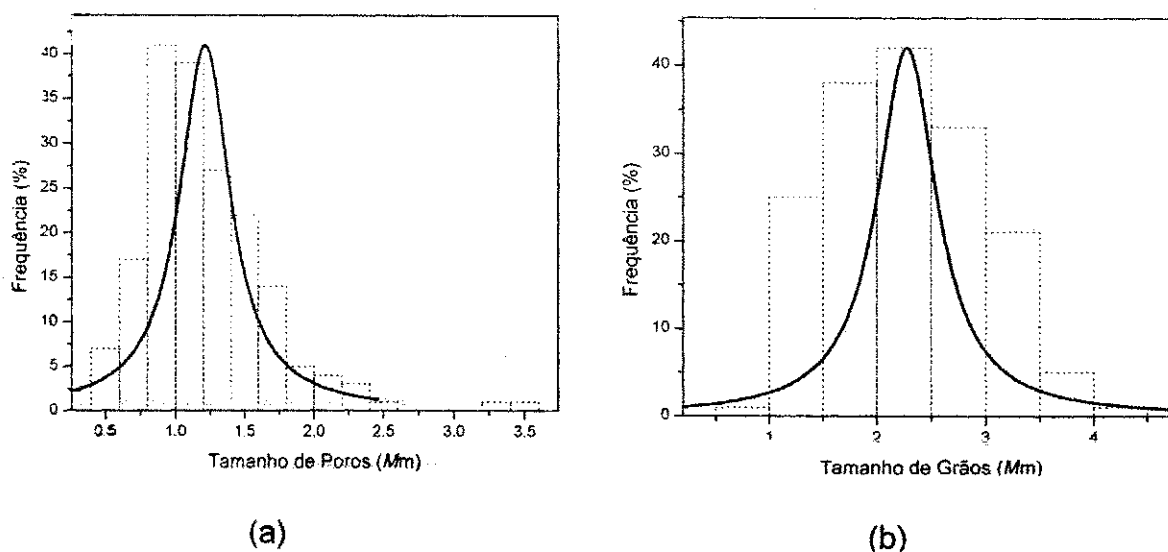
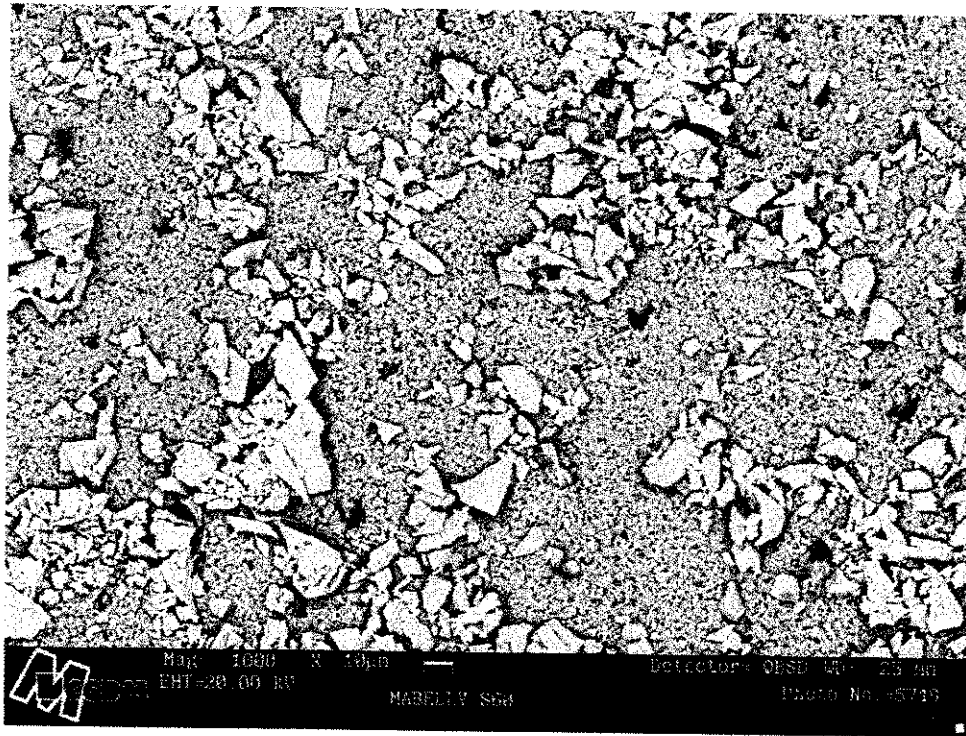


Figura 4.15 – Membrana de TiO₂, suporte seco, 30 segundos. (a) Distribuição de tamanho de poros, (b) Distribuição de tamanho de grãos.

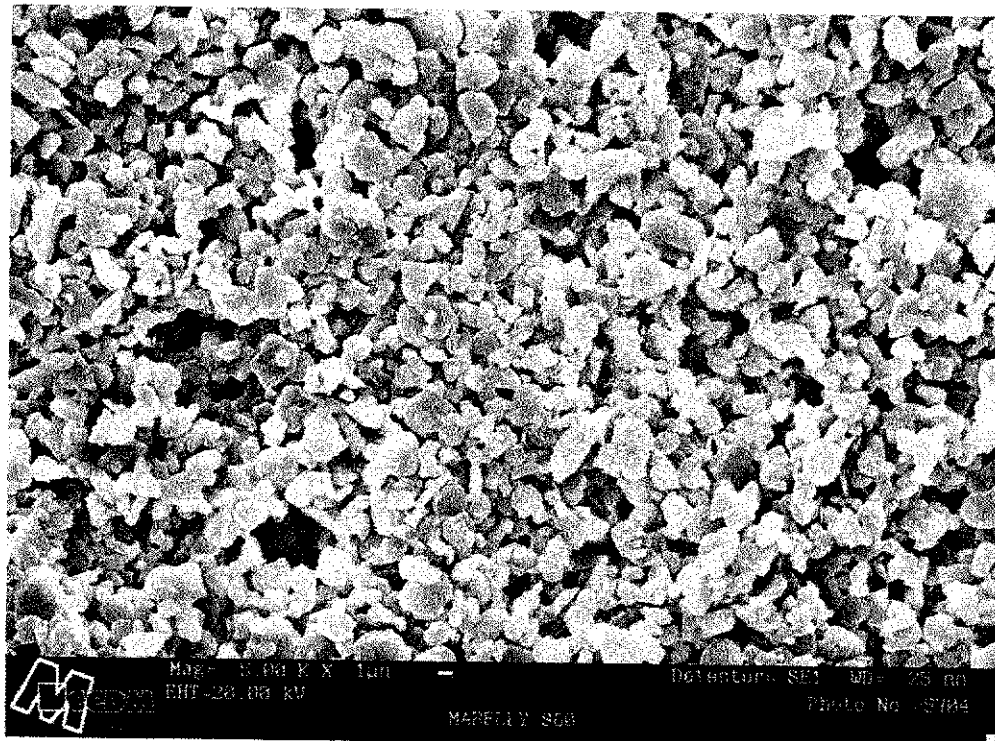
As micrografias da Figura 4.16 são referentes às membranas preparadas com suporte seco e com tempo de colagem de 60 segundos.

Pela Figura 4.16a pode-se observar que o aumento do tempo de colagem para 60 segundos ainda não foi suficiente para formar uma camada homogênea. Pode-se observar a camada de TiO₂ não uniforme sobre o suporte de alumina.

Por meio da Figura 4.16b, observa-se uma distribuição homogênea de grãos bem definidos que pode ser comprovado pela distribuição de tamanho de grãos ilustrado na Figura 4.17b. Neste gráfico pode-se observar uma distribuição de tamanho de grãos relativamente estreita, distribuídos entre 0,99 - 5,24 μm e com tamanho médio de 2,22 μm. Também pela Figura 4.16b, pode-se observar uma porosidade com tamanho médio de poros de 1,25 μm calculado pelo programa MOCHA da Jandell e ilustrado na Figura 4.17a.



(a)



(b)

Figura 4.16 – Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte seco, 60 segundos
 (a) x 1000K e (b) x 500K.

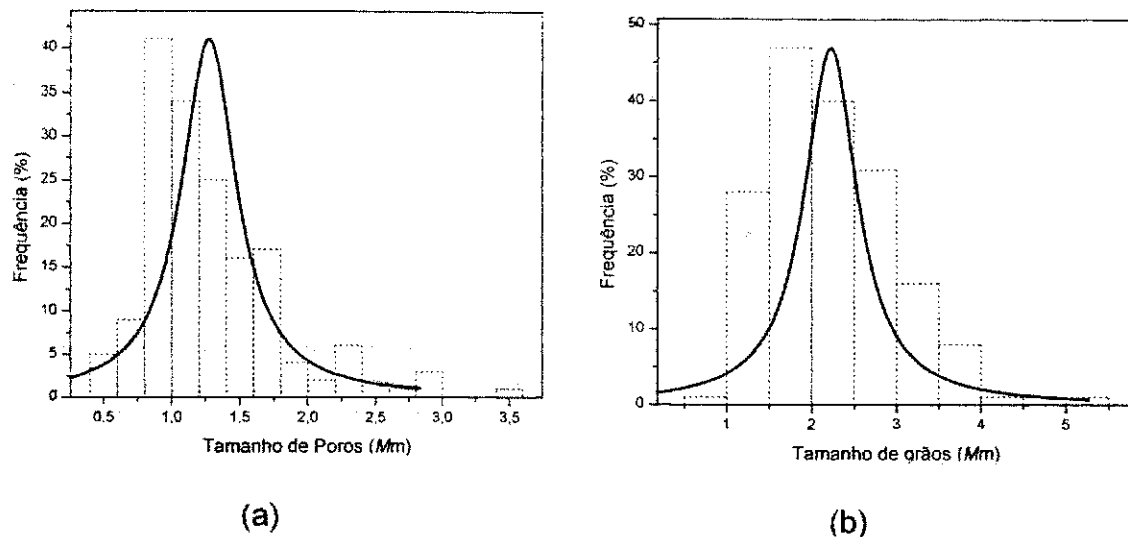


Figura 4.17 – Membrana de TiO_2 , suporte seco, 60 segundos (a) Distribuição de tamanho de poros e (b) Distribuição de tamanho de grãos.

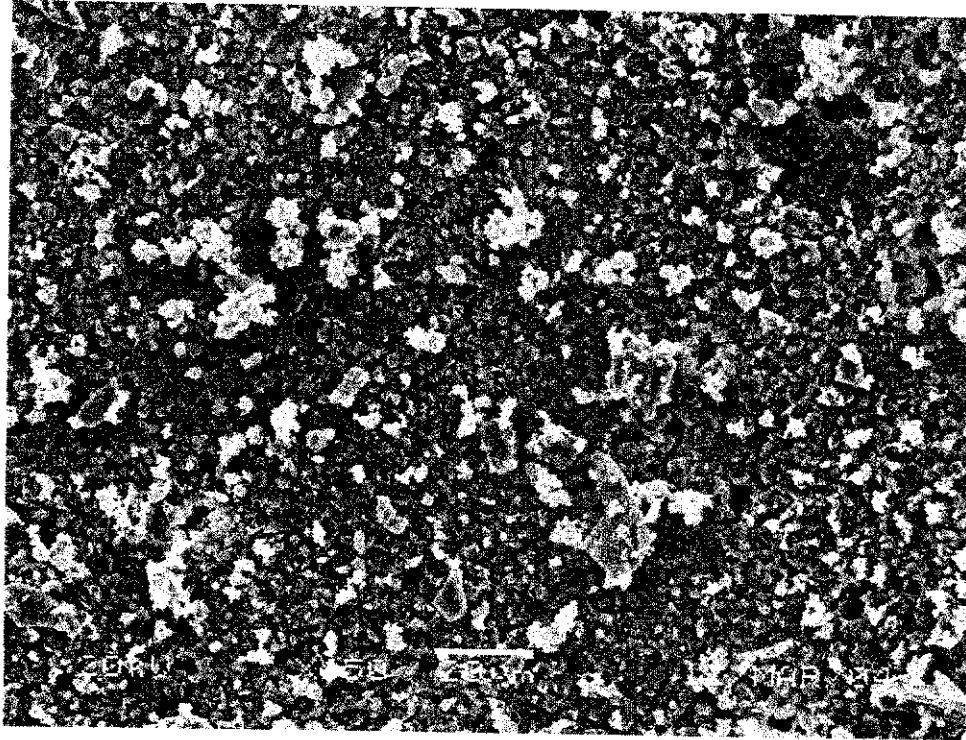
Diante dos resultados acima, pode-se concluir que, quanto aos diferentes tempos de colagem, não foi possível observar os efeitos deste na camada depositada, uma vez que não houve uma distribuição homogênea da camada de TiO_2 sobre os suportes de alumina.

Variou-se também, além do tempo de colagem da barbotina de TiO_2 sobre os suportes de alumina, o uso de suportes secos e saturados com água. A seguir serão apresentados os resultados das membranas utilizando os suportes umedecidos em água e com tempo de colagem de 30 e 60 segundos.

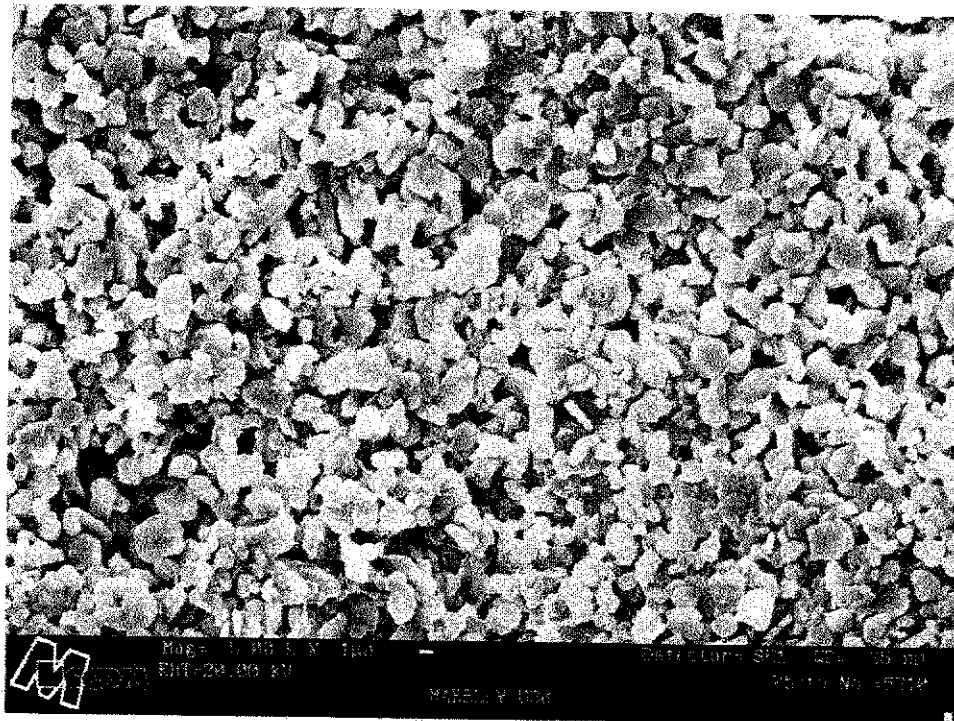
As micrografias da Figura 4.18 são referentes às membranas preparadas com suporte umedecido com água e com tempo de colagem de 30 segundos.

Pela Figura 4.18a percebe-se que também não houve uma boa interação entre o suporte e a camada de TiO_2 .

Através da Figura 4.18a calculou-se a distribuição de tamanho de poros e distribuição de tamanho de grãos. Pela distribuição de tamanho de poros ilustrado na Figura 4.19a observa-se que o tamanho médio dos poros está em torno de 1,25 μm . A Figura 4.19b apresenta uma distribuição relativamente estreita do tamanho dos grãos variando entre 1,0 e 4,0 μm .



(a)



(b)

Figura 4.18 – Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte umedecido em água, 30 segundos (a) x 50K e (b) x 500K.

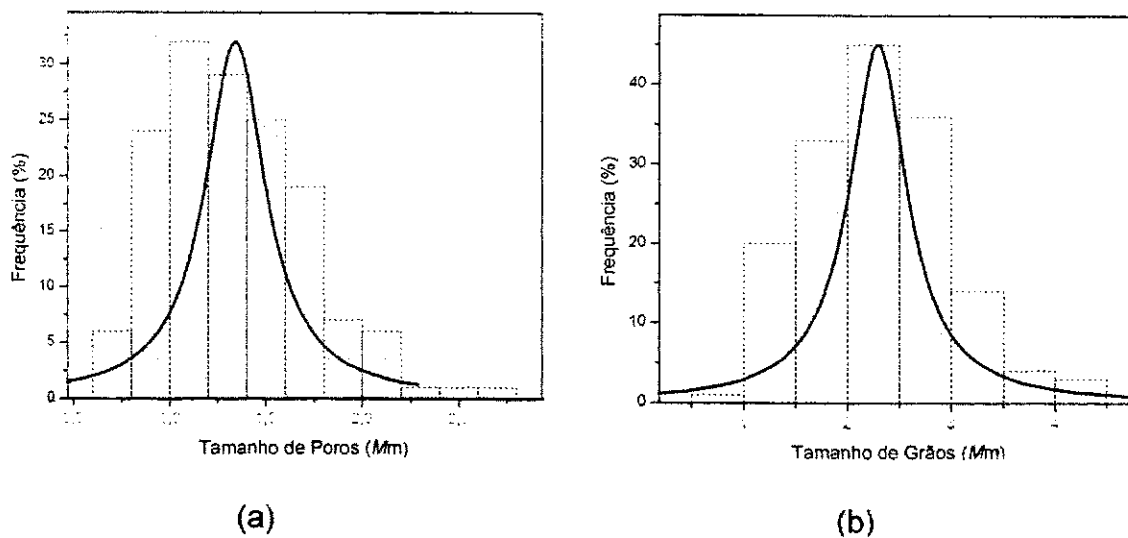
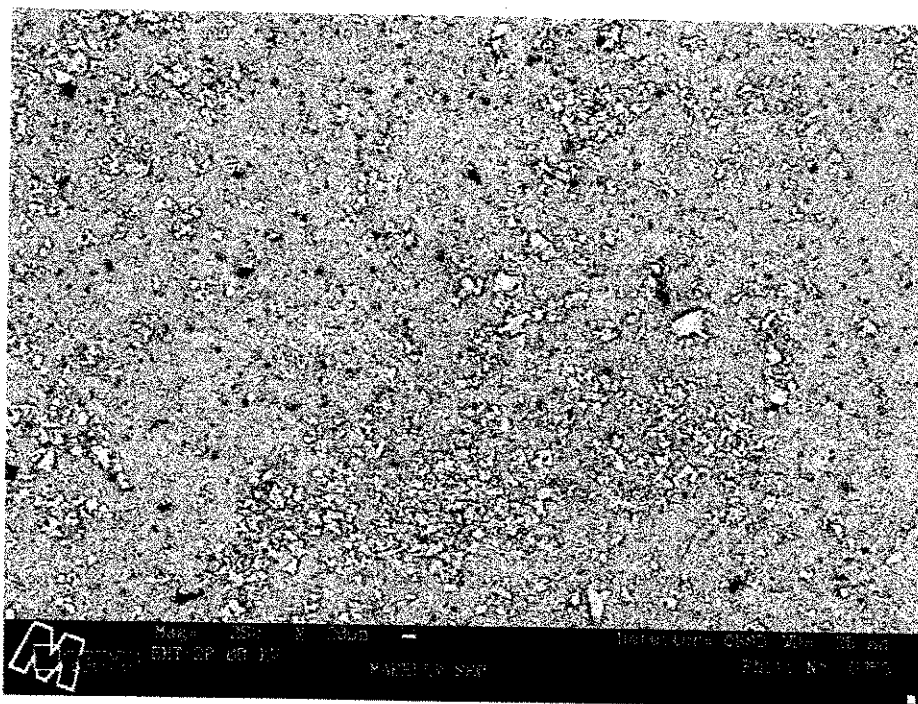


Figura 4.19 – Membrana de TiO_2 , suporte umedecido em água, 30 segundos
(a) Distribuição de tamanho de poros, (b) Distribuição de tamanho de grãos.

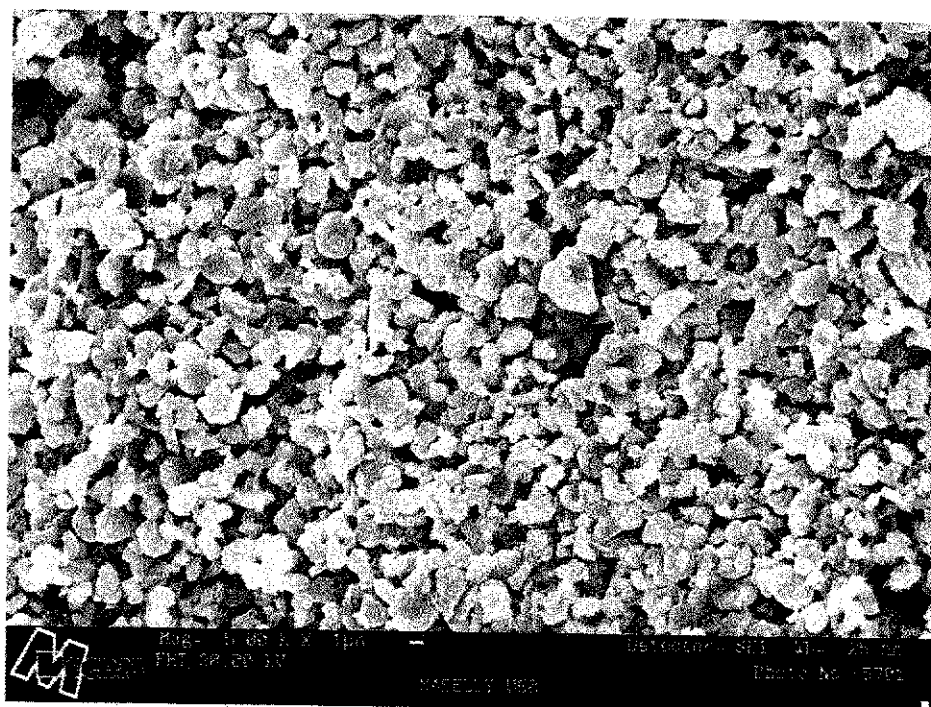
As micrografias da Figura 4.20 são referentes às membranas preparadas com suportes umedecidos em água e com tempo de colagem de 60 segundos.

Por meio da Figura 4.20a pode-se observar que a mudança nas condições do suporte não influenciou na homogeneidade da camada de TiO_2 sobre o suporte de alumina. A camada referida acima continuou distribuída de maneira não uniforme.

A Figura 4.20b ilustra uma região do suporte recoberto com a camada de TiO_2 . Observa-se uma distribuição homogênea de grãos bem definidos que pode ser comprovado pela distribuição de tamanho de grãos ilustrado na Figura 4.21b. Na Figura 4.20b pode-se observar uma distribuição de tamanho de grãos relativamente estreita, com tamanho médio de 2,0 μm . Pela Figura 4.21b, pode-se observar poros com tamanho médio de 1,25 μm , calculado pelo programa MOCHA da Jandell e ilustrado na Figura 4.21a.



(a)



(b)

Figura 4.20 - Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte umedecido em água, 60 segundos (a) x 250K e (b) x 500K.

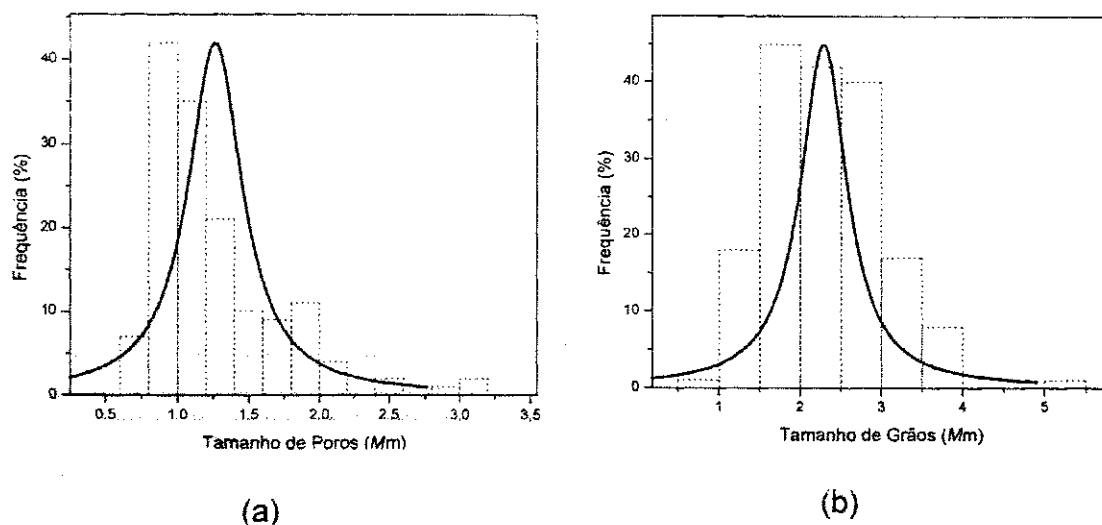


Figura 4.21 – Membrana de TiO_2 , suporte umedecido em água, 60 segundos (a) Distribuição de tamanho de poros, (b) Distribuição de tamanho de grãos.

Com base nos resultados acima citados, conclui-se que as diferentes condições dos suportes (seco ou saturados com água), assim como o tempo de colagem (30 ou 60 segundos), não interferiu no tamanho dos poros da membrana e nem na sua eficiência. Isto, provavelmente, devido a não formação de uma camada de TiO_2 uniforme sobre o suporte de alumina, como pode ser comprovado pelas micrografias. Pelos gráficos do tamanho médio dos poros e do tamanho médio dos grãos todas as membranas apresentaram aproximadamente os mesmos resultados. Desta forma, os parâmetros de obtenção das membranas, tempo de colagem e teor de sólidos da barbotina, precisam ser otimizados para se conseguir membranas cerâmicas de TiO_2 homogêneas. Desta forma, acredita-se que aumentando o teor de sólidos da barbotina de TiO_2 , assim como aumentando o tempo de colagem e/ou o teor de sólidos da barbotina de TiO_2 , pode-se obter uma camada mais uniforme e membranas mais eficientes.

4.4 TESTES EM ESCALA DE LABORATÓRIO

As membranas obtidas foram testadas em escala de laboratório para tratamento de água. Inicialmente foram feitos testes utilizando água destilada e em seguida com água bruta do açude de Boqueirão de Cabaceiras – PB (Barragem Epitácio Pessoa).

A Figura 4.22 ilustra o comportamento do fluxo em relação ao tempo das membranas usando-se água destilada e água do açude de Boqueirão. Nesta Figura observa-se uma queda no fluxo do permeado com o tempo, com estabilização do fluxo permeado em aproximadamente 70 minutos. Segundo Habert [35], este comportamento é atribuído ao aumento da concentração do soluto na interface membrana/solução, uma vez que a membrana é suposta ser seletiva ao soluto.

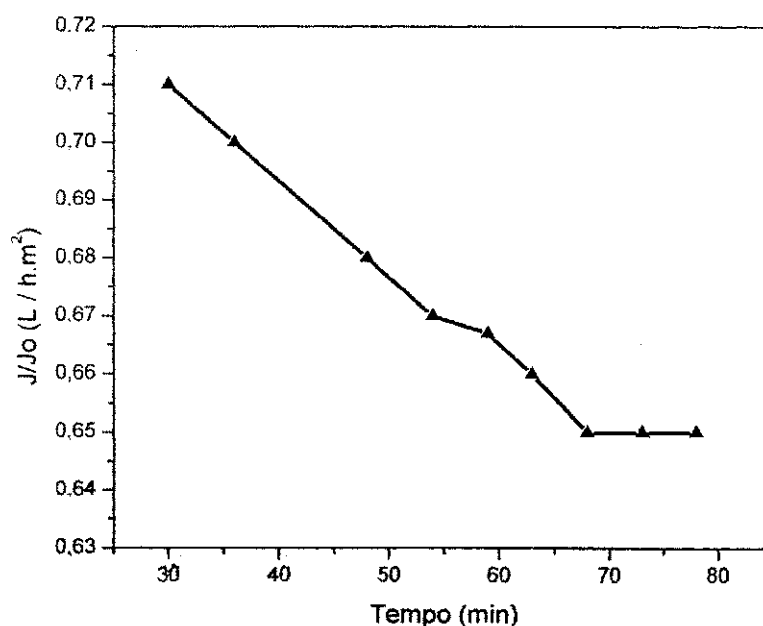


Figura 4.22 – Comportamento do fluxo em relação ao tempo.

A Figura 4.23 ilustra o comportamento da seletividade em relação ao tempo. Observa-se que a membrana, para esta separação de sólidos da água, apresentou alta seletividade, aumentando com o tempo. Pode-se atribuir esta alta seletividade ao diâmetro e a distribuição estreita do tamanho de poros da membrana. Este aumento da seletividade com o tempo associado a diminuição do fluxo deve-se, provavelmente, ao aumento da concentração do soluto na interface membrana/solução, impedindo a passagem das partículas em suspensão na alimentação.

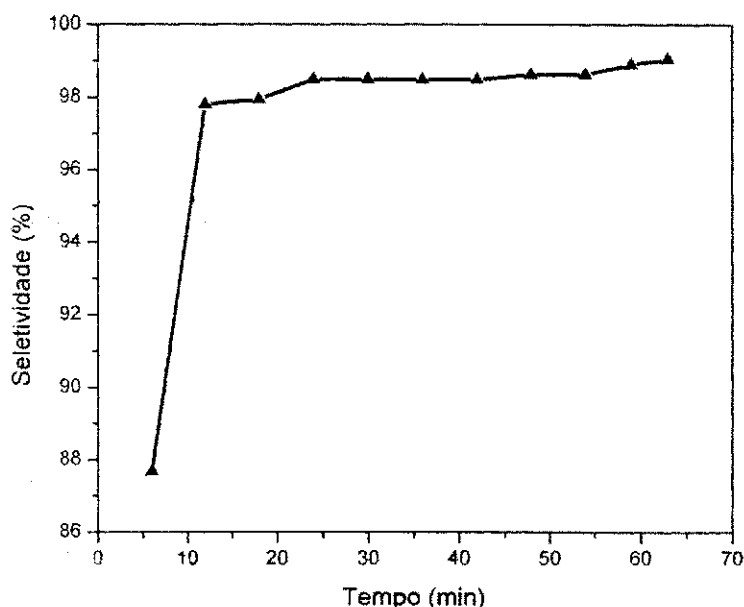


Figura 4.23 – Gráfico da seletividade em relação ao tempo

A Tabela 4.2 apresenta os valores de turbidez das amostras do permeado. Esses resultados foram comparados com os valores sugeridos na RESOLUÇÃO CONAMA. A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 003, de 5 de junho de 1984 [59] para

água doce, estabelece que o nível de turbidez aceito é de até 40 NTU. Desta forma, a água da alimentação (água bruta do açude de Boqueirão), como pode ser observado na tabela 4.2, encontra-se fora desse padrão. No entanto, todas as amostras de água permeada pela membrana mostraram valores bem inferiores as especificações da CONAMA, mostrando a eficiência deste processo.

Tabela 4.2.—Turbidez das amostras coletadas durante a filtração

AMOSTRA	TURBIDEZ (NTU)
alimentação	73
amostra 1	9
amostra 2	1,6
amostra 3	1,5
amostra 4	1,1
amostra 5	1,1
amostra 6	1,1
amostra 7	1,1
amostra 8	1
amostra 9	1
amostra 10	0,8
amostra 11	0,7

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Os estudos realizados no presente trabalho, relativos a obtenção de pós de TiO_2 pelo método Pechini e desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água levaram as seguintes conclusões:

- ☞ O método Pechini foi eficiente para a obtenção de pós cristalinos, puros e nanométricos de TiO_2 ;
- ☞ Os resultados da análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e análise de infravermelho mostraram a degradação do polímero e a formação da fase anatásio do TiO_2 cristalino;
- ☞ A análise de difração de raios-X mostrou a formação da fase anatásio e pelo alargamento de pico comprovou-se a característica nanométrica das partículas do pó TiO_2 com tamanho de cristalito de 15,4 nm;
- ☞ As micrografias do pó de TiO_2 mostram partículas finas (< 20 nm), as quais tendem a se aglomerarem. O tamanho médio de aglomerados foi de 16,34 μm ;
- ☞ O tamanho médio de partícula calculado a partir da área superficial foi de 18,9 nm;

- ✧ As isotermas de adsorção obtidas foram do tipo V com comportamento característico da presença de mesoporos (poros com diâmetro de 2-100 nm) e o tamanho de poros calculado a partir do gráfico da distribuição do tamanho de poros de 7,14 nm;
- ✧ As características dos pós de TiO₂ indicam que este pode ser usado na obtenção de membranas de microfiltração e/ou ultrafiltração;
- ✧ Os suportes tubulares de alumina (secos e úmidos) apresentaram distribuição homogênea dos grãos e tamanho médio dos poros de 1,25 µm;
- ✧ As diferentes condições dos suportes (seco ou saturados com água), assim como o tempo de colagem (30 ou 60 segundos), não interferiu no tamanho do grão e dos poros da membrana e nem na sua eficiência;
- ✧ As membranas testadas em escala de laboratório apresentaram queda no fluxo com relação ao tempo, devido, provavelmente, a concentração do soluto na interface membrana/solução. Apresentaram ainda uma alta seletividade;
- ✧ Os resultados obtidos foram satisfatórios, podendo ser otimizados com o melhoramento das condições de obtenção das membranas.

CAPÍTULO VI

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho realizado, sugere-se as seguintes etapas:

1. Sintetizar TiO_2 por outros métodos de síntese química e estudar a formação da membrana;
2. Avaliar a temperatura e tempo de sinterização sobre a sinterabilidade das membranas de TiO_2 ;
3. Avaliar as condições para uma melhor deposição da membrana sobre os suportes;
4. Estudar o comportamento reológico da barbotina do pó de TiO_2 pelo método Pechini;
5. Estudar composições diferentes para fabricação dos suportes de alumina.

CAPÍTULO VII

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn.** Tese de Doutorado, UFSCar (2002).
- 2) VIEIRA, L. G. F. **Estudo e Caracterização da síntese do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com níquel pelo método Pechini.** Tese de Doutorado, UFSCar (2000).
- 3) ZANETI, S. M. **Filmes Finos de $SrTiO_3$ obtidos através de precursores poliméricos.** Dissertação de Mestrado, UFSCar (1997).
- 4) YOLAN, M.; LLORENS, J.; GUTIÉRREZ, L. M.; GONZÓLEZ, G. and MANS, C.; **Non-Ernst Solids**, 147 e 148 (518), 1992.
- 5) BHAVE, R.R. **Inorganic Membranes. Synthesis Characteristics and Applications.** New York, Van Nostrand Reinhold, 1991.
- 6) LAPOLLI et al. (1997). **Municipal wastewater tertiary treatment: an application of membrane technologies.** In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM EUROMEMBRANE ' 97. University of Twente, 1997. Book of Abstracts. Enschede, The Netherlands.p.142.
- 7) <http://www.joia-e-arte.com.br/titanio1.htm>, visitada em 15/01/2004.
- 8) <http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e02200.html>, visitada em 15/01/2004.
- 9) <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02200.html>, visitada em 02/02/2004.

- 10) <http://www.millennium-al.com.br/tion/tion1.htm>, visitada em 03/02/2004
- 11) ANIL KUMAR, P. S. **Low temperature synthesis of $Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ powder and its characterization.** *Materials Letters*, v.27, p. 293-296, 1996.
- 12) MIMANI, T. **Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates,** *Journal of Alloys and Compounds*, p.123-128, v.315, India, 2001.
- 13) MAIA, D. F. **Membranas Cerâmicas de Zircônia obtidas pelo Método Pechini para Separação de óleo/água.** 2004.
- 14) ROSARIO, A. V. e PEREIRA, E. C. Lithium insertion in TiO_2 doped Nb_2O_5 electrochimic thin films.
- 15) KHALIL, K. M. S. and ZAKI, M. I. **Synthesis of high surface area titania powders via basic hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide.** *Powder Technology* 92 (1997) 233-239.
- 16) LEITE, A. M. D.; GAMA, L.; LIRA, H. L.; OLIVEIRA, J. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A. e COSTA, A. C. F. M. **Síntese do TiO_2 por reação de combustão.** 2003
- 17) GUO, W.; LIN, ZHIMING.; WANG, XIKUI et SONG, GUANGZHI. **Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO_2 by hydrolysis of titanium alkoxides.** *Microelectronic Engineering* 66 (2003) 95-101.
- 18) PATIL, A. J.; SHINDE, M. H.; POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B.; SAINKAR, S. R.; MAYADEVI, S. et DATE, S. K. **Chemical synthesis of titania (TiO_2) powder via mixed precursor route for membrane applications.** *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 7-16.

- 19) IVANOVA, T. et HARIZANOVA, A. **Characterization of TiO₂ and TiO₂-MnO oxides prepared by sol-gel method.** Solid State Ionics 138 (2001) 227-232.
- 20) KIM, D. J.; HAHN, S. H.; HOON OH, S. et KIM, E. J. **Influence of calcinations temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating.** Materials Letters 57 (2002) 355-360.
- 21) PECHINI, N. **U.S. Patent.** n. 3.330.697 – 1967.
- 22) LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E e VARELA, J. A. **“Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃. Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition”.** Ceram. Inter., 21: 143-152, 1995.
- 23) ANÔNIMO. **A água no século 21, outros dados e curiosidades.** Publicado pela Folha de S.Paulo de 02/07/99, pág. 5 do caderno especial “Ano 2000 água, comida e energia”.
- 24) SCHNEIDER, R. P. e TSUTITA M. T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso.** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – Capítulo Nacional da AIDIS. 2001.
- 25) WEBER, I. T. **Síntese e Caracterização de Sensores para Alcoois, a Base de SnO₂.** Dissertação de Mestrado, UFSCar (1999).
- 26) ZHOU, M; MENG, G.; PENG, D. and ZHAO, G. **Studies on the Sol-Gel Process for TiO₂ Membrane Formation.** Key Engineering Materials, v.61 e 62, p. 387-390, 1991.

- 27) CARRENO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA FILHO, P. N. E LONGO, E. **Síntese, Caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂**. Vol. 25, nº 6, 935-934, 2002.
- 28) COT, L. et al. **Inorganic Membranes: Preparation, Characterization, And Specific Applications**. Ind. Cer., v.8, no1, 1988. 16. COT, L. et al. **Inorganic Membranes: Preparation, Characterization, And Specific Applications**. Ind. Cer., v.8, no1, 1988.
- 29) BURGGRAAF, A. J. e COT, L. **Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology**. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996.
- 30) LABORT, A.; JOLBE, A.; RANDON, J.; GUIZARD, G. and COT, L. **Preparation and Characterization of Inorganic Membranes**. In: First International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier - France, p.31-40, 1989.
- 31) SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V. e PULCINELLI, S. H. **Efeito da Concentração da Suspensão Coloidal na Formação de Membranas Suportadas de SnO₂**. In: 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Aguas de Lindóia – São Paulo, 10 a 13 de Junho de 1995.
- 32) HSIEH, H. P. **"General Characteristics of Inorganic Membranes"**. In: **Inorganic Membranes: Synthesis and Applications**", R. R. Bhave (eds.), Chapman & Hall, London (1991).
- 33) GESTEL, T. V.; ACKER, K. V.; MERTENS, M and LUYTEN. **Phase Formation Al₂O₃- TiO₂ Mesoporous Membranes**. Materials Technology Group. Boeretang 200, B-2400 Mol.

- 34) LUI, S. and LI, K. **Preparation TiO_2/Al_2O_3 composite hollow fibre membranes.** Journal of Membrane Science 218 (2003) 269-277.
- 35) HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas.** Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Química, 1997.
- 36) LENZA, R. F. S.; COSTA, R. O. R.; VASCONCELOS, W. L. **Obtenção e caracterização de membranas assimétricas via sol-gel.** Cerâmica v.48 n.306 São Paulo abr./jun. 2002.
- 37) DIAS, L. L.; MARIANO, W. A. e BOSCHI, A. O. **Cerâmicas Porosas obtidas pela Combinação de Matérias-Primas com Diferentes Tamanhos de Partículas.** Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 858-862, Aguas de Lindóia – SP, 10 a 13 de Junho de 1995.
- 38) KITAO, S.; ISHIZAKI, M.; ASAEDA, M. **Permeation Mechanism of Water Through Fine Porous Ceramic Membrane for Separation of Organic Solvent/Water Mixtures.** Key Engineering Materials 61 (1991) 175-180.
- 39) CAI, S.; RASHKEEV, S. N.; PANTELIDES, S. T.; SOHLBERG, K. **Atomic scale mechanism of the transformation of g-alumina to q-alumina,** Physical Review Letters, p.235501-1/4, v.89, n.23, China, dec. 2002.
- 40) RODRIGUES, R. O.; WETZEL, G.; LEITE, E. R.; JOSE ARANA VARELA, J. A.; LONGO, E. **Síntese da Alumina Alfa ($\alpha-Al_2O_3$) pelo Método Pechini.** Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- 41) DIAZ, A. I.; RODRIGUEZ, M.; HERNANDEZ, R. T. y MIRANDA, R. **Preparación y conformado de materiales cerámicos.** Gyros, UAM-A, México (1996).

- 42) RODRÍGUEZ, C.; HERNÁNDEZ, R. T. y DOMÍNGUEZ, J. M. **Membranas de Separación, Base Alúmina-A.** Departamento de Materiais, Universidade Autônoma Metropolitana-Azcapotzalco.
- 43) [Http: //www.cet.ufsc.br/ceramica/Processo/Extrus%C3%A3o.htm](http://www.cet.ufsc.br/ceramica/Processo/Extrus%C3%A3o.htm), visitada em 10/12/2003.
- 44) GU, Y.; MENG, G. **A model for ceramic membranes formation by dip-coating.** Journal of the European Ceramic Society, China, 1998.
- 45) TERPSTRA, R. A.; BONEKAMP, B. C.; VERINGA, H. J. **Preparation, characterization and some properties of tubular alpha ceramic for microfiltration and gas separation membranes.** Elsevier Science Publishers B. V., 70, 395-404, Amsterdam, 1998.
- 46) LUCENA FILHO, A. B. **Estudo e Desenvolvimento de um sistema de dessalinização via osmose inversa para pequenas comunidades, fazendo uso de painéis fotovoltaicos.** Dissertação de Mestrado, UFCG, 2000.
- 47) STRATHMANN, H. **"Membranes and Membrane Separation Process"**. In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemical. (5th ed.) 8 (1990) 877-899.
- 48) MERIN, U. and DAUFIN, G. **Separation Process Using Inorganic Membranes in the Food Industry.** In: First International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier - France, p.271, 1989.
- 49) DOW LATIN AMERICA. **Conceitos Básicos sobre Osmose Reversa.** 1996.
- 50) <http://www.Membrasep.com.br/industry.htm>, visitada em 09/07/2003.