



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA  
GRANDE**



**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE ALUMINA POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO PARA  
PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS**

**VALÉRIA VITAL CORDEIRO DE AZEVÊDO**

**CAMPINA GRANDE– PB**

**2010**

**OBTENÇÃO DE ALUMINA POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO PARA  
PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS**

**VALÉRIA VITAL CORDEIRO DE AZEVÊDO**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processamento e Propriedades dos  
Materiais

Orientador: Prof<sup>o</sup>: Dr. Hélio de Lucena Lira

Orientadora: Prof<sup>a</sup>: Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

**CAMPINA GRANDE– PB**

**2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A994o

Azevêdo, Valéria Vital Cordeiro

Obtenção de alumina por síntese de combustão para preparação de membranas assimétricas / Valéria Vital Cordeiro Azevêdo. — Campina Grande, 2010.

93 f.

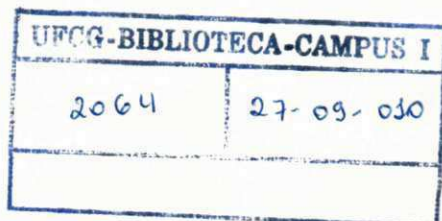
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

1. Alumina. 2. Reação por Combustão. 3. Membrana Cerâmica.  
I. Título.

CDU 544.725.2(043)



OBTENÇÃO DE ALUMINA POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO PARA  
PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS

**Valéria Vital Cordeiro de Azevedo**

Dissertação Aprovada em 01/07/2010 pela banca examinadora constituída dos  
seguintes membros:



Dr. Hélio de Lucena Lira

Orientador

UAEMa/UFCG



Dr.ª Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Orientadora

UAEMa/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Examinador Externo

DEMat/UFPB



Dr.ª Kaline de Souto Melo Viana

Examinadora Externa

EC&T/UFRN

## DEDICATÓRIA

Ao meu pai, **José Vital Cordeiro** (in memorian) pelo exemplo de caráter e honestidade, exemplos estes que serviram de farol na minha caminhada.

### **VITAE DA CANDIDATA**

- Odontóloga graduada pela Universidade Regional do Nordeste – URNe – CAMPINA GRANDE - PB, (1987).

**OBTENÇÃO DE ALUMINA POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO PARA  
PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS**

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DA MESTRANDA

VALÉRIA VITAL CORDEIRO DE AZEVÊDO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA  
GRANDE, EM \_\_\_\_\_ de 2010.

Aprovada em \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Hélio de Lucena Lira  
Orientador– UAEMa/CCT/UFCG

---

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa  
Orientadora – UAEMa/CCT/UFCG

---

Romualdo Rodrigues de Menezes  
Examinador – DEMat/CT/UFPB

---

Kaline Melo de Souto Viana  
Examinadora - EC&T/UFRN

## AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a **Deus** por ter me ajudado a transformar as decepções e os obstáculos em desafios.

Aos meus filhos, **Aline** e **Guilherme Cordeiro de Azevêdo** por toda compreensão, amor e confiança depositado em mim.

A minha mãe **Maristela Bezerra Cordeiro**, pelos conselhos e a força nos momentos difíceis.

A minha avó, **Maria José Costa Bezerra** (Zezé), por existir em minha vida.

As minhas irmãs, **Mônica** e **Verônica**, pelo entusiasmo e vibração em cada momento das minhas conquistas.

A **Valbiana da Silva** pelas palavras de fé e coragem ditas.

Ao meu orientador, Prof. **Dr. Hélio de Lucena Lira**, cujas orientações e experiências foram decisivas para a realização deste trabalho.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. **Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa**, pela paciência em ensinar a uma odontóloga, ensinamentos da engenharia e pela confiança em mim depositada e também pelo constante estímulo na busca dos meus conhecimentos.

Ao professor **Dr. Marcus Vinícius Lia Fook**, responsável por mostrar-me a interdisciplinaridade entre a engenharia e a odontologia, contribuindo para a realização de mais este objetivo.

À Pesquisadora **Dra. Normanda Lino de Freitas** pela amizade e apoio dedicado e pela realização dos ensaios de distribuição granulométrica.

Ao pesquisador **Fernando Almeida da Silva** pela disponibilidade e boa vontade em me orientar nos testes com as membranas.

Às amigas, **Daniella Cibele**, **Kaline Souto**, **Fátima Roneiva**, **Keila Machado**, **Mirele Costa Silva** e **Rafaela Luiz Pereira Santos** pela colaboração e incentivo.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Ao **CNPq** pelo apoio financeiro possibilitando a realização desta pesquisa.



## **OBTENÇÃO DE ALUMINA POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO PARA PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS**

### **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi sintetizar alumina por reação de combustão, utilizando como fontes de aquecimento externo forno microondas, forno resistivo mufla e resistência espiral, visando-se avaliar a influência do tipo de aquecimento na característica estrutural e morfológica dos pós de alumina para serem utilizados na preparação de membranas assimétricas. O trabalho foi realizado em duas etapas. A primeira consistiu na obtenção das amostras de alumina e sua caracterização por DRX, análise textural, distribuição granulométrica e MEV. A segunda etapa consistiu na preparação das membranas assimétricas, sua caracterização por MEV e teste de bancada. Para obtenção da alumina a estequiometria da composição foi estabelecida de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos por meio das valências dos reagentes oxidantes (nitrato de alumina) e redutores (uréia). Durante a síntese foi medida a temperatura e o tempo da chama de combustão para as reações realizadas na resistência espiral e no forno mufla. Os resultados mostraram foi obtida a fase única  $\alpha$  - alumina, com tamanho de cristalito entre 57 – 64 nm e área superficial entre 8 – 41 m<sup>2</sup>/g. A morfologia foi constituída de partículas pré-sinterizadas, formando aglomerados duros e/ou agregados. Na segunda etapa, foram preparadas barbotinas com as amostras de alumina e em seguida feita a deposição por “dip coating” em tubos previamente obtidos. As membranas depositadas foram sinterizadas a 1200°C e 1400°C/2h . Para as membranas sinterizadas a 1200°C e preparadas com as amostras sintetizadas em microondas e resistência espiral observou-se duas regiões distintas indicando heterogeneidade na camada depositada, com espessura de 9,9 e 27,85 µm, respectivamente. Enquanto que a amostra sintetizada na mufla resultou em uma camada homogênea com espessura de 35,25 µm. Para as amostras sinterizadas a 1400°C a camada depositada apresentou uma granulação grosseira com elevada porosidade, o que permitiu a penetração parcial dos grão de alumina nos poros do suporte, reduzindo, assim a espessura da camada. Os valores do fluxo indicam que as membranas são reprodutivas e que não apresentam defeitos, do tipo fissuras.

## ABSTRACT

The aim of this work was to synthesize alumina by combustion reaction, using microwave, muffle oven and spiral resistance as external heating source. It was evaluate the influence of heating system in the structural and morphological characteristics of the alumina powders to be applied in the preparation of asymmetric membranes. The work was done in two steps. The first consisted in preparation of the alumina samples and their characterization by XRD, textural analysis, particle size distribution and SEM. The second step consisted in the preparation of asymmetric membranes, their characterization by SEM and water flux measurements. To prepare alumina, stoichiometric composition was pre-defined according to the propellants and explosives theory and valence of the oxidizers (alumina nitrate) and reducers (urea) reagents. During the synthesis it was measured the combustion flame time and temperature of the reactions made in the muffle oven and spiral resistance. The results showed the preparation of  $\alpha$ -alumina as unique phase, with crystallite size between 57- 64 nm and surface area between 8 – 41 m<sup>2</sup>/g. The morphology of the powder was constituted by pre-sintered particles, making hard agglomerates and/or aggregates. In the second step, it was prepared a slip with the alumina samples and made a deposition of a layer by dip coating in pre-prepared ceramic tubes. The membranes were sintered at 1200°C and 1400°C for a period of 30 minutes. To the membranes sintered at 1200°C and prepared with alumina synthesized in microwave and spiral resistance it were observed two different regions indicating an heterogeneity in the deposited layer, with thickness of 9.9 and 27.85 $\mu$ m, respectively. However the samples sintered in muffle oven presented an homogeneous layer with thickness of 35.25 $\mu$ m. To the samples sintered at 1400°C, the deposited layer presented a great irregularity and high porosity. This allowed the partial penetration of the alumina grains in the pores of the support, reducing in this way, the thickness of the layer. The values of the water flux indicated that the membranes are reproducible, free of defects and cracks.

## PUBLICAÇÕES

V. V. Cordeiro; N. L. Freitas; H. L. Lira; A. C. F. M. Costa. **Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction.** Seventh International Latin American Conference on Powder technology PTECH. Atibaia – São Paulo – Brazil. 08 to 10 November, 2009. (Trabalho aceito para publicação).

E. P. Almeida; A.C.F.M. Costa; N. L. Freitas; C.P. Ribeiro; R.H.G.A. Kiminami; H. L. Lira; V.V.C. Azevêdo. **Síntese de TiO<sub>2</sub> por Reação de Combustão utilizando anilina e Carbohidrazida como Combustível.** VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA. Campina Grande. Paraíba – Brasil. 18 a 21 de agosto de 2010.

V. V. Cordeiro; N. L. Freitas; H. L. Lira; A. C. F. M. Costa. **Características morfológicas e estruturais de pós de alumina obtidas por reação de combustão através de diferentes tipos de aquecimento externo para aplicações em membranas assimétricas.** CBECIMat/2010. (Trabalho aceito para publicação).

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>i</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iii</b>
<b>PUBLICAÇÕES</b> .....	<b>iv</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIACÕES</b> .....	<b>viii</b>
<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>18</b>
3.1 Alumina .....	18
3.2 Obtenção da Alumina.....	22
3.3 Reação de Combustão .....	26
3.4 Membranas .....	29
3.5 Membranas Cerâmicas .....	33
3.6 Processos de recobrimento de Membranas.....	37
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>41</b>
4.1 Etapa I – Obtenção e caracterização das amostras de alumina .....	41
4.1.1 Obtenção da alumina.....	41
4.1.2 Medição da temperatura e tempo de reação .....	42
4.1.3 Avaliação da Cor da chama de combustão.....	43
4.1.4 Caracterização das Amostras de Alumina.....	43
4.1.4.1 Difração de Raios-X.....	43
4.1.4.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	44
4.1.4.3 Análise Textural.....	44
4.1.4.4 Distribuição Granulométrica .....	45

4.1.4.5 Análise Reológica da Alumina.....	45
4.2 Etapa II – Preparação e caracterização das membranas assimétricas .....	46
4.2.1 Obtenção dos suportes .....	46
4.2.2 Deposição das barbotinas nos suportes de Alumina .....	47
4.2.3 Sinterização das Membranas.....	48
4.2.4 Caracterização das Membranas Cerâmicas .....	48
4.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	48
4.2.4.2 Teste de bancada para medidas de fluxo com água destilada .....	49
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
5.1 Etapa I – Obtenção e caracterização das amostras de alumina .....	53
5.2 Etapa II – Preparação e caracterização das membranas assimétricas .....	67
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>77</b>
<b>7. SUGESTÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>80</b>
<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICE II.....</b>	<b>93</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Sequência da formação de aluminas de transição via tratamento térmico .....	19
<b>Figura 2</b> – Crystal structure of corundum.....	20
<b>Figura 3</b> – Fluxograma esquemático do processo.....	23
<b>Figura 4</b> – Representação esquemática de um processo de separação por membranas .....	30
<b>Figura 5</b> – Representação da secção transversal de morfologia de membranas assimétricas .....	32
<b>Figura 6</b> – Equipamento Brookfield com placa cerâmica acoplada para agitação.....	46
<b>Figura 7</b> – Barbotina pronta da amostra (AMU).....	47
<b>Figura 8</b> – Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo com escoamento tangencial.....	51
<b>Figura 9</b> – Impermeabilização nas duas extremidades das membranas cerâmicas. ....	52
<b>Figura 10</b> – Imagens das cores da chama de combustão capturadas digitalmente durante as reações; (a) amostra AMIU, (b) amostra AMU e (c) amostra AREU ....	53
<b>Figura 11</b> – Temperatura em função do tempo de reação para as amostras AMU e AREU obtidos por reação de combustão .....	55
<b>Figura 12</b> – Difratogramas de raios X para amostras de Estrutura de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidas por reação de combustão.....	57
<b>Figura 13</b> – Distribuição do tamanho de aglomerados em função da massa acumulativa das amostras de alumina obtidos por reação de combustão.(a) AMIU,(b) AMU e (c) AREU .....	58
<b>Figuras 14</b> – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de alumina sintetizadas nas três condições de aquecimento, (a) AMIU, (b) AMU e (c) AREU .....	61
<b>Figura 15</b> – Distribuição dos diâmetros de poros para as amostras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidos por reação de combustão,(a) AMIU,(b) AMU e (c) AREU .....	62
<b>Figura 16</b> – Micrografias obtidas por MEV da amostra de alumina ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) preparados por reação de combustão usando o forno microondas (AMIU); (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 20000 vezes.....	63

<b>Figura 17</b> – Micrografias obtidas por MEV da amostra de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) preparados por reação de combustão usando o forno mufla (AMU); (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 20000 vezes.....	64
<b>Figura 18</b> – Micrografias obtidas por MEV da amostra de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) preparados por reação de combustão usando a resistência espiral (AREU);(a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 20000 vezes .....	65
<b>Figura 19</b> – Curva da viscosidade em função do teor de defloculante para amostra AMU.....	66
<b>Figura 20</b> – Apresenta o MEV da amostra AMIU sinterizada a 1200°C; (a) aumento de 100 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 1000 vezes na secção transversal .....	67
<b>Figura 21</b> – Apresentam o MEV da amostra AMU sinterizada a 1200°C; (a) aumento de 100 vezes,(b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 1000 vezes na secção transversal .....	68
<b>Figura 22</b> – Apresentam o MEV da amostra AREU sinterizada a 1200°C; (a) aumento de 500 vezes, (b) aumento de 1000 vezes e (c) aumento de 1000 vezes na secção transversal .....	70
<b>Figura 23</b> – MEV da amostra AMIU sinterizada a 1400°C; (a) aumento de 100 vezes (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 500 vezes na secção transversal.....	71
<b>Figura 24</b> – MEV da amostra AMU sinterizada a 1400°C; (a) aumento de 100 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 500 vezes na secção transversal.....	72
<b>Figura 25</b> – MEV da amostra AREU sinterizada a 1400°C; (a) aumento de 100 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 500 vezes na secção transversal.....	74
<b>Figura 26</b> – ilustra a relação entre o tempo e o fluxo permeado da membrana assimétrica, onde foi depositado o filme com as amostras AMIU, AMU e AREU sinterizadas a 1200°C.(a) e 1400°C (b).....	76
<b>Figura 27</b> – Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT .....	91
<b>Figura 28</b> – Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: $P_0$ é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.....	92

**Figura 29** – Ilustra os tubos após a calcinação a 1200°C/2h.....95



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Sequência da formação de aluminas de transição via tratamento térmico .....	21
<b>Tabela 2</b> – Diferença entre diversos métodos de síntese de nanopartículas de alumina.....	26
<b>Tabela 3</b> – Principais métodos de caracterização de membranas microporosas..	40
<b>Tabela 4</b> – Apresenta os códigos designados para amostras dos pós de alumina sintetizados .....	42
<b>Tabela 5</b> – Características da síntese de reação por combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão .....	55
<b>Tabela 6</b> – Valores de tamanhos de cristalitos, tamanhos de aglomerados, área superficial e tamanho de partículas calculado a partir dos dados de área superficial preparadas por reação de combustão.....	60

## SÍMBOLOS E ABREVIações

A - Área útil da membrana

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ALCOA - Alcoa Indústria de Alumínio S/A.

AMIU - amostra de alumina sintetizada no forno microondas.

AMU - amostra de alumina sintetizada no forno resistivo mufla.

AREU - amostra de alumina sintetizada na resistência espiral.

BET - Braunauer, Emmet e Teller

CTGÁS - Centro de Tecnologia do Gás

DRX - Difração de raios - X

$D_{BET}$  - Diâmetro esférico equivalente (nm)

$D_t$  - Densidade teórica ( $g/cm^3$ )

$D_p$  - Diâmetro do poro

F-Filtração

IUPAC -International Union of Pure and Applied Chemistry

$J_0$  - Fluxo de água permeada pelos suportes

$J_R$  - Fluxo relativo

LABDES - Laboratório de referência em Dessalinização.

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MF- Microfiltração

NF - Nanofiltração

OI - Osmose inversa

PVAL - álcool polivinílico

P - Pressão absoluta

$P_0$  - Pressão de saturação

$S_{BET}$  - Área superficial ( $m^2/g$ )

t - Tempo

$\emptyset$  - parâmetro de razão equivalente

$\emptyset_s$  - razão estequiométrica

$\emptyset_m$  - razão de mistura

$\emptyset_e$  - coeficiente estequiométrico

UF- Ultrafiltração

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

UFRN - Universidade Federal do Rio Grande Do Norte

UEPB - Universidade Estadual da Paraíba

V- volume de água permeada

## CAPÍTULO I

---

### 1. INTRODUÇÃO

Na última década, vários métodos químicos de síntese, em escala de laboratório, têm sido explorados na obtenção de pós de alumina, visando, principalmente, o controle das características morfológica, tais como: pureza, tamanho médio das partículas, forma e tipo de aglomerados e/ou agregados e homogeneidade química. Exemplos desses métodos são: freeze drying, spray drying, coprecipitação, sol-gel, método Pechini, síntese hidrotérmica, reação de combustão, etc.

Entre estes métodos citados, a síntese por reação de combustão tem sido uma técnica alternativa e bastante promissora para preparação de alumina, assim como, de diversos materiais cerâmicos. Dependendo das condições em que a síntese é realizada, ou seja, teor e tipo de combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, anilina, carboidrazina, etc.), tipo de recipiente (becker, cadinho de sílica vítrea, cadinho de porcelana, cadinho de aço inox, etc.) e fonte externa de aquecimento (forno tipo mufla, placa de aquecimento, manta aquecedora, forno microondas, etc.), ocorrem alterações nos parâmetros de tempo e temperatura de combustão, os quais definem as características estruturais e morfológicas finais do material. Assim, pode-se obter um produto com elevada pureza, cristalino, microestrutura uniforme, formação de aglomerados moles, e com propriedades químicas e físicas adequada a uma determinada aplicação (COSTA et al., 2002).

A forma de aquecimento mais utilizada na síntese por reação de combustão é o forno resistivo tipo mufla convencional, porém nos últimos anos pesquisadores tem relatado a utilização de placa quente, energia de microondas, e resistência em espiral como fonte de aquecimento externo para ativar este processo de forma a produzir a combustão. O tipo de aquecimento externo para ativar ou acelerar a dissolução dos reagentes na reação de combustão, muda a cinética da reação, o processo de difusão, a velocidade da reação, contribui efetivamente para alterações na temperatura e no tempo de chama alcançado durante a combustão, o que são fatores determinantes nas características

estruturais e morfológicas do produto final obtido (COSTA, 2002 c, VIEIRA, 2008, BARROS et. al., 2006).

O óxido de alumínio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é um material polimórfico, que pode ser encontrado nas mais diversas formas, como por exemplo,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Embora a alumina seja um material cerâmico clássico, esta matéria prima é ainda atrativa nos dias atuais para um grande número de pesquisadores, por apresentarem propriedades físico-químicas que possibilitam uma ampla e variada gama de aplicações, principalmente na fabricação de produtos químicos, farmacêuticos, catalisadores, plásticos, pigmentos, papéis, cerâmicos-aluminosos, refratários, isolantes, abrasivos, eletro-eletrônicos, nanocompósitos, biomateriais, membranas cerâmicas, etc.

As membranas cerâmicas são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos. O número de aplicações das membranas cerâmicas é imenso e vem sempre aumentando continuamente. Estima-se que dentre os processos de separação por membranas, as membranas de cerâmica têm crescido cerca de 15% ao ano, apesar dos conhecimentos detalhados sobre aplicações comerciais ainda serem restritos. Vários materiais cerâmicos têm sido usados na fabricação de membranas, dentre os quais se destacam a alumina, a sílica, a zircônia e o titânio (SILVA & LIRA, 2006).

Com base no exposto, verificou-se que o crescimento das pesquisas com membranas e a decorrente necessidade de desenvolvimento de membranas cerâmicas mais eficientes, têm impulsionado a busca de novos materiais e estudos que conduzam ao aperfeiçoamento dos materiais já existentes. No caso da alumina como matéria-prima para fabricação de membranas, especificamente na forma  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o uso de técnicas inovadoras de processamento ou a modificação nas condições de técnicas de síntese já existentes (por exemplo, o uso de fontes de aquecimentos diferentes ou tipos de combustíveis diferentes na síntese por reação de combustão), que visem o desenvolvimento de produtos com estrutura, morfologia e propriedades cada vez mais otimizadas, e que

possam ser viáveis economicamente na utilização de membranas assimétricas para separação, tem sido um novo e grande desafio.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A alumina é um material cerâmico que apresenta estrutura cristalina, apesar do método de mistura de óxido cerâmico ser relativamente simples e o mais utilizado industrialmente, ele apresenta desvantagens inerentes, como: impurezas acrescidas durante o processo de moagem, baixo controle da composição, baixa homogeneidade química, tamanhos excessivamente grosseiros de partículas, comprometendo a microestrutura e propriedades finais desses materiais.

O método de reação por combustão vem se destacando nos últimos anos, devido principalmente a facilidade de sua aplicação, ao custo relativamente baixo, ao controle da homogeneidade química, por requerer poucas etapas e curto tempo de duração. (Costa et al, 2002c & Costa et al, 2008).

Diversos estudos têm mostrado que a utilização das membranas cerâmicas apresenta vantagens em relação às poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões. Outro ponto importante é a vantagem que as membranas cerâmicas apresentam em relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza. (BRAVE, 1991 & BODDEKER, 1995).

As membranas assimétricas são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamentos de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, indústrias têxteis e química. (SORIA, 1995 & QUEMENEUR, 1991).

Neste contexto, a presente proposta foi motivada pelos seguintes aspectos:

- i) as vantagens que a técnica de síntese por reação de combustão tem mostrado em produzir materiais com partículas nanométrica, e monofásicos;
- ii) possibilidade de produção em escala piloto;
- iii) necessidade de compreender como o uso de diferentes fontes de aquecimento externo na síntese por reação de

combustão pode contribuir para as mudanças estruturais e morfológicas das amostras de alumina, haja vista que não existem trabalhos que reportem o uso de diferentes condições de aquecimento para obtenção destes pós; e iv) associado a tudo isto, está à possibilidade de desenvolver membranas cerâmicas de alumina com bom desempenho para de separação em um determinado processo químico.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por reação de combustão e preparar membranas assimétricas avaliando diferentes condições de aquecimento externo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar alumina por reação de combustão utilizando as condições de aquecimento externo: forno microondas, forno resistivo mufla, e resistência espiral;
- medição dos parâmetros temperatura, tempo máximo e visualização da cor da chama da reação;
- caracterização estrutural e morfológica das amostras de alumina;
- preparação de barbotinas e deposição por “dip-coating” para preparação da membrana assimétrica;
- avaliação da temperatura de sinterização das membranas em forno convencional;
- caracterização estrutural e microestrutural das membranas;
- realização de teste de bancada para medidas de fluxo com água destilada.



---

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Alumina

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), conhecido por alumina cobre cerca de 20% da crosta terrestre, e ocorre tanto na forma amorfo-hidratado ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ), como na forma cristalina (as mais conhecidas são:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Embora a água apareça na fórmula geral desses compostos, nenhum deles a tem realmente em sua estrutura (SHIBUYA, 1987; RINALDI, 2006). No entanto, diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e aplicações. Apesar da aparente simplicidade da fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, tais como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. Estudos revelam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para a alumina calcinada livre de água. (AUROUX & GERVASINI, 2003; BLONSKI & GAROFALINI, 1993).

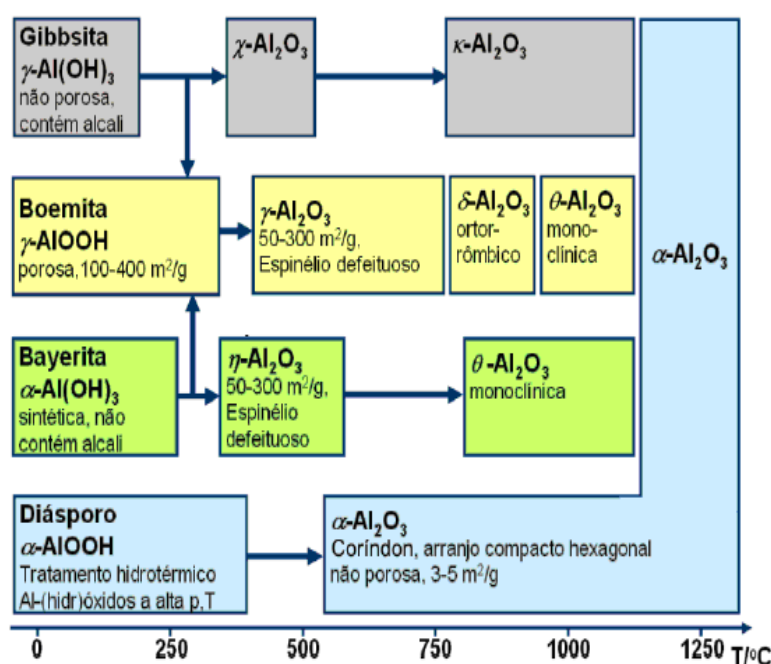
A busca por um produto de alumina com características morfológica e estrutural controladas tem ganhado grande impulso. Assim, a maioria das pesquisas têm sido, portanto, direcionada para a qualidade da produção de alumina e de seus produtos derivados, como aluminatos, granadas, etc., com custo economicamente viável e propriedades adequadas a uma determinada aplicação tecnológica.

Conhecidas como aluminas de transição, podendo-se destacar, entre as mais conhecidas, as seguintes variedades polimórficas da alumina.

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou simplesmente coríndon, estrutura trigonal (hexagonal romboédrica), a fase mais estável na natureza, formada em um amplo intervalo de temperatura (500 – 1500°C);

- $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , estrutura monoclinica transforma-se em alumina alfa a temperaturas acima de 1000 °C, depois de passar por uma série de reações em estado sólido.
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , estrutura cúbica, que é instável a temperatura mais altas, transformando-se em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

A Figura 1 apresenta uma seqüência das transformações apresentadas pela alumina, no entanto, as transformações não são reversíveis. Além disso, como as aluminas de transição contêm grande quantidade variável de hidroxilas superficiais e são estequiometricamente não definidas, estes materiais não podem ser considerados polimorfos verdadeiros da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Assim, o diagrama esquemático da Figura 1 não deve ser confundido com um diagrama de fases. Na literatura há uma preferência em classificar as aluminas de transição como termodinamicamente instável, entretanto, estes materiais são estados reproduzíveis de ordenamento estrutural dentro de uma determinada faixa de temperatura para um dado precursor (RINALDI, 2006).



**Figura 1** - Seqüência da formação de aluminas de transição via tratamento térmico.

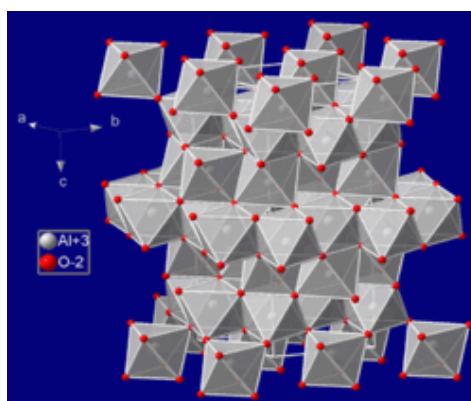
FONTE: TONIOLO, 2006

A alumina é um material extremamente estável com propriedades versáteis, como excelente resistência mecânica, alto ponto de fusão (2041 °C), inércia química à maioria dos ácidos e álcalis e resistência à corrosão e ambientes hostis. Essas propriedades, associada ao seu baixo custo de produção, fazem da alumina o material mais comumente utilizado para todas as aplicações de engenharia como eletro-eletrônica, processamento químico, processamento de petróleo e gás, refratários, reações catalíticas, medicina, odontologia, produtos farmacêuticos, desgaste e resistência à corrosão e uma ampla variedade de outros processos industriais (CASTRO, 2005).

A primeira aplicação da alumina data do século XX como isolante para velas de ignição e equipamento de laboratório, seguida da aplicação no campo da eletrônica e engenharia mecânica. As aplicações eletrônicas são principalmente relacionadas com sua propriedade de manter-se com alta resistividade elétrica a temperaturas relativamente altas. Aplicações em micro-circuitos, que surgem com problemas de transferência de calor, necessidade de precisão de dimensões e de superfícies extremamente lisas de substratos, são exemplos da perfeita aplicabilidade de compostos de alumina (CASTRO, 2005).

Sua estrutura consiste de planos compactos de íons de oxigênio empilhados na sequência A-B-A-B, formando um arranjo hexagonal compacto dos ânions. Os cátions são dispostos nos sítios octaédricos deste arranjo e formam outro tipo de planos empacotados, que são inseridos entre as camadas de oxigênio (CASTRO, 2005).

A Figura 2 ilustra o esquema da estrutura da alfa alumina.



**Figura 2** - Crystal structure of corundum

FONTE: RICKWOOD, 1981

Na Tabela 1 pode se observar as principais propriedades elétricas, físicas, mecânicas, térmicas e químicas da alumina.

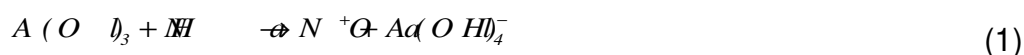
**Tabela 1** - Principais propriedades da alumina.

<b>Propriedades elétricas</b>	
Constante dielétrica	9,0 – 10,1
Resistência dielétrica (kV/mm)	10 – 35
Resistividade ( $\Omega$ )	> 1014
<b>Propriedades físicas</b>	
Absorção em água (%)	0
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	3,986
Porosidade aparente (%)	0
<b>Propriedades mecânicas</b>	
Dureza – Knoop ( $\text{kgf/mm}^2$ )	2100
Dureza – Vickers ( $\text{kgf/mm}^2$ )	1500 - 1650
Módulo elástico (GPa)	300 – 400
Resistência ao cisalhamento (MPa)	330
Resistência a compressão (MPa)	2200 – 2600
Resistência a tração (MPa)	260 – 300
Módulo de ruptura (MPa)	250- 750
<b>Propriedades térmicas</b>	
Calor específico a 25°C (J/K.Kg)	850 – 900
Temperatura máxima de utilização (°C)	1700
Dilatação térmica entre 20 – 1000°C (x 10/K)	8,0
Condutividade térmica a 20°C (W/m.K)	26-35
Ponto de fusão (°C)	2100
<b>Resistência química</b>	
Ácidos concentrados e diluídos	Boa
Bases	Boa
Metais	Boa
Halogênios	Boa

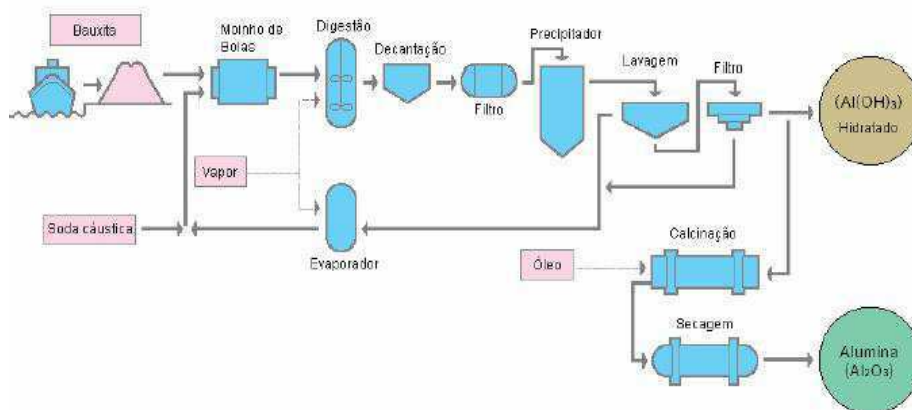
FONTE: Enciclopédia de Terminologia Química, 1968.

### 3.2 Obtenção da alumina

A obtenção da alumina, em geral, é feita através de hidróxidos de alumínio contidos em minérios, principalmente a bauxita, que além de hidróxido de alumínio contém ainda ferro na forma de óxidos, hidróxidos e quartzo. O método mais utilizado comercialmente para obtenção de alumina é o processo Bayer (Figura 3), que consiste na moagem da bauxita em solução de hidróxido de sódio, o que permite a separação do hidróxido de alumínio na forma de aluminato de sódio, que é solúvel nessa solução aquosa a quente, segundo a equação (1). (DÖRRE & HÜBNER, 1984).



Componentes da bauxita são então separados por sedimentação, obtendo-se o rejeito denominado lama vermelha. Após a separação da lama vermelha, a solução saturada com aluminato de sódio é adicionada partículas de hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>), (sementes) o que faz com que todo o aluminato se precipite na forma deste hidróxido. O tamanho dos grãos, além das condições de precipitação, é fundamental para obtenção de uma distribuição ótima de tamanho de partículas de hidróxido de alumínio. O material precipitado é então separado, lavado para a eliminação do sódio e calcinado para obtenção do óxido de alumínio com pureza de 99%. A calcinação da alumina para utilização como matéria-prima cerâmica ocorre a 1200°C, o que também ajuda na redução do teor de Na<sub>2</sub>O do material. Na verdade, a temperatura de calcinação da alumina pode ser reduzida pela utilização de mineralizadores (principalmente fluoretos), que permitem a transformação do hidróxido de alumínio em α-alumina em temperaturas mais reduzidas. Entretanto, a adição de mineralizadores durante a etapa de calcinação pode comprometer as características do material após a sinterização, como densidade e tamanho de grão (REED, 1995).



**Figura 3** - Fluxograma esquemático do processo Bayer.

FONTE: Oplinger, 2004.

Na produção de alumina há necessidade de se introduzir algumas modificações no processo Bayer e no tratamento térmico (temperaturas que variam de 1250°C a 1500°C), visando principalmente reduzir o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  e controlar a forma e o tamanho dos cristais que tem influência sobre propriedades finais do produto cerâmico. Dessa forma, são obtidos inúmeros tipos de óxidos de alumínio, cada um com determinadas características e campo de aplicações. (CONSTATINO et al.,2002).

Fonseca (2008) em seu trabalho mostra e discute a produção de um pó de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a partir da síntese por métodos químicos como precipitação de soluções, processo sol-gel ou a moagem de alta energia, com tamanhos de partículas na escala nanométrica. Com os objetivos de melhorar a densificação (por método convencional de prensagem e sinterização) e a redução da temperatura de sinterização das cerâmicas de alumina obtidas a partir deste pó. O pó preparado neste trabalho, por MET indicou que o pó é constituído por aglomerados de partículas com tamanhos na escala nanométrica. O resultado da análise por BET mostra um valor grande de área superficial específica do pó nanoparticulado ( $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) o que confirmou a presença majoritária de aglomerados de nanopartículas. A análise por DRX deste pó antes da calcinação indicou que ele é composto por  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e após a calcinação em 450 °C por 1 hora, foram identificadas as fases cristalinas  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \eta$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$ . Os valores de densidade relativa e as análises das superfícies de fratura das misturas de

cerâmicas micro e nanoparticulados mostraram que a densificação das cerâmicas com 80% nanopartículas e 20% de micropartículas apresentou o melhor resultado de densificação e de temperatura de sinterização em relação às outras, pois foi possível atingir uma densificação de 85% na temperatura de sinterização em 1400 °C por 3 horas.

Em escala de laboratório vários métodos de síntese química a úmido vêm sendo utilizado para preparação de aluminas, visando quase sempre à alteração nas características morfológicas, tais como, partículas em escala nanométrica (alta reatividade, por consequência do aumento da área de contato entre as partículas, o que favorece a difusão), aglomerados de partículas frágeis (de fácil dispersão) e com estreita faixa de distribuição e tamanho de poros controlados. Estas características possibilitam o uso destas aluminas em aplicações tecnológicas como a catálise e na fabricação de produtos sinterizados, tais como, eletro-eletrônicos, membranas, sensores, etc., onde há a necessidade da redução da temperatura de sinterização dos mesmos.

Toniolo (2004) reportou o uso da técnica de síntese por combustão em solução para obtenção de nanocristais de alumina, e a caracterização desse material por diferentes técnicas. O estudo da obtenção incluiu o modelamento termodinâmico das reações investigadas e a influência da razão combustível/oxidante no tamanho de partícula. A síntese da alumina por combustão foi realizada a partir do par precursor químico glicina-nitrato de alumínio em água, para diferentes razões combustível-oxidante, temperaturas de chama e número total de moles gasosos, relacionando esses parâmetros com tamanho de cristalito no pó, deformação de rede, área superficial e porosidade total. As reações químicas de combustão em solução resultaram na formação in situ de fases metaestáveis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para o pó como-sintetizado. A fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , cuja formação não ocorreu nem na presença de um extra-oxidante, somente foi obtida após um tratamento térmico a 1100°C do pó como-sintetizado. O modelamento termodinâmico da reação de combustão em solução mostrou que quando a razão combustível-oxidante aumentou, obteve-se uma elevação da temperatura de chama adiabática e da quantidade de gás produzida, definindo características do particulado como morfologia, tamanho de cristalito, área superficial e nível de aglomeração. Os pós de alumina alfa obtidos apresentaram-se como constituídos

de cristalitos nanométricos, dispostos na forma de agregados de tamanho micrométrico. O tamanho de cristalito médio, calculado pelo método de Williamson-Hall, a partir de dados de análises por DRX, foi de 97 nm, e deformação média calculada de  $5 \times 10^{-3}\%$ . A análise granulométrica dos pós como-sintetizados resultou em tamanho de aglomerado de 40  $\mu\text{m}$ , com distribuição monomodal. As análises por MEV e MET confirmaram a aglomeração das partículas do pó como-sintetizado, a partir de partículas com morfologia irregular.

Várias outras técnicas têm sido registradas por melhorarem o índice de nanopartículas de alumina, como, por exemplo, o processamento via aerosol (UYEDA, 1991). Nestas incluem a via por combustão via chama; (ZACHARIAH, 1994); plasma (RAO, 1997); ablação a laser (BECKER, 1997); pirólise de aspersão (MESSING, 1994); electropray (DE LA MORA, 1994); e aspersão térmica via plasma (BERNDT, 1997).

Já para a geração de nanopartículas via rota úmida, destacam-se as técnicas de processamento sol-gel, síntese por combustão, co-precipitação e freezer-drying. (TONIOLO, 2004)

Várias características são desejáveis nos métodos de síntese de nanopartículas. De modo geral e simplificado, é desejável que as nanopartículas sejam sintetizadas sem agregação e com elevada pureza; e distribuição de tamanho de partículas próxima da monomodal. Uma comparação de métodos de síntese em função desses critérios é dada na Tabela 2.



**Tabela 2** - Diferença entre diversos métodos de síntese de nanopartículas de alumina.

<b>Métodos</b>	<b>Aglomeracão</b>	<b>Alta pureza</b>	<b>Síntese em grande volume</b>	<b>Distribuição monomodal</b>	<b>Estequiometria preservada</b>
Síntese a vácuo	Sim	Possível	Possível	Não	Não
Sputtering	Não	Sim	Não	Possível	Não
Condensação via gás inerte	Sim	Não	Sim	Possível	Não
Ablação a laser	Provável	Sim	Possível	Não	Sim
Hidrólise na chama	Sim	Não	Sim	Não	Não
Síntese por combustão	Sim	Possível	Sim	Não	Possível
Síntese por condensação	Provável	Não	Sim	Não	Não
Sol-gel	Sim	Sim	Sim	Improvável	Improvável
Ablação a laser de micropartículas	Não	Sim	Sim	Sim	Sim

FONTE: CHOW & NOSKOVA, 1998.

### 3.3. Reação de combustão

Entre os métodos de síntese química citados anteriormente, a síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese autopropagante, tem se destacado para produção de vários sistemas cerâmicos incluindo a alumina. Além do mais, é uma técnica que possibilita na maioria dos casos a obtenção de

materiais nanométricos, cristalinos e monofásicos com a possibilidade de realizar a preparação de pós em bateladas em escala semi-piloto. Assim, a seguir serão reportados mais detalhadamente aspectos tecnológicos com relação à reação de combustão, método este que será utilizado no decorrer desta pesquisa para a obtenção de alumina.

O processo por reação de combustão é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (como um, óxido), dentro de um curto período de tempo.

O método de combustão apresenta ainda características interessantes como simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo (por não necessitar de grande consumo de energia externa para sua realização e na maioria dos casos pode-se utilizar precursores de baixo custo), e normalmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (COSTA, 2002a).

Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com o combustível redutor, resultando na formação de um pó óxido fino, seco e geralmente cristalino. A temperatura e o tempo de reação são dois fatores decisivos no controle da formação de fase durante o processo de síntese por combustão. A condição de temperatura/tempo varia de material para material e é determinada primariamente pela transição de fase intrínseca, que é característica de cada sistema (ZHANG & STANGLE, 1994). Estes dois fatores podem ser alterados por meio do controle adequado nas condições de aquecimento (mufla, placa de aquecimento, forno microondas ou até mesmo uma manta aquecedora), no tipo de precursor utilizados (carbonatos, nitratos ou acetatos), no tipo de combustível (uréia, glicina, carbohidrazina, anilina, diidrazina maléica, ácido cítrico, entre outros) e pelo tipo de recipiente em que a própria síntese é realizada (Becker, cadinho de sílica vítrea ou cadinho de porcelana) (COSTA et. al., 2002b.)

É sabido que uma maior temperatura e um maior tempo da chama de combustão levam a formação da fase com elevada cristalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e conseqüentemente aumenta o tamanho de partícula, visto que a maior

temperatura e tempo de chama de combustão fornecem maior força motriz para o crescimento das partículas e aumento do estado de aglomeração pela redução da porosidade interpartícula.

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora do combustível e da quantidade de gases que se forma. Estas condições influenciam as características do pó produzido. Quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização, cristalização e formação da fase desejada (FUMO, 1997).

As características dos pós, tais como tamanho de cristalito, área superficial, natureza de aglomeração (forte e fraca) é governada principalmente pela entalpia e temperatura de chama gerada durante a combustão que, por sua vez depende da natureza do combustível-oxidante empregada na reação (PUROHIT, 2001).

Entre os vários combustíveis existentes e que podem ser utilizados na reação de combustão, a uréia é considerada a mais viável comercialmente, por apresentar as seguintes vantagens: promove menores temperaturas de chama de combustão devido a menor valência  $6^+$ , produz um pequeno volume de gases, disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar temperatura alta o suficiente para a formação das fases desejadas nos produtos finais (KIMINAMI et al, 2007). Misturas ricas nesse combustível podem produzir partículas sintetizadas prematuramente (SEGADÃES, 1998).

Esse combustível já é comumente utilizado para a síntese de alumina cristalina de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in situ (de forma direta) sem tratamento térmico, embora, geralmente, o tamanho de partícula primário resultante seja apenas sub-micrométrico, via síntese por combustão em solução. Trabalhos evidenciam que partículas de pós nanométrico, quando assistida por microondas (KINGSLEY, J.J & PATIL, K.C. 1988; KIMINAMI, 2001).

O resultado é usualmente um produto na forma de partículas finas que formam aglomerados altamente friáveis, e com baixa porosidade interpartícula (constituído de forças fracas). O material poroso pode ser facilmente desaglomerado para obter um tamanho de partículas pequeno inferior a  $45\ \mu\text{m}$  (325 mesh). (COSTA, 2002b).

### 3.4. Membranas

As membranas cerâmicas foram desenvolvidas a partir de 1940 para aplicações nucleares e, essencialmente, para separação de isótopos de urânio por processo de difusão gasosa para aplicação do hexafluoreto de urânio (UF) (GILLOT, 1991 & HSIEH, 1996).

Somente em 1978 as membranas cerâmicas apareceram em aplicações comerciais (HOWELL, 1993). Estas membranas são preparadas basicamente a partir de quatro óxidos: óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) (PATERSON, 1995).

As membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da observação e compreensão do fenômeno de permeação, além do desenvolvimento tecnológico concernente à produção de membranas (HABERT, et al, 2006).

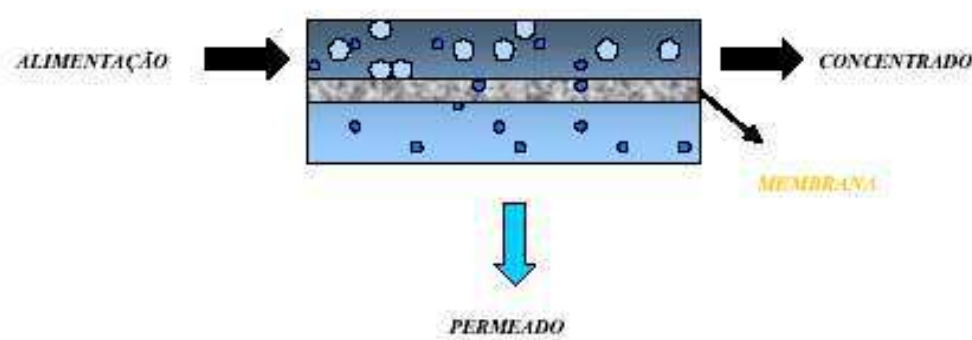
O primeiro registro de que se tem notícia sobre estudo relativo a fenômenos com membranas data de 1748 e se deve a um abade francês de nome Abbé Jean Antoine Nollet. Ele emergiu em água pura um copo cheio de vinho vedado por uma bexiga (membrana) de origem animal. Após certo tempo, ele observou que a água pura penetrava através da bexiga provocando um inchamento e até mesmo, em alguns casos, o rompimento da bexiga, evidenciando assim, as características de permeabilidade de uma membrana (MULDER, 1991).

Em 1877, Fick publicou sua primeira lei de difusão que até hoje é utilizada para descrever fenômenos que ocorrem em membranas. Alguns anos mais tarde, Graham estudou permeação de gases através de borrachas e efetuou os primeiros experimentos de diálise, utilizando membranas sintéticas. Ainda na segunda metade do século passado Traube, Pfeffer e Van't Hoff estudaram o fenômeno osmótico (STRATHMANN, 2000).

Por volta de 1980, os processos de microfiltração, ultrafiltração, separação de gás, osmose inversa e pervaporação se estabilizaram por todo o mundo através de plantas piloto (BAKER et al, 1990).

Atualmente o volume de pesquisa e desenvolvimento de membranas tem crescido consideravelmente. Muitas idéias novas têm surgido, além de um elevado potencial de novas aplicações esta sendo criado (BURGGRAAF, 1996).

Membranas podem ser conceituadas como uma barreira seletiva que separa duas ou mais fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. A Figura 4 ilustra o transporte de diferentes espécies através de uma membrana.



**Figura 4** – Representação esquemática de um processo de separação por membranas.

FONTE: HABERT ET AL., 2006.

Estes processos têm sido aplicados nos mais diferentes setores de atividade, onde são divididos nas seguintes categorias: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, eletrodialise, diálise, pervaporação, permeação de gases e osmose inversa.

Na microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração o processo de separação se dá pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana. As membranas de microfiltração apresentam porosidade superficial variando de 5 a 70%, enquanto que as de ultrafiltração apresentam porosidade na faixa de 0,1 a 1%. Nestes processos, o solvente e todo o material solúvel permeiam através da membrana. Apenas o material em suspensão é retido.

A eletrodialise envolve o uso de membranas carregadas eletricamente e uma diferença de potencial elétrico para separar espécies iônicas a partir de uma solução aquosa e outros componentes iônicos (PORTAL CÉLULA A COMBUSTÍVEL, 2009). Neste processo, os materiais retidos pela membrana são macromoléculas e compostos não iônicos.

Na diálise se utilizam membranas porosas e a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana. Neste caso, o fluxo permeado é de natureza difusiva, ou seja, as espécies se difundem pelos poros da membrana, que funciona como ligação entre duas fases líquidas, possuindo concentração diferente de determinado soluto (SILVA, 2006).

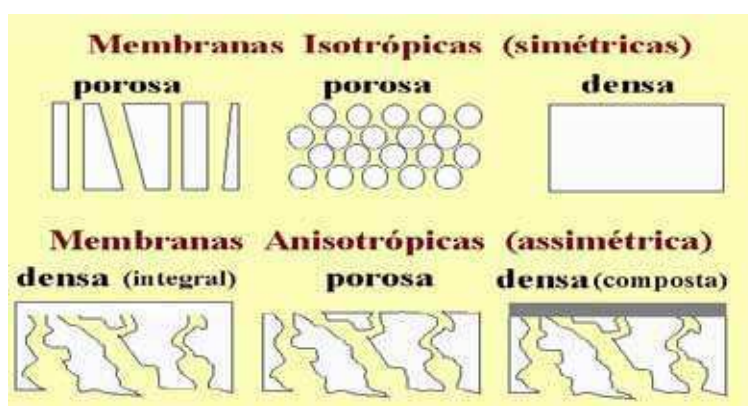
O processo de pervaporação pode ser definido como a integração da evaporação e difusão-gasosa em uma única etapa. Substâncias voláteis presentes no fluxo da solução doadora (a quente) em fase líquida evaporam e condensam-se na superfície de uma membrana hidrofóbica; durante a difusão através da membrana, são recebidas pela solução receptora. O processo é favorecido pelo incremento da temperatura com aumento da permeabilidade das substâncias através da membrana. O transporte através desta, ocorre devido a uma diferença de potencial, algumas vezes uma diferença de potencial químico, e por esta razão, as moléculas ou partículas permeam através do filme de separação do lado com maior potencial para o de menor. Durante o transporte, a resistência ou a facilidade do processo depende do tipo de permeante (tamanho e forma) e da morfologia da membrana. (HUANG, 1996).

Permeação de gases é um método de separação de misturas gasosas. Na permeação de gases, atualmente as aplicações mais importantes são a separação de hidrogênio do nitrogênio em plantas de amônia, produção de nitrogênio do ar e separação de dióxido de carbono do gás natural. Com o desenvolvimento de membranas que apresentem maiores seletividades e fluxos, a permeação de gases tem o potencial de substituir diversos processos de separação convencionais (SILVA, 2006).

A osmose inversa é um processo de separação com membranas utilizadas quando se deseja reter solutos de baixo peso molecular, tais como, sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose. A diferença entre  $O_l$  e  $U_f$  está no tamanho do soluto retido. Por este motivo as membranas de  $O_l$

devem ser mais fechadas apresentando, portanto, uma maior resistência a permeação (HABERT, 2006).

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De 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 vão 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 ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ( $1\mu\text{m}$ ), mais fechada (com poros ou não), chamada de “pele”, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas de um único material a membrana é chamada de anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta. A Figura 5 apresenta um esquema dos diversos tipos de morfologia das membranas (HABERT et. al., 2006).



**Figura 5** - Representação da seção transversal de morfologia de membranas sintéticas.

FONTE: HABERT ET. AL., 2006.

Assim, em processos que utilizam membranas porosas a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana (microfiltração, ultrafiltração e diálise). Além disso, as espécies presentes devem ser na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função da força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo quanto difusivo. No caso da ultra e da microfiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é totalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana, o fluxo permeado é de natureza difusiva. Neste caso as espécies se difundem pelos poros da membrana (HABERT et. al., 2006).

### **3.5 Membranas cerâmicas**

Diversos estudos têm demonstrado que a utilização das membranas cerâmicas apresenta vantagens em relação às poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões. Outro ponto importante é a vantagem que as membranas cerâmicas apresentam em relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza. O grande avanço tecnológico alcançado nos processos de produção de cerâmica possibilita a obtenção de membranas com formatos complexos para propiciar grandes áreas superficiais e, assim, adequá-las ao uso em pequenos espaços físicos, aumentando a permeabilidade do sistema. Isto tudo, com um controle rigoroso no tamanho.

As membranas são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos. O número de aplicações das membranas cerâmicas é imenso e está sempre aumentando. Estima-se que dentre os processos de separação por membranas, as membranas de cerâmica têm crescido cerca de 15% ao ano, apesar dos conhecimentos



detalhados sobre aplicações comerciais ainda serem restritos (SILVA & LIRA, 2006).

As membranas cerâmicas apresentam propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas (BRAVE, 1991). Com o grande avanço tecnológico alcançado na área cerâmica é possível também obter uma considerável diminuição dos tamanhos dos poros, tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltrações e nanofiltrações. (MULDER, 1991).

Soares (1999) preparou as membranas de alumina AKP-50 (alumina comercial com partículas de diâmetro de  $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) suportadas em substratos de alumina APC-SG da Alcoa com diâmetro médio de  $3 \mu\text{m}$  com alta permeabilidade, alta porosidade e razoável resistência mecânica, pelo método da sedimentação gravitacional. Os substratos foram obtidos através da prensagem de composições contendo poli (metacrilato de metila) e ácido esteárico dissolvidos no dicloro metano e alumina APC-SG ( $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) calcinada a  $1600^\circ\text{C}$  durante 1h. As partículas de alumina após calcinação são classificadas em peneiras da série Tyler e utilizadas aquelas cuja distribuição se encontrava na faixa granulométrica de 250 a  $500 \mu\text{m}$ . Os substratos após a prensagem a 33 MPa são calcinados e sinterizados a  $1600^\circ\text{C}$  durante 3h e apresentam "alta resistência mecânica", taxa de fluxo de  $404 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , porosidade de 59 % e distribuição de poros nas faixas de 10 a  $100 \mu\text{m}$  e de 0.4 a  $2.0 \mu\text{m}$ . Devido a grande diferença entre os diâmetros dos poros do substrato e o tamanho das partículas de alumina AKP-50 ( $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ ), utilizada para a obtenção da membrana, foi necessário acrescentar uma camada intermediária de alumina APC-SG entre o substrato e a membrana para viabilizar o processo de sedimentação. A camada intermediária foi depositada por sedimentação gravitacional e sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$  durante 1h. A porosidade do substrato/camada intermediária é igual a 56 %, taxa de fluxo de  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  e distribuição de poros estreita na faixa de  $0.4 \mu\text{m}$ . As membranas foram sinterizadas a  $100^\circ\text{C}$  durante 0.5h e se caracterizam por possuir uma distribuição de poros estreita na faixa de 0.04 a  $0.09 \mu\text{m}$ , espessura média de  $57 \mu\text{m}$  e taxa de fluxo de  $0.4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ .

França (2006) produziu membranas cerâmicas visando a sua aplicação na separação óleo/água utilizando suporte do tipo S1 (suporte tubular cerâmico tipo

1) e S2(suporte tubular cerâmico tipo 1) respectivamente. Para tanto, foram preparadas membranas tubulares assimétricas, utilizando aluminas nacionais, de características diferentes, e um efluente sintético para avaliar o desempenho das membranas no pré-tratamento de água. Os resultados obtidos mostraram que a alumina nacional apresentou características adequadas para a produção de membranas cerâmicas assimétricas, onde nas micrografias dos suportes observou-se uma superfície homogênea com poros distribuídos, a ausência de trincas ou defeitos superficiais. No suporte S1 a maioria dos poros variou em torno do diâmetro de 0,74  $\mu\text{m}$ , no suporte S2 com duas faixas de diâmetro de poros, uma com diâmetro médio em torno de 0,05  $\mu\text{m}$  e outra de 15  $\mu\text{m}$ . O Suporte S1 apresentou uma estrutura unimodal e S2 uma estrutura bimodal. Em relação ao fluxo relativo às membranas S1 e S2 operaram em torno de 20% da sua capacidade de permeação. Todas as membranas se mostraram eficientes no tratamento do efluente sintético, reduzindo os valores de turbidez para valores próximos a zero, combinando alta eficiência e permeabilidade.

Maia (2006) produziu membranas cerâmicas visando a sua aplicação na separação óleo/água. Foram confeccionados dois tipos de tubos de alumina tipo 1 (alumina APC moída) e do tipo 2 (alumina APC não moída). As membranas do tipo 1 é unimodal, com diâmetro médio em torno de 0,76  $\mu\text{m}$  que corresponde a 100% do volume específico total intrudido, apresentou porosidade 45,45% classificada como membrana de microfiltração em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros. Desta forma na tentativa de obter membranas com fluxo mais elevado foi utilizada a alumina APC não moída de granulometria maior com a finalidade de se obter poros maiores, onde apresentou na micrografia uma superfície homogênea com poros distribuídos e ausência de trincas. Também foi possível observar que a membrana do tipo 2 é formada por grãos comparativamente maiores em relação a membrana tipo 1, onde o diâmetro médio dos poros foi de 15,48 e 0,05  $\mu\text{m}$ , porosidade 65,32. Portanto a membrana do tipo 2 apresentou maior fluxo que a do tipo 1 sendo em média 40 vezes maior. Apesar de excelentes resultados, sabemos que poros maiores resultam em menor seletividade. Com o objetivo de melhorar o rendimento sem alterar significativamente o fluxo foram preparadas as membranas de zircônia com a camada sobre a membrana de alumina tipo 2 (barbotina). O pó de zircônia foi

obtido com sucesso pelo método Pechini. Com este método foi possível a obtenção da zircônia cristalina cujos tamanhos de aglomerados indicaram que este material pode ser usado na obtenção de membranas de ultrafiltração. Para obtenção da camada de zircônia foi preparada uma suspensão com a zircônia obtida e esta foi depositada na parte interna da membrana de alumina usando a técnica de deposição "dip coating". A água permeada através das membranas estudadas se enquadrou nas especificações para uso na rejeição industrial e no descarte, apresentaram nos resultados de caracterização (MEV) superfície homogênea de 23,88  $\mu\text{m}$  e não apresentou trincas.

Silva (2006) produziu membranas cerâmicas visando a sua aplicação no tratamento de efluentes. Para tanto, foram preparadas membranas tubulares de cordierita conformados pelo processo de extrusão, utilizando temperaturas diferentes a 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1280°C. De acordo com os resultados MEV e de porosimetria através da intrusão de mercúrio, mostraram a presença e poros, com tamanhos de 1,4; 2,2; 3,3 e 4,1  $\mu\text{m}$  e porosidade de 28,7; 29,1; 27,7 e 24,3% nas respectivas temperaturas. Caracterizadas como membranas de microfiltração. Os ensaios de fluxo tangencial com água destilada mostraram que as membranas sintetizadas a 1280°C obtiveram maior fluxo. A membrana foi aplicada no tratamento da água do rio Sucuriju, verificando que a turbidez da água foi reduzida de 311 NTU para valores próximos a zero para todas as membranas estudadas.

Veiga et al (2008) produziu membranas compósitas que irão agregar características de membranas poliméricas e cerâmicas e desta maneira promover a melhoria dos processos de filtração. As membranas são produzidas a partir da deposição da camada superior de polisulfona (PSU) sobre o suporte cerâmico de alumina macroporosa. Os suportes para as membranas foram obtidos a partir da prensagem (LTPE/UCS) de placas planas circulares de alumina (Alcoa Alumínio S. A.) e tratamento térmico (1300°C), no LACER/UFRGS. Posteriormente, foi realizada a impregnação dos suportes com a PSU. Depois da secagem dos suportes a 100°C por 12h, estes foram imersos por 2h em uma solução de PSU (Sigma-Aldrich) 10% em volume de clorofórmio. Após evaporação do solvente em estufa a vácuo a 30°C por 6h, foi realizada nova secagem das membranas a 100°C por 12h. A caracterização deu-se por meio de ensaios do teor de

imobilização e microscopia eletrônica de varredura (MEV). No teor de imobilização (método de determinação do teor de cinzas adaptado) as amostras foram tratadas a 550°C por 3h para avaliar a porcentagem de PSU impregnada nos suportes.

Os resultados dos testes mostraram que a alumina foi impregnada com polisulfona, possivelmente, por interação física e o teor de polímero imobilizado na membrana é de 1,73%. Confirmadas as peculiaridades necessárias à produção de membranas compósitas por essa técnica será possível agregar características inerentes aos materiais poliméricos e aos materiais cerâmicos, possibilitando melhor desempenho nos processos de filtração.

Lira et al (2009) avaliou a eficiência de uma membrana cerâmica (0,8µm de porosidade) na filtração de soro de leite de búfala (SLB) e comparar a qualidade microbiana e nutricional do filtrado com aquela do soro proveniente do processo de pasteurização (65 °C, 30 minutos). Foram realizadas sete repetições em que as amostras de SLB colhidas, antes e após a filtração (SF) ou pasteurização (SP), foram caracterizadas quanto ao pH, densidade (d), acidez láctica (°D), umidade (U), extrato seco total (EST), teor de gordura (TG), lactose (Lac) e proteínas (Pro), e também quanto ao número de bactérias aeróbias mesófilas. As amostras in natura de SLB apresentaram médias de ph = 6,31, acidez = 10,00, U = 89,60, EST = 10,40, d = 1,027, P = 1,19%, Lac = 5,84%, e G = 1,20%. Os resultados indicaram que houve uma redução de carga microbiana média de 4,04 x log UFC. ml<sup>-1</sup> em AS para 1,50 x log UFC. ml<sup>-1</sup> nas amostras de SP e para 0,70 x log UFC. ml<sup>-1</sup> nas amostras de SF. Portanto, a microfiltração por membrana cerâmica foi mais eficiente que o processo de pasteurização lenta em relação à redução de carga microbiana

### **3.6 Processos de recobrimento de membranas**

Dentre os processos utilizados como recobrimento têm-se as seguintes técnicas: “sputtering”, deposição química de vapor (CVD), “plasma spray”, “flame spray”, “dip coating” processo de imersão e “spin coating”. Entre as técnicas de deposição utilizada por “dip coating” apresentam algumas vantagens em relação

às demais e desta forma será utilizada no desenvolvimento desta pesquisa. A seguir será feita uma breve descrição sobre esta técnica.

O processo de “dip coating” é o processo de imersão, ou seja, processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante não é limitado à deposição de uma só camada. Uma vez que o filme é seco e densificado, o processo pode ser repetido com a mesma solução para aumentar a espessura do filme, ou em outra solução para depositar um material de composição diferente. O processo “dip coating” permite a deposição simultânea de filmes sobre os dois lados do substrato (HSIEH, 1996; BURGGRAFF, 1996; COT, 1991).

No processo de recobrimento é fundamental o controle da espessura da camada do filme, uma vez que as camadas mais espessas durante o processo de sinterização podem trincar inviabilizando a utilização do substrato recoberto. As imperfeições e trincas são decorrentes das tensões desenvolvidas durante a secagem (HSIEH, 1996).

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 (SANTOS et. al., 1996). Por exemplo, a adição de álcool polivinílico (PVA) ou hidroxietilcelulose (HEC) minimiza a formação de trincas durante a secagem de membranas suportadas a base de alumina.

Uma membrana porosa está perfeitamente caracterizada se forem conhecidos os seguintes parâmetros: porosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanho de poros. Qualquer que seja a técnica de caracterização empregada, um dos problemas a ser enfrentados é a definição da forma e da geometria dos poros da membrana. Os poros, na maioria dos casos, são irregulares. Independente da forma dos poros é importante que estes poros sejam passantes, somente estes poros contribuem para o fluxo permeado. No entanto, algumas técnicas de caracterização detectam, indiscriminadamente, poros ativos e não ativos. Além da forma dos poros, a porosidade superficial é outro importante parâmetro, dela depende o valor do fluxo permeado, para uma dada aplicação. (HABERT et. al., 2006).

Membranas de microfiltração apresentam porosidade superficial que variam de 5 a 70%. As membranas de ultrafiltração são muito mais densas, apresentando, uma porosidade superficial na faixa a 1%. As diferentes técnicas de caracterização de membranas porosas permitem a determinação de parâmetros de duas naturezas (HABERT et. al., 2006). Uma comparação dos principais métodos de caracterização de membranas microporosas é mostrada na Tabela 3.

**Tabela 3** - Principais métodos de caracterização de membranas microporosas.

Método	Princípio	Faixa de tamanho de poros	Limitações	Vantagens	*M/P
Microscopia Eletrônica	Observação	> 500 Å	Boa definição para poros > 500 Å	Determina distribuição de tamanho de poros	M
Porosimetria de Mercúrio	Equilíbrio entre pressão interna e tensão superficial	7,5 µm a 20 Å	Pressões elevadas e presença de assimetria	Rapidez e determinação de distribuição de poros	M
Adsorção e Desorção de gás	Condensação capilar/tensão superficial	500 Å a 15 Å	Equilíbrio lento e presença de assimetria	Determinação de distribuição de poros	M
Termoporosimetria	Abaixamento da temperatura de fusão do raio do poro	1500 Å a 15 Å	Interação líquido/polímero e presença de assimetria	A amostra não é submetida a secagem e	M
Permeação	Escoamento de fluido	Ampla	Só valores médios podem ser obtidos	Equipamentos simples e medidas rápidas	P
Ponto de Bolha	Tensão superficial		Só para poros com diâmetro > 1000 Å	Equipamentos simples e medidas rápidas	M
Permeação de líquido + Ponto de Bolha	Desobstrução do poro quando a pressão externa é maior que a tensão superficial	> 300 Å	Não é sensível para poros pequenos	Determina poro máximo e distribuição de poros	P/M
Perporometria	Combinação entre condensação capilar e permeação de gases	300 Å a 20 Å	Interação penetrante/polímero	Distribuição de Tamanho de poros	P/M
Rejeição parcial de líquidos	Relação entre retenção e tamanho de poros	Ampla	Relação peso molecular/geometria e deformação da macromolécula	Determina distribuição de tamanho de poros	P

P – Parâmetros relacionados com a permeabilidade da membrana

M – Parâmetros relacionados com a morfologia da membrana

FONTE: (Habert et. al., 2006).

## 4. METODOLOGIA

Para a síntese das amostras da alumina foram utilizados os reagentes: Nitrato de alumínio monohidratado -  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Synth) e a ;Uréia -  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (Vetec), ambos com pureza 98%.

Para o desenvolvimento deste trabalho os procedimentos experimentais serão descrito em duas etapas. A primeira etapa se refere à síntese, caracterização estrutural, morfológica das amostras de alumina obtida por reação de combustão usando três fontes de aquecimento externo, e a segunda etapa se refere à preparação dos suportes, das membranas e sua caracterização.

### 4.1. Etapa I - Obtenção e caracterização das amostras de alumina

#### 4.1.1. Obtenção da alumina

A solução contendo o nitrato de alumínio (agente oxidante) e a uréia (agente redutor) foi obtida a partir da valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando a teoria dos propelentes e explosivos propostos por JAIN et. al em 1981, de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível,  $\Phi_e = 1$ . De acordo com esta teoria, o carbono, hidrogênio e alumínio são considerados como elementos redutores com as seguintes valências de  $4^+$ ,  $1^+$  e  $3^+$ , respectivamente. O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência de  $2^-$  e a valência do nitrogênio é considerada zero. A valência da uréia é de  $6^+$ .

Todos os valores encontrados para as quantidades estequiométricas (em gramas) foram assim determinados.



- Nitrato de alumínio: 2 moles x 375,14 g/mol = 750,28 g;
- Massa de uréia: 5 moles x 60,06 g/mol = 300,3 g.

Em seguida a mistura redox (reagente-oxidante e reagente-redutor na estequiometria) foi transferida para o cadinho de sílica vítrea e submetida ao aquecimento em três condições diferentes: forno microondas modelo ME27S, marca Eletrolux adaptado com exaustor para a evasão dos gases, pré-programado na potência de saída de 450 W (50%) tempo de 5 minutos, forno resistivo tipo mufla a 500°C, e uma base cerâmica com resistência espiral exposta à atmosfera (temperatura máxima de 600°C). Em todas as reações de combustão, após o término da chama, os pós permaneceram na mufla por 5min/500°C, para eliminação de possível resíduo líquido que possa permanecer nas bordas do cadinho após a reação. De acordo com a forma de aquecimento utilizada, as amostras em forma de pó da alumina sintetizada foram designadas AMIU, AMU e AREU, conforme aquecimento em microondas, mufla e resistência espiral, respectivamente como mostra na Tabela 4.

**Tabela 4** – Apresenta os códigos designados para amostras dos pós de alumina sintetizados

<b>Códigos</b>	<b>Forma de aquecimento utilizada</b>
AMIU	Microondas
AMU	Forno resistivo mufla
AREU	Resistencia espiral

#### 4.1.2. Medição da temperatura e tempo de reação

Para a temperatura da reação de combustão foi realizada a medição por um pirômetro óptico infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I  $\pm 2^\circ\text{C}$ ). O tempo de combustão foi medido por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 e 5 segundos entre cada medição de forma on-line, usando uma média de quatro reações. O início da

medição da temperatura da reação foi realizado logo após os reagentes no cadinho tornarem-se líquido, e o final da medição da temperatura de reação, ocorreu após a chama de combustão ter cessado. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão.

Durante as reações foram utilizados os recursos de filmagem e fotografia digital como forma de capturar as imagens da chama da combustão observada para as diferentes formas de aquecimento utilizadas e poder a partir da cor e a intensidade da chama observada ter um indicativo do calor gerado durante a combustão.

#### **4.1. 3. Avaliação da cor da chama de combustão**

Durante as reações foram utilizados os recursos de filmagem e fotografia digital usando uma máquina modelo Samsung S860, como forma de capturar as imagens da chama da combustão observada para as diferentes formas de aquecimento utilizadas e poder a partir da cor e a intensidade da chama observada ter um indicativo do calor gerado durante a combustão. Pois é sabido que uma chama mais quente apresenta um aspecto brilhante e o calor torna-se cada vez mais forte à medida que a cor da chama muda: de uma cor vermelha para laranja, depois para amarelo e, por fim, para azul (SCHAKELFORD, 1996).

#### **4.1.4. Caracterizações das amostras de alumina**

##### **4.1.4.1. Difração de raios - X**

Os dados de difração de raios - X foram obtidos em um difratômetro marca SHIMADZU modelo 6000, com radiação monocromática de cobre pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Para identificação das fases foram utilizados às fichas padrões cristalográficos (JCPDF) do banco de dados fornecidos pelo programa da SHIMADZU. O tamanho dos cristalitos foi calculado a partir do alargamento dos

picos de reflexões basais usando a equação de Scherrer (KLUNG e ALEXANDER, 1962).

#### 4.1.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras de alumina resultante da reação de combustão foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram dispersas em acetona e desaglomeradas em ultrassom. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta - amostra, o qual foi recoberto com ouro para realização da análise. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG. Esse ensaio foi realizado no Laboratório da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e no CTGÁS- ER Centro de Tecnologias do Gás e Produtos Renováveis, UNPA. LABEMAT, Natal, RN.

#### 4.1.4.3. Análise textural

A determinação da área superficial das amostras de alumina foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial das amostras. A partir de isotermas de adsorção de gases é possível obter as características de suas texturas. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho de partículas por meio da equação (2) considerando as partículas como esferas (REED et al., 1995).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (2)$$

No apêndice I encontra-se detalhado o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), onde,  $D_{BET}$  é diâmetro médio equivalente (nm),  $S_{BET}$  é área superficial determinada pelo

método BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e  $\rho$  é densidade teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). A densidade teórica utilizada foi  $3,98 \text{ g}/\text{cm}^3$  obtida a partir da ficha JCPDF 52-0278 do pacote de dados do programa da SHIMADZU.

#### **4.1.4.4. Distribuição granulométrica**

Para a realização deste tipo de caracterização, 1 g da amostra de cada amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi desaglomerada em malha ABNT n°325 ( $45 \mu\text{m}$ ), dispersas em 25 mL de água destilada com ultra-som durante 10 minutos, e, em seguida, analisadas em um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD do Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### **4.1.4.5. Análise reológica da alumina**

Para preparação ou deposição das amostras de aluminas sobre os suportes tubulares foi necessário preparar barbotinas defloculadas, de forma a apresentar menor tendência a sedimentar e ao ser depositado por dip-coating sobre o suporte possa obter uma camada mais uniforme. Assim com o objetivo de descobrir o ponto de maior defloculação da barbotina (diminuição da viscosidade) preparada com a alumina obtida por reação de combustão obtida com a fonte de aquecimento forno mufla, foi realizado uma análise reológica com o defloculante Hexametáfosfato de Sódio.

Para se fazer a curva de defloculação, foi necessário o uso do viscosímetro rotativo modelo RV, marca Brookfield. A princípio fez-se a suspensão em becker de 200 mL com 160 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  (solvente) e 16% em massa de sólido que equivale a 12,8g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (soluto) totalizando 172,8g (alumina reação de combustão – AMU), e acrescentado 10 % de PVAL (álcool polivinílico) em peso em relação a massa de alumina, como ligante previamente preparado.

A solução foi agitada por 5 minutos, sem aquecimento, em placa cerâmica (agitador – aquecedor) FANEM modelo 258, acoplada abaixo do Brookfield e em seguida feita a primeira leitura sem o defloculante (hexametáfosfato de sódio),

com a velocidade de 100 rpm durante 1 minuto. As leituras seguintes foram feitas em intervalo de 5 minutos sempre adicionando o defloculante 0,01728g, previamente pesado. Repetiu-se esse procedimento por 15 vezes. Foram feitas duas leituras para melhor avaliação e se obter uma média. A Figura 6 ilustra o equipamento Brookfield e a placa cerâmica acoplada utilizada para as medições da viscosidade.



**Figura 6** - Equipamento Brookfield com a placa cerâmica acoplada para agitação.

## **4.2. Etapa II - Preparação e caracterização das membranas assimétricas**

### **4. 2.1. Obtenções dos suportes**

A metodologia para preparação dos suportes se encontra detalhada no apêndice II. De acordo com a metodologia proposta por Maia, 2006.

### **4.2.2. Deposição das barbotinas nos suportes de alumina**

As barbotinas foram preparadas individualmente com as amostras de alumina previamente obtidas por reação de combustão, AMIU, AMU e AREU. Para cada amostra foi utilizado 50 ml de água destilada, 4g de alumina sintetizada, 5,4g do ligante PVAL (álcool polivinílico), e 0,054g de defloculante hexametáfosfato de sódio.

Em seguida, em um Becker de 100 mL foi colocada metade da água destilada, o equivalente a 25 mL com o PVAL (5,4g) na placa cerâmica com agitação magnética e aquecimento por 30 minutos, e posteriormente acrescentada à alumina (AMU). Após os 30 minutos de agitação, acrescentou o defloculante (hexametáfosfato de sódio), e o restante da água destilada, agitando por mais 30 minutos até obter uma mistura homogênea de aparência leitosa, como mostrada na Figura 7.



**Figura 7** - Barbotina pronta da amostra (AMU).

A fim de se avaliar a espessura da camada interna de alumina (filmes) depositada no interior do suporte tubular, depositaram-se as barbotinas por dip-coating utilizando o seguinte procedimento. As barbotinas preparadas com as três amostras de alumina individualmente (AMIU, AMU e AREU) foram depositadas no interior de tubos na posição vertical, de forma, a preencher cada tubo completamente, e fixando a parte inferior e superior, dos mesmos, manualmente, de forma a não permitir escoamento das barbotinas. Em seguida, o tubo foi girado

sequencialmente 180° por 1 minuto, sendo em seguida esvaziado o tubo por 1 minuto. Este procedimento foi repetido por 10 vezes, ou seja, num total de 10 deposições. Posteriormente, o suporte com as camadas depositadas (suporte + filme) foi seco por 24 horas a 100°C em estufa de esterilização e secagem e em seguida submetidas à sinterização.

#### **4.2.3. Sinterização das membranas**

As membranas foram sinterizadas em forno convencional resistivo MAITEC (fornos INTI) em temperaturas de 1200°C e 1400°C, com taxa de aquecimento de 5°C/minutos. A sinterização foi realizada em duas etapas, um primeiro intervalo da temperatura ambiente de 24°C até 600°C/1h, e o segundo intervalo de 600°C até a temperatura máxima de 1200°C e 1400°C/2 horas e 30 minutos.

#### **4.2.4. Caracterização das membranas cerâmicas**

As membranas cerâmicas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de separação de membranas em escala de laboratório.

##### **4.2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para este ensaio, tubos de 8 cm das membranas foram cortadas na forma da secção transversal de maneira a possibilitar a análise da secção longitudinal e transversal da camada de membrana depositada. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, Jeol LV 5600, operando-se em 15 Kv . Os ensaios foram realizados no CTGÁS- ER Centro de Tecnologias do Gás e Produtos Renováveis, UNPA. LABEMAT, Natal, RN.

#### 4.2.4.2. Teste de bancada para medidas de fluxo com água destilada

As membranas obtidas foram analisadas em escala de laboratório para avaliar o fluxo e sua permeabilidade.

Este ensaio foi feito por meio de fluxo com escoamento tangencial utilizando água destilada. O sistema foi montado no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) localizado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Metodologia do ensaio foi usada segundo (SILVA, 2009), foram coletadas amostras de membranas cerâmicas assimétricas com filme depositado na parte interna dos tubos com as barbotinas das amostras AMIU, AMU e AREU, sendo duas de cada temperatura de sinterização, 1200°C e 1400°C, cada patamar por um tempo de 2 horas e 30 minutos.

O sistema (ver Figura 8) consiste de uma bancada contendo os seguintes componentes:

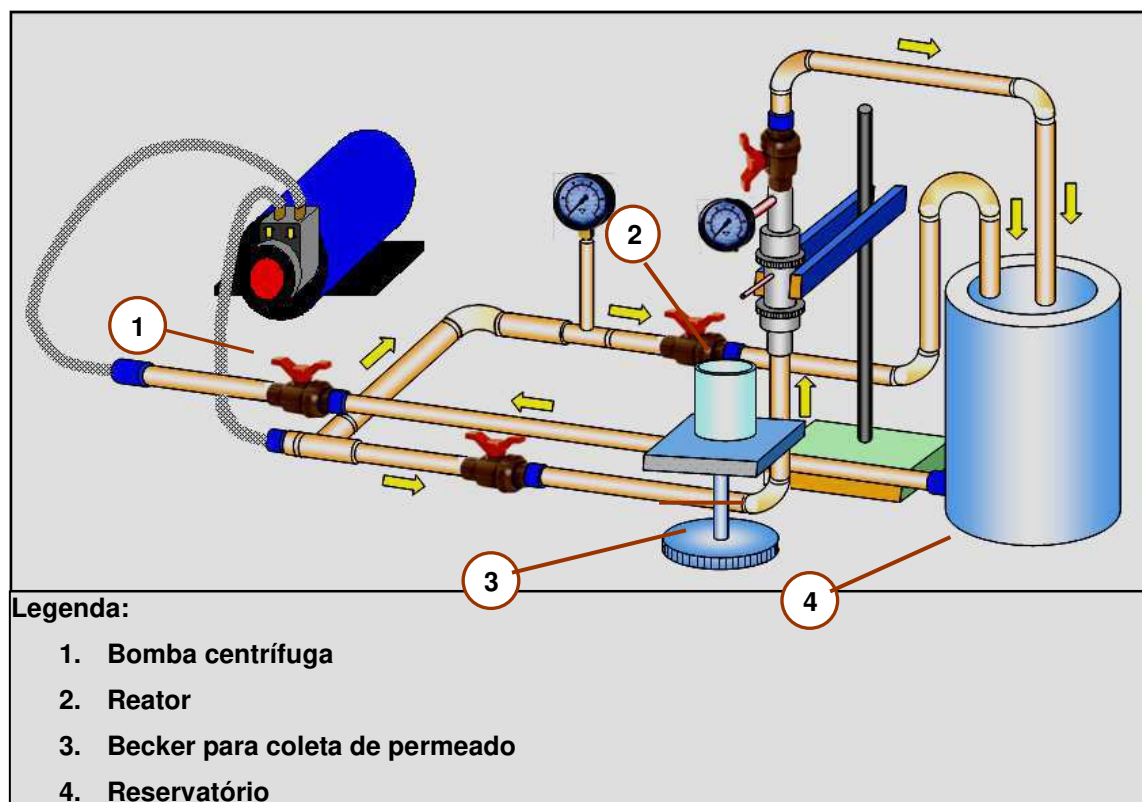
- Reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros;
- bomba centrífuga, marca Procon, série 5, 1725 rpm, pressão máxima de 250 psi (17 bar), com vazão ajustada em 300 l/h, acionada por motor elétrico monofásico com potência de 1/2 CV,
- um reator de aço inoxidável, com vedações de anéis “o’ring”, para colocação da membrana cerâmica em seu interior;
- dois manômetros, com escalas de 0 a 14 Bar, para medir a pressão do fluxo de água no sistema;
- um becker de 100 mL para coletar a água permeada pela membrana cerâmica;
- uma balança digital, marca Gehaka, modelo BG.1000, com precisão de 0,01 g, para pesar a água permeada pela membrana;
- um cronômetro digital para medir o intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado pela membrana e o tempo decorrido entre as coletas;

A metodologia para funcionamento do sistema e coleta da água permeada pela membrana foi a seguinte:



1. Encheu-se o reservatório com água destilada foi colocada uma amostra de membrana dentro do reator para ajustes no sistema;
2. acionou-se a bomba centrífuga;
3. aguardou-se tempo necessário até o surgimento da água permeada pela membrana;
4. através do controle da abertura das três válvulas de esfera instaladas no sistema, foi ajustada a pressão atmosférica e a vazão em 300 l/h. A água permeada foi coletada utilizando o becker de 100 mL durante o período de 60 seg;
5. decorridos 60 seg, o becker de 100 mL (com a água permeada) foi recolhido e, em seu lugar, foi colocado um becker de 150 mL. O becker de 100 mL foi levado até a balança digital, onde foi pesado;
6. o valor do peso do conjunto becker/água permeada foi anotado numa planilha, assim como, o tempo da coleta;
7. a água permeada foi devolvida ao reservatório do sistema e o becker de 100 mL foi submetido a secagem;
8. a coleta de nova água permeada pela membrana aconteceu exatamente no tempo de 4 min, permanecendo até os 5 min. Para isto, o becker de 100 mL foi colocado no lugar do becker de 150 mL para uma nova coleta;
9. este procedimento de coleta de água permeada foi mantido obedecendo aos mesmos intervalos de tempo, ou seja, entre 8 e 9 min, 12 e 13 min, e assim sucessivamente, até que o peso das coletas do conjunto becker/água permeada se mantivessem praticamente constante, demonstrando que, a partir deste momento, o fluxo permaneceu praticamente estabilizado.

A Figura 8 mostra uma representação esquemática do sistema de fluxo com escoamento tangencial utilizado para medir a quantidade de água permeada pela membrana cerâmica.



**Figura 8** - Representação esquemática do funcionamento do sistema de fluxo com escoamento tangencial.

FONTE: Silva, 2009.

Para o ensaio de medida de fluxo, foi feita uma impermeabilização nas duas extremidades das membranas cerâmicas utilizando um adesivo epóxi 24/h. Este procedimento é importante, pois evita a penetração da água pela secção transversal da membrana, o que alteraria o resultado da análise.

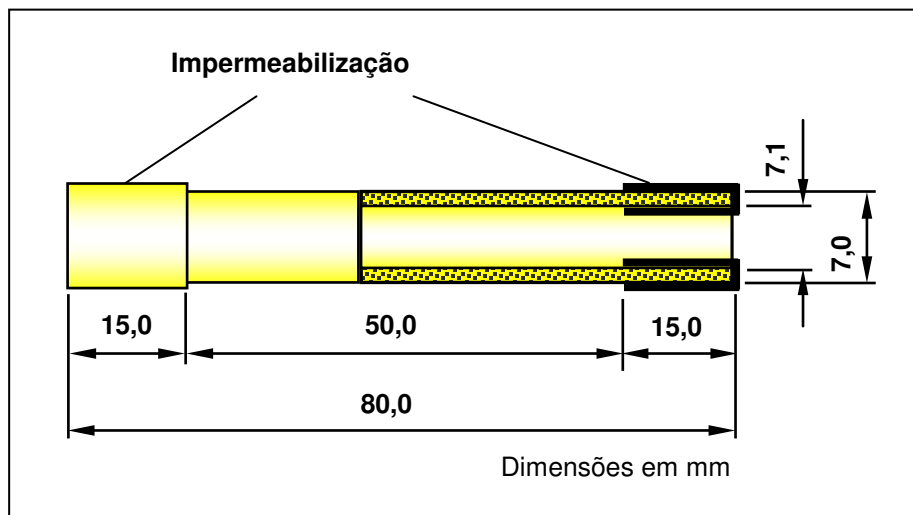
Para determinação do fluxo permeado em função do tempo foi considerada a área interna da membrana, sendo descontada a parte impermeabilizada, conforme desenho da Figura 9. O cálculo da área útil das membranas ( $A$ ) foi feito conforme equação abaixo:

$$A = \pi \times d \times l \quad (3)$$

Onde:

$d$  – diâmetro interno da membrana (m).

$l$  – comprimento útil da membrana:  $l = 50$  mm ou 0,05 m (Figura 9).



**Figura 9-** Impermeabilização nas duas extremidades das membranas cerâmicas.

FONTE: Silva, 2009.

Para o cálculo do fluxo permeado através das membranas ( $J_0$ ) foi utilizada a seguinte equação:

$$J_0 = \frac{m_{\text{água}}}{t_c \times A} \quad (4)$$

Onde:

$m_{\text{água}}$  – quantidade da água permeada durante o intervalo de tempo  $t_c$  (em kg);

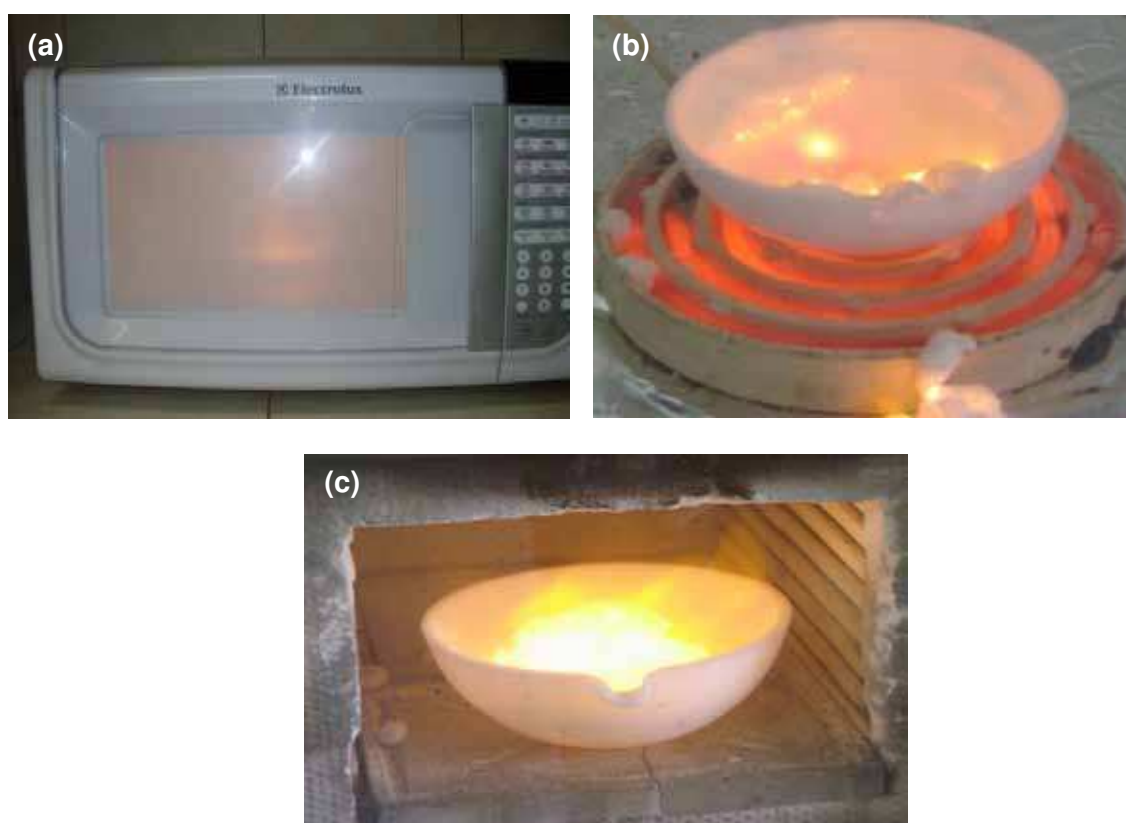
$t_c$  – intervalo de tempo da coleta de água permeada pela membrana (em h);

$A$  – área útil da membrana.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Etapa I - Obtenção e caracterização das amostras de alumina

A Figura 10 apresenta as imagens das cores da chama da combustão capturadas digitalmente durante as reações realizadas para as diferentes formas de aquecimento utilizadas para a obtenção das amostras de alumina

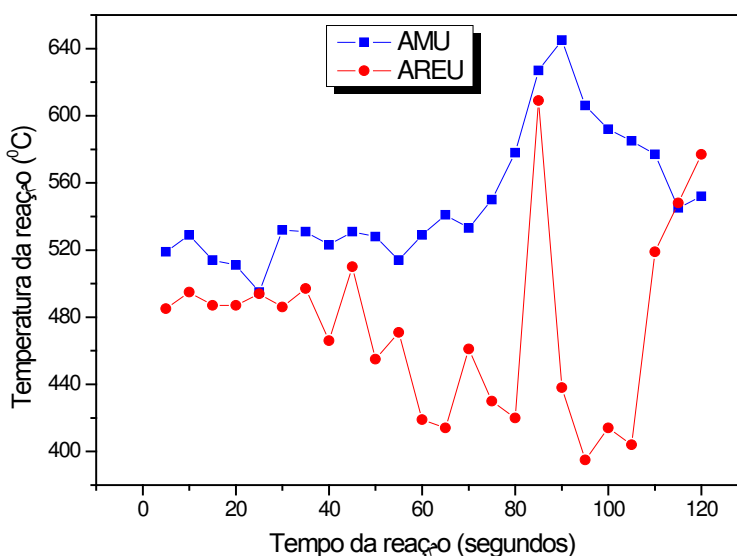


**Figura 10-** Imagens das cores da chama de combustão capturadas digitalmente durante as reações; (a) amostra AMIU, (b) amostra AMU e (c) amostra AREU.

De acordo com a Figura 10 pode-se observar que, para a reação realizada no forno mufla foi observada uma chama forte de coloração amarela brilhante, a qual queima intensamente de forma rápida em todo o cadinho. A amostra obtida pela reação realizada na base cerâmica com resistência espiral

apresentou uma combustão com chama de pouca intensidade, de aspecto brilhante em regiões localizadas nas laterais do cadinho com coloração amarela, porém, nas regiões próximas ao centro do cadinho a chama apresentou-se fraca e com coloração vermelha. No caso da reação realizada no forno microondas, verificou-se um comportamento mais parecido com a reação realizada no forno mufla, ou seja, chama amarela e intensa, com queima rápida e explosiva e pouco volume de gás, o que permitiu observar visualmente a combustão no visor do forno microondas. Assim, de acordo com as observações visuais, temos um forte indicativo que a forma de aquecimento usando o forno mufla e forno microondas deva gerar chama mais quente que a forma de aquecimento na resistência espiral.

A Figura 11 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo de reação para as amostras AMU e AREU obtidas por reação de combustão. Observa-se, que o comportamento da reação muda com a alteração no tipo de aquecimento externo. Para a amostra obtida usando o forno mufla como forma de aquecimento (AMU) observou-se que a temperatura até 60 segundos se mantém com pouca oscilação, seguindo de um leve aumento, e a partir dos 80 segundos ocorre um aumento brusco da temperatura até atingir a temperatura máxima ( $645^{\circ}\text{C}$ ) em torno dos 90 segundos de reação, seguindo por uma queda brusca na temperatura até os 120 segundos de reação. Para a amostra obtida pelo aquecimento na resistência espiral verifica-se inicialmente que a temperatura se mantém com poucas oscilações até 35 segundos de reação, a partir deste ponto observa-se uma queda brusca da temperatura até os 80 segundos de reação, seguido por um aumento instantâneo e atingindo a máxima temperatura em torno dos 85 segundos. Em seguida, observa-se uma queda também brusca da temperatura até os 105 segundos de reação, a partir de então se observa outro aumento na temperatura até os 120 segundos de reação atingido a temperatura máxima de  $609^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 11** – Temperatura em função do tempo de reação para as amostras AMU e AREU obtidos por reação de combustão.

A Tabela 5 apresenta as características da síntese com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão para as amostras de alumina sintetizadas.

**Tabela 5** - Características da síntese de reação por combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.

Códigos	Cor da Chama	Tempo de Chama (segundos)	Temperatura da chama (°C)
AMIU	Amarela	n d*	n d*
AMU	Amarela	35	645
AREU	Amarela	30	609

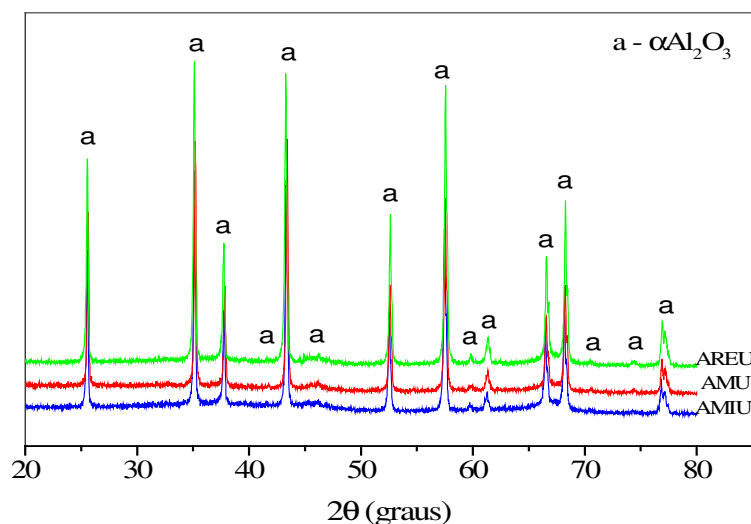
\*Não identificado (n.d.).

Comparando o comportamento da temperatura de reação resultante para as fontes de aquecimento mufla e resistência espiral verifica-se que apesar do comportamento divergente, ambas as condições resultaram em temperatura de

combustão máxima próximas, ou seja, observa-se uma diferença de apenas 36 °C de temperatura. Isto pode ser explicado, pelos mecanismos de calor atuante durante as reações. Em ambas as formas de aquecimento, temos presente os mecanismos de transporte de calor por convecção e condução. Porém, o aquecimento na resistência espiral a mistura dos reagentes dentro do cadinho está exposta a atmosfera e isso conduz a uma perda muito elevada no transporte de calor por convecção. Desta forma, o processo por transferência de calor por condução é predominante. Por outro lado, o aquecimento no forno mufla a mistura não está totalmente exposta à atmosfera, embora durante a combustão a porta do forno esteja aberta para melhor liberação dos gases, e isso, conduza a uma perda de calor por convecção também. Porém, neste caso, esta perda por convecção é bem inferior, do que o que acontece na resistência espiral, e, assim o transporte de transferência de calor na reação ocorrida na mufla como sendo por condução e convecção predominantes.

Durante a síntese realizada no forno microondas não foi possível verificar experimentalmente para cada reação a temperatura da chama de combustão, devido à placa de Faraday protetora do forno microondas, não possibilitar a transposição do infravermelho do pirômetro, equipamento utilizado para verificar temperaturas, atingisse a chama. Porém conceitualmente a transferência de calor nesta forma de aquecimento se dá por convecção e radiação.

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios X para amostras AMIU, AMU e AREU obtidos por reação de combustão. Pode-se observar que para as três formas de aquecimento avaliadas, ocorreu a formação apenas da fase cristalina da alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) - coríndon - de estrutura romboédrica (ficha padrão JCPDF 89-3072). Observou-se também que as linhas do espectro apresentaram uma boa largura basal, o que é um bom indicativo da natureza nanométrica das partículas.



**Figura 12** - Difractogramas de raios X para as amostras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtidas por reação de combustão.

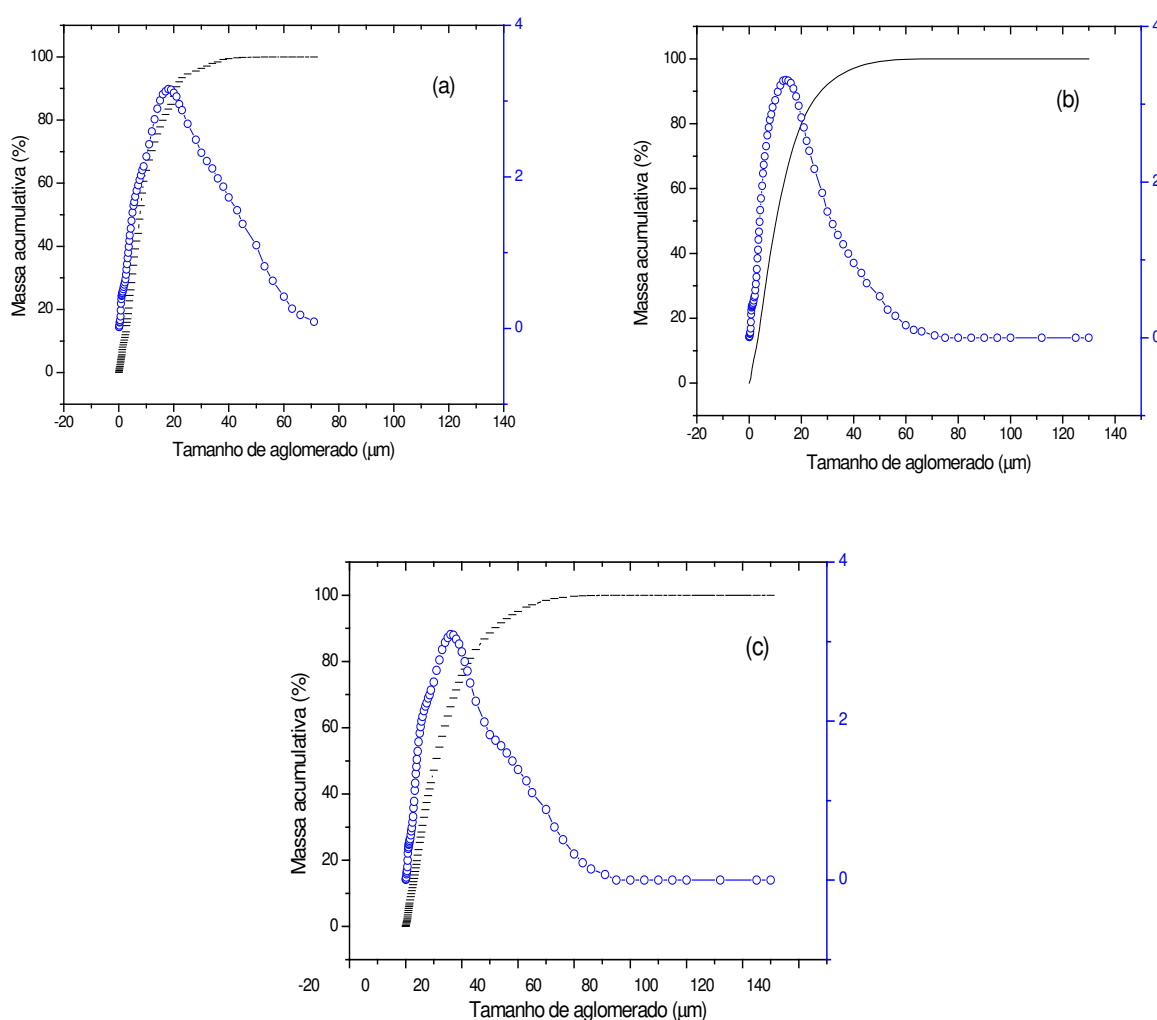
A Figura 13 apresenta a distribuição do tamanho de aglomerados em função da massa acumulativa para as amostras AMIU, AMU e AREU preparadas por reação de combustão sob diferentes condições de aquecimento. Pode-se observar que as amostras AMIU e AREU apresentaram uma distribuição mais larga no tamanho de aglomerados quando comparadas as amostras AMU. A amostra AMU foi a que apresentou uma distribuição mais estreita e uniforme no tamanho dos aglomerados.

O tamanho mediano do diâmetro de aglomerados (D50%) de massa cumulativa foi de 10, 13 e 11  $\mu\text{m}$  AMIU, AMU e AREU respectivamente (Tabela 6). Segundo Lange (1989) aglomerado com tamanho maiores que 5  $\mu\text{m}$  até 10  $\mu\text{m}$  são caracterizados como duros (hard) de difícil desaglomeração. Acima de 10  $\mu\text{m}$  são considerados agregados. Porém, no processo de combustão o tipo de aglomerado não é definido apenas pelo seu tamanho, mais sim, principalmente por sua constituição. Aglomerados formados por partículas sem pré-sinterização (partículas ligadas por forças fracas) e com alta porosidade interpartícula são considerados moles (soft); aglomerado constituído por partículas com e sem pré-



sinterização (forças fracas e fortes interpartícula), com baixa porosidade interpartícula são definidos ou caracterizados como duros (hard) e quando só existem partículas pré-sinterizadas (forças fortes interpartícula) e sem porosidade intergranular são caracterizados como agregados (COSTA 2002b).

Neste trabalho os aglomerados encontrados tiveram tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$ , e eles foram desaglomerados facilmente, constatando que são formados por partículas com e sem pré-sinterização, logo pode ser considerados como aglomerados duros.



**Figura 13** - Distribuição do tamanho de aglomerados em função da massa acumulativa das amostras de alumina obtidos por reação de combustão. (a) AMIU, (b) AMU e (c) AREU.

A Tabela 6 apresenta os valores de tamanho de cristalito, tamanho de aglomerados, área superficial e tamanho de partícula calculado a partir dos dados de área superficial determinado a partir dos resultados de difração de raios X, distribuição granulométrica e adsorção de nitrogênio, respectivamente, para as amostras AMIU, AMU e AREU obtidas por reação de combustão. Pode-se observar que a forma de aquecimento influenciou levemente com relação ao tamanho de cristalito e tamanho mediano dos aglomerados das amostras de alumina. Porém, observa-se que com relação à área superficial os resultados são diferenciados. A amostra AMU apresentou área de superfície em torno de 24,24% e 19,5% inferior a amostra AMIU e AREU, respectivamente, ou seja, a área superficial da amostra AMU é quatro vezes menor que a área superficial da amostra AMIU e cinco vezes menor que a área superficial da amostra AREU.

Comparando os valores obtidos para as amostras AMIU e AREU verifica-se uma diferença apenas de 4,74%. Esta pequena diferença nos valores de área de superfície nestas duas amostras, possivelmente pode ser atribuída à porosidade entre os aglomerados resultante da liberação de gases durante a síntese, o que ocasiona perda de calor (dissipação de energia) para as vizinhanças, contribuindo nesse caso para uma temperatura de combustão menor. Porém, para a síntese realizada na mufla, provavelmente a liberação de gases é menor, o que dissipa menos energia para as vizinhanças, conduzindo a maior temperatura de combustão, e todo calor é consumido para formação da fase e crescimento das partículas, o que leva a pré-sinterização destas e reduz a porosidade interaglomerados e interpartícula.

**Tabela 6** – Valores de tamanhos de cristalito, tamanho de aglomerados, área superficial e tamanho de partículas calculado a partir dos dados de área superficial preparadas por reação de combustão.

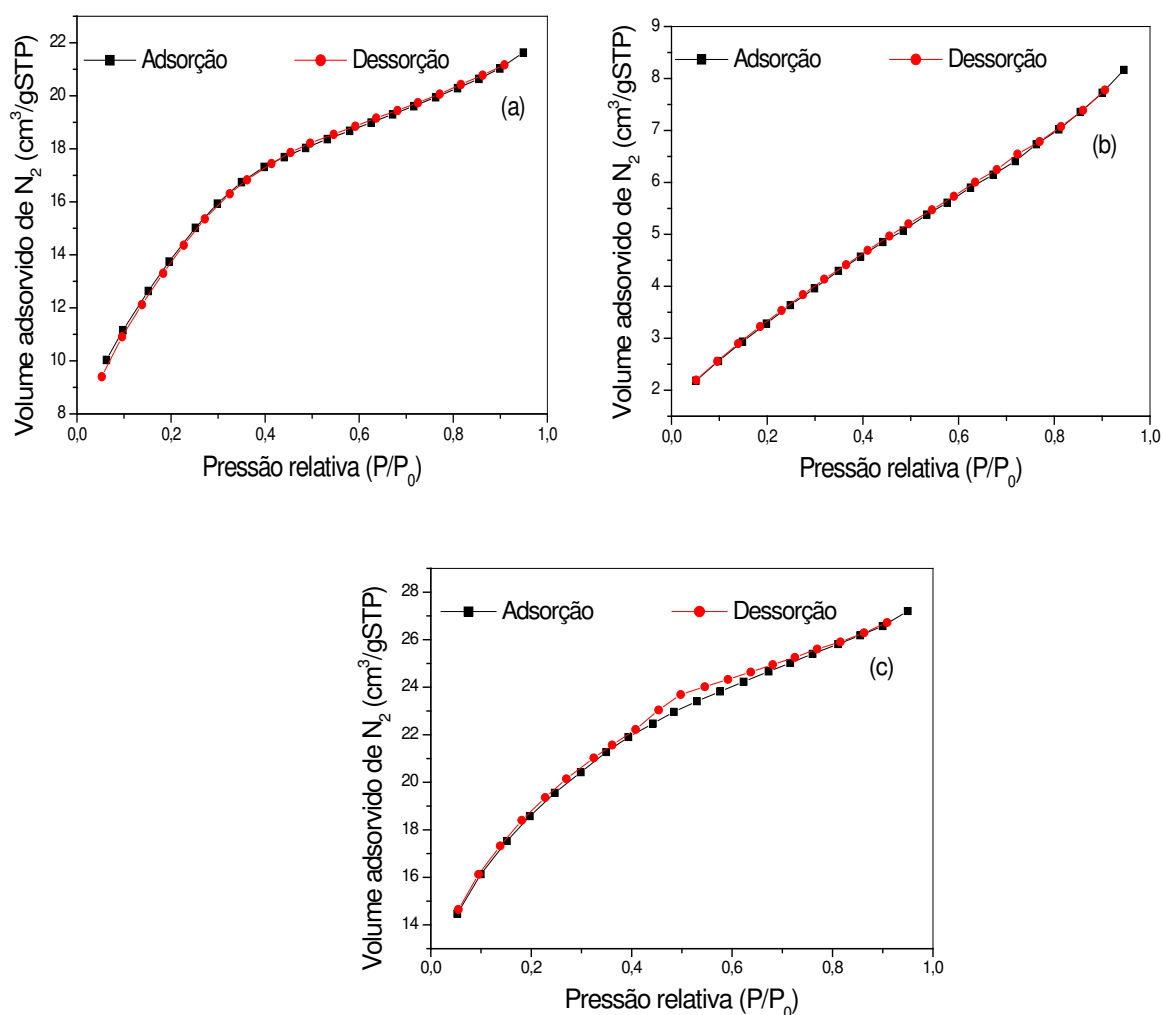
<b>Composição</b>	<b>AMIU</b>	<b>AMU</b>	<b>AREU</b>
Tamanho de Cristalito (nm)*	64	63	57
Tamanho médio de Aglomerados 50% [ $\mu\text{m}$ ]	10	13	11
Área Superficial (BET) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	33	8	41
Tamanho de Partículas ( $D_{\text{BET}}$ )** [nm]	45	188	36

\* Calculado pela equação de Sherrer (KUNGLER & ALEXANDER, 1962);

\*\*Calculado pela área superficial específica (BET);

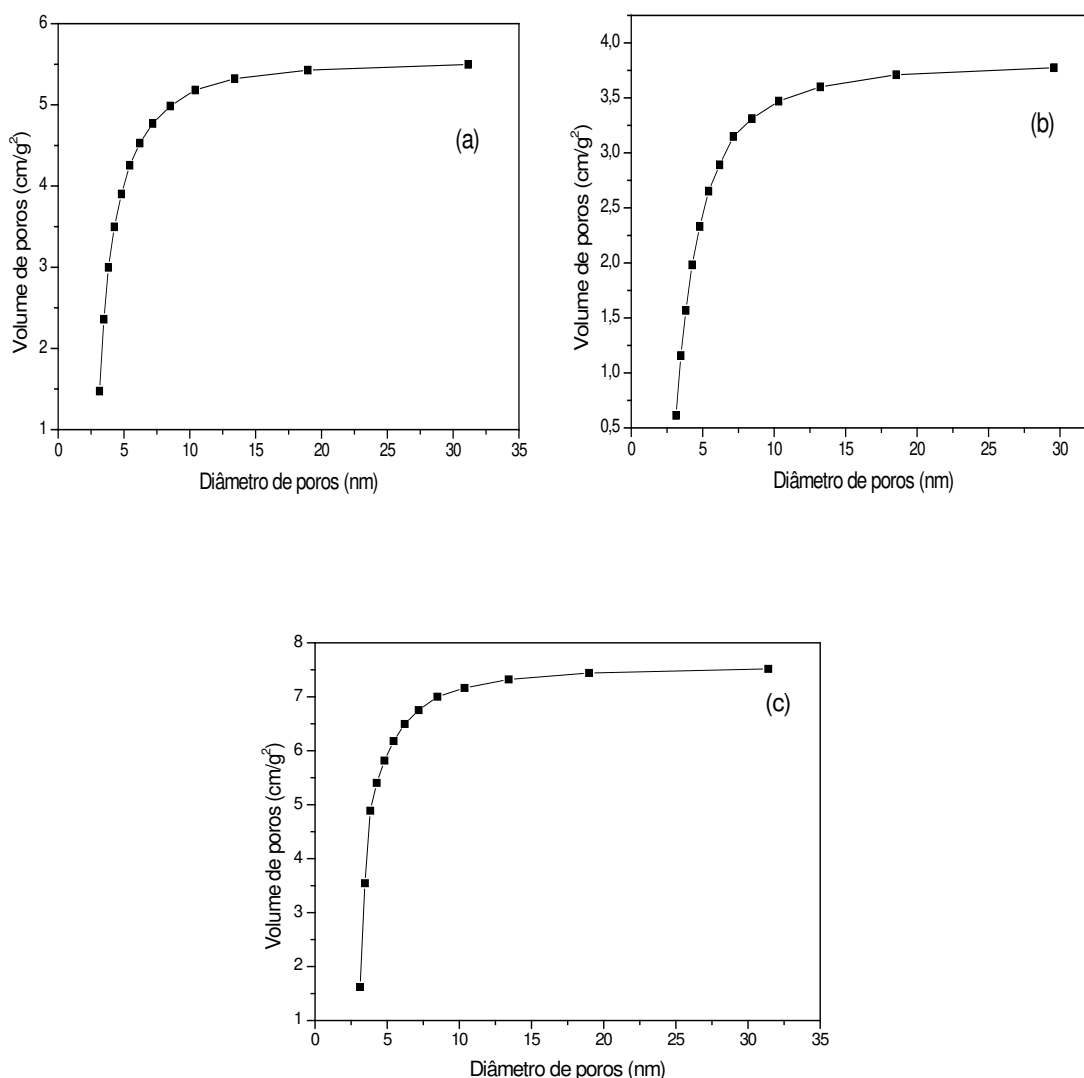
Densidade teórica = 3,98 g/cm.

A Figura 14 ilustra os resultados da caracterização textural por meio das isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para as amostras de alumina AMIU, AMU e AREU sintetizadas nas três condições de aquecimento. Analisando os perfis das isotermas, verifica-se que as amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AMIU, AMU e AREU mostram perfis do tipo IV, com “loop” de histerese do tipo H3, segundo a classificação IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (GREGG & SING, 1982). No apêndice 1 se encontra descrito à classificação da IUPAC. Este perfil de isoterma caracteriza materiais mesoporo (dimensão de poros entre 2-50 nm) e esse tipo de histerese indica a presença de poros em forma de cunhas, cones e/ou placas paralelas. Pode-se observar que as isotermas das amostras AMIU e AMU apresentam área de histerese muito estreita, o que indica uma tendência ao perfil tipo II, que caracteriza materiais com macroporos ou não porosos.



**Figura 14** - Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de alumina sintetizada nas três condições de aquecimento, (a)AMIU, (b) AMU e (c) AREU.

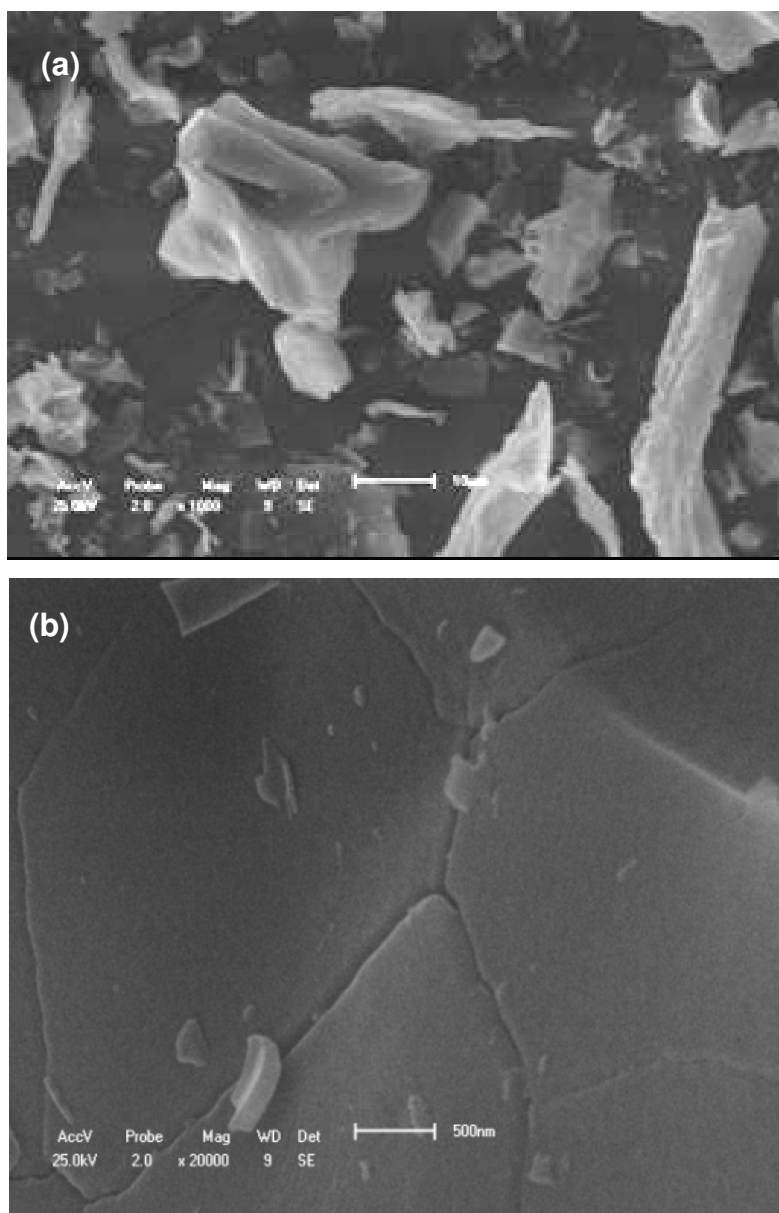
A Figura 15 apresenta a distribuição do volume dos poros em função do diâmetro de poros. Pode-se observar que todas as amostras analisadas apresentaram distribuição na faixa de (2 – 30 nm) o que de acordo com a classificação IUPAC, indica materiais mesoporos.



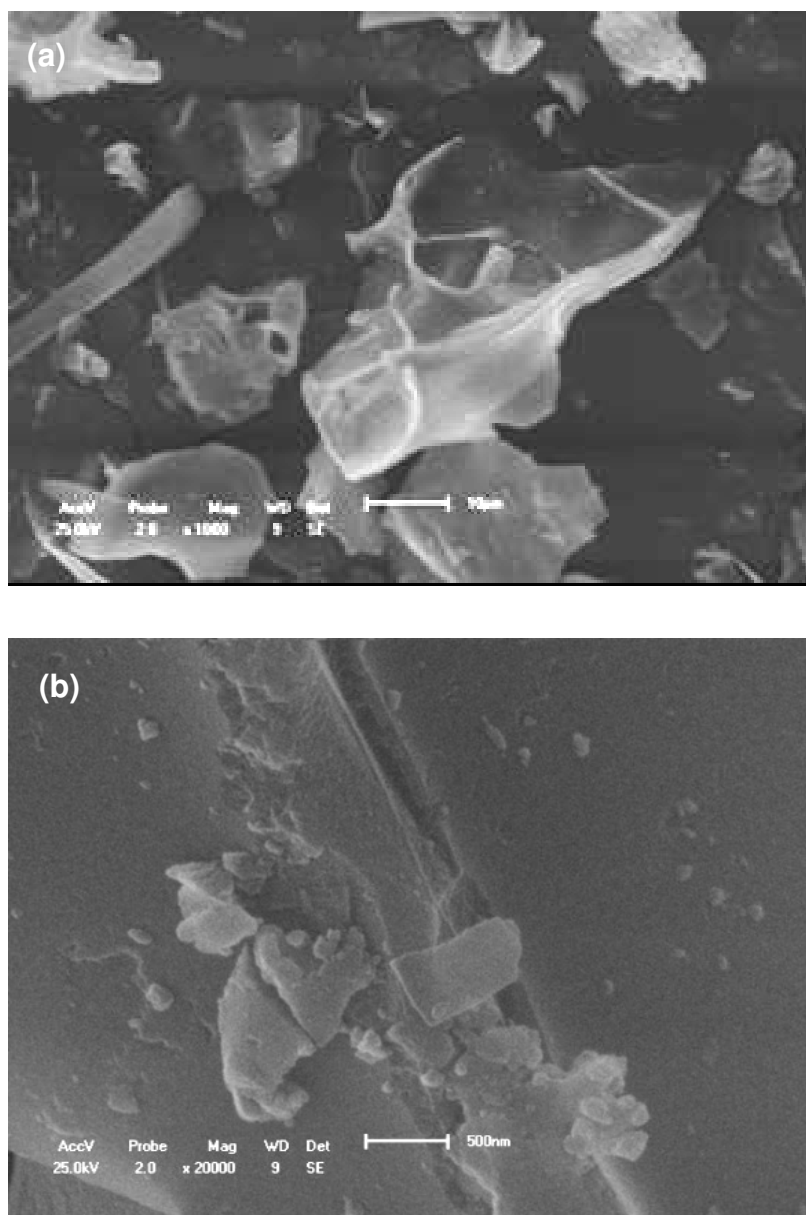
**Figura 15** - Distribuição dos diâmetros de poros para amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por reação de combustão, (a) AMIU, (b) AMU e (c) AREU.

A Figura 16, 17 e 18 apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura para as amostras AMIU, AMU e AREU respectivamente. Pode-se observar nas micrografias com aumento de 1000 vezes que para as três condições aquecimento avaliada as amostras de alumina apresentaram o mesmo aspecto morfológico, ou seja, aglomerados irregulares na forma de placas finas e de diferentes tamanhos. Este tipo de aglomerados é característicos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e foi observado também por Freitas et al.(2006) quando avaliaram diferentes tipos de recipiente e na quantidade de combustível utilizado na síntese de combustão.

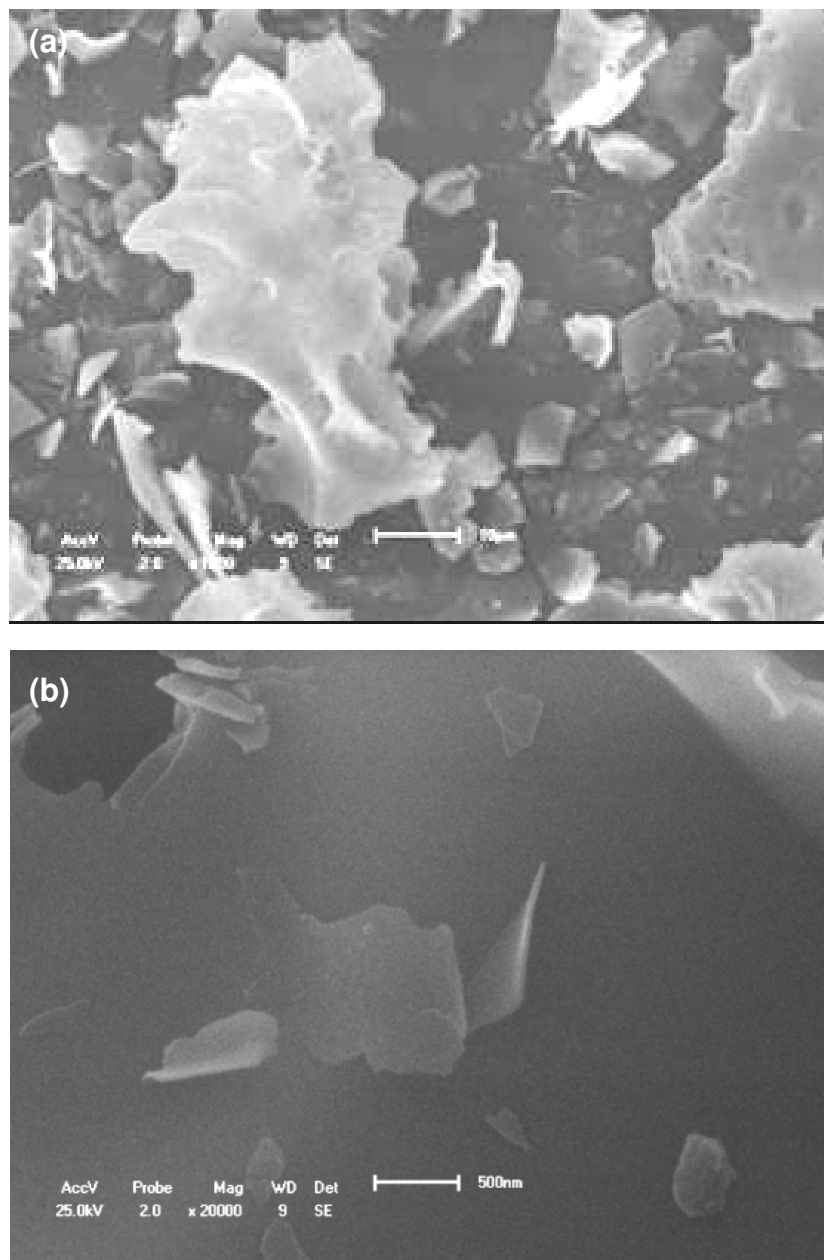
Pode-se observar nas micrografias com aumento de 20000 vezes que os aglomerados são formados por partículas pré-sinterizadas sem porosidade interpartícula.



**Figura 16** - Micrografias obtidas por MEV da amostra de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) preparados por reação de combustão usando o forno microondas (AMIU); (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 20000 vezes.



**Figura 17** - Micrografias obtidas por MEV da amostra de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) preparados por reação de combustão usando o forno mufla (AMU); (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 20000 vezes.

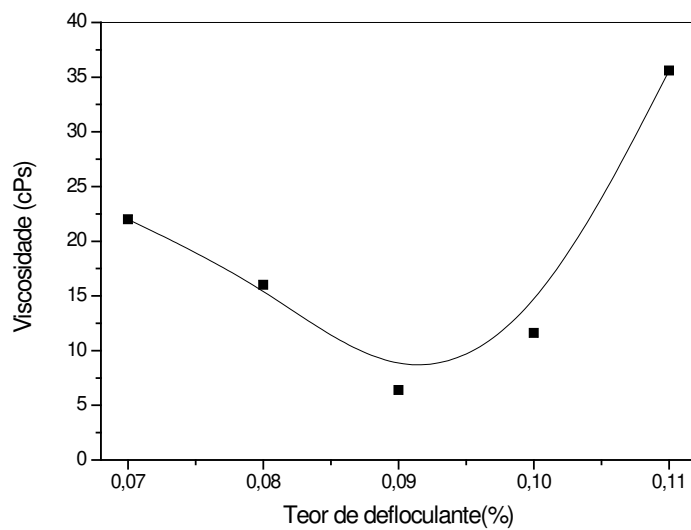


**Figura 18** - Micrografias obtidas por MEV da amostra de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) preparados por reação de combustão usando a resistência espiral (AREU); (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 20000 vezes.

A Figura 19 apresenta a curva de defloculação para a amostra AMU. Verifica-se, que a curva apresenta formato do tipo U, onde a viscosidade mínima foi obtida com o defloculante hexametáfosfato de sódio foi de aproximadamente 0,09%. Este valor é aproximado ao valor teórico reportado por BURGGRAAF



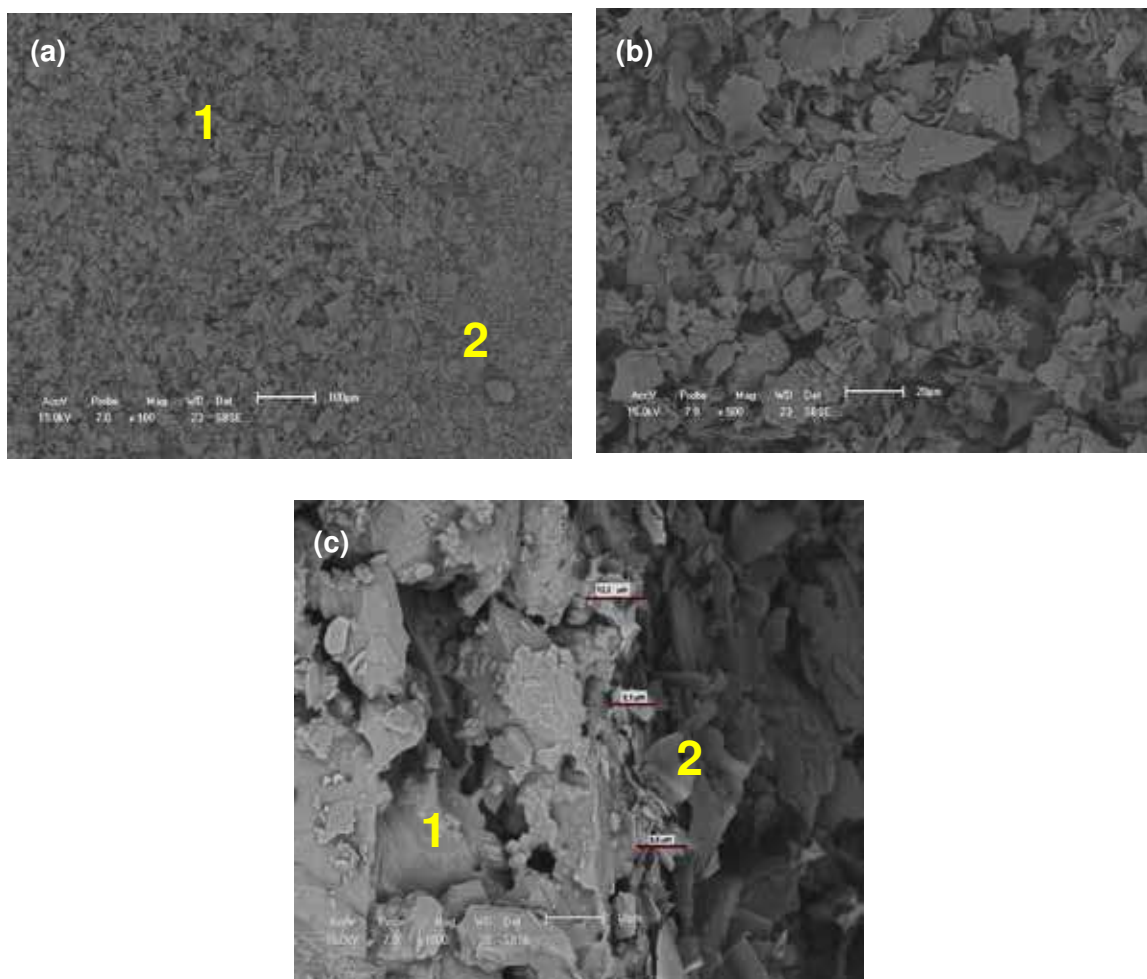
(1996) que corresponde a 0,1% para o defloculante Polimetacrilato (Darvan C). Este valor foi usado para a defloculação das barbotinas (AMIU, AMU e AREU) para a deposição por dip-coating.



**Figura 19** - Curva da viscosidade em função do teor de defloculante para amostra AMU.

## 5.2. Etapa II - Preparação e caracterização das membranas assimétricas

As Figuras 20(a) e 20(b) e 20(c) apresentam os resultados de MEV da amostra AMIU, sinterizada a 1200°C com aumentos de 100, 500 e 1000 vezes, respectivamente.

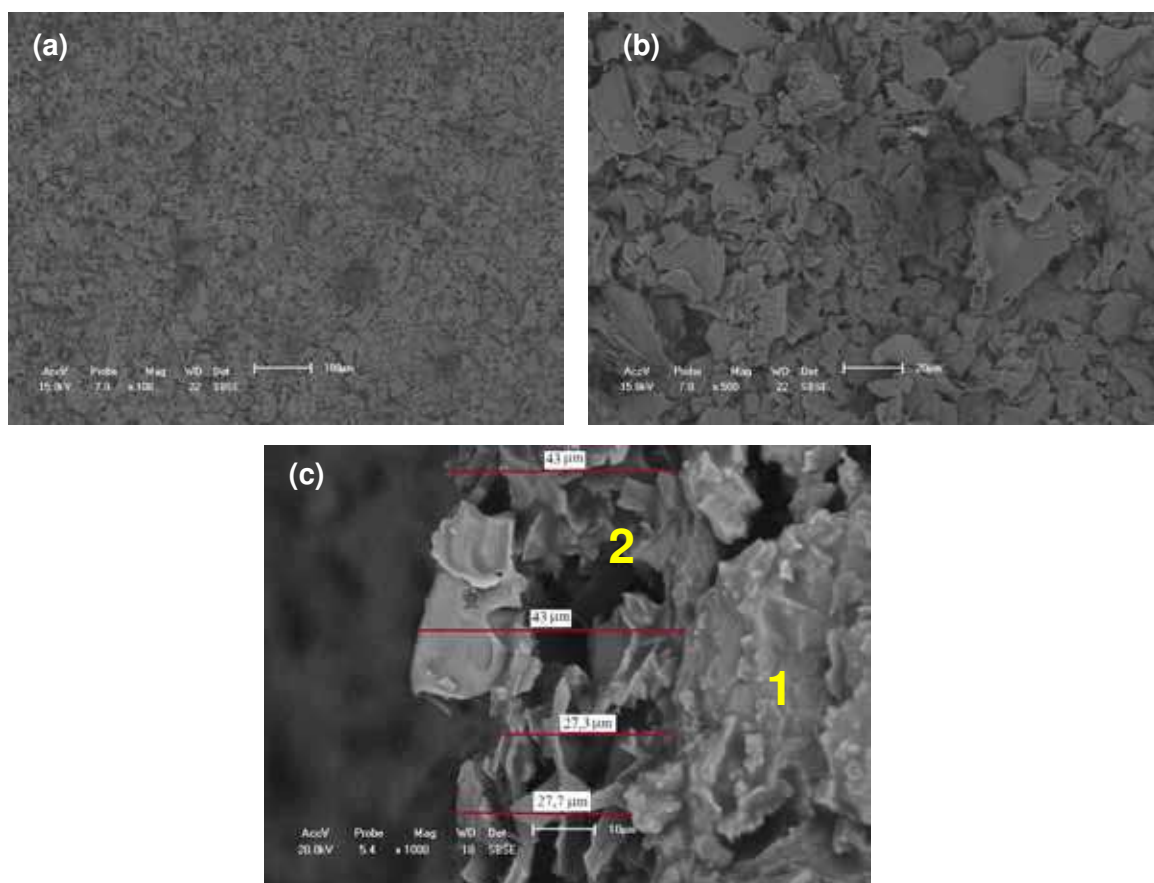


**Figura 20** - Apresenta o MEV da amostra AMIU sinterizada a 1200°C; (a) aumento de 100 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 1000 vezes na secção transversal.

Na Figura 20(a) tem uma visão geral da secção longitudinal da camada de alumina depositada, mostrando duas regiões distintas na camada coberta, ou seja, não apresenta fissuras e nem superfície do suporte descoberta. Na Figura 20 (b) pode-se observar a superfície em aumento de 500 vezes, onde se verificam

a formação de grãos bem definidos em forma de placas distribuídas homogeneamente, características da morfologia da alumina sintetizada por reação de combustão. Na Figura 20 (c), observa-se uma análise da microestrutura transversalmente. Podem-se observar duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, onde verifica-se grão grandes, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 2, onde observa-se uma discreta camada depositada com grãos de forma de placas e tamanho bem inferior ao do suporte. Esta leve camada apresenta uma espessura de aproximadamente  $9,9 \mu\text{m}$  (média de três medidas).

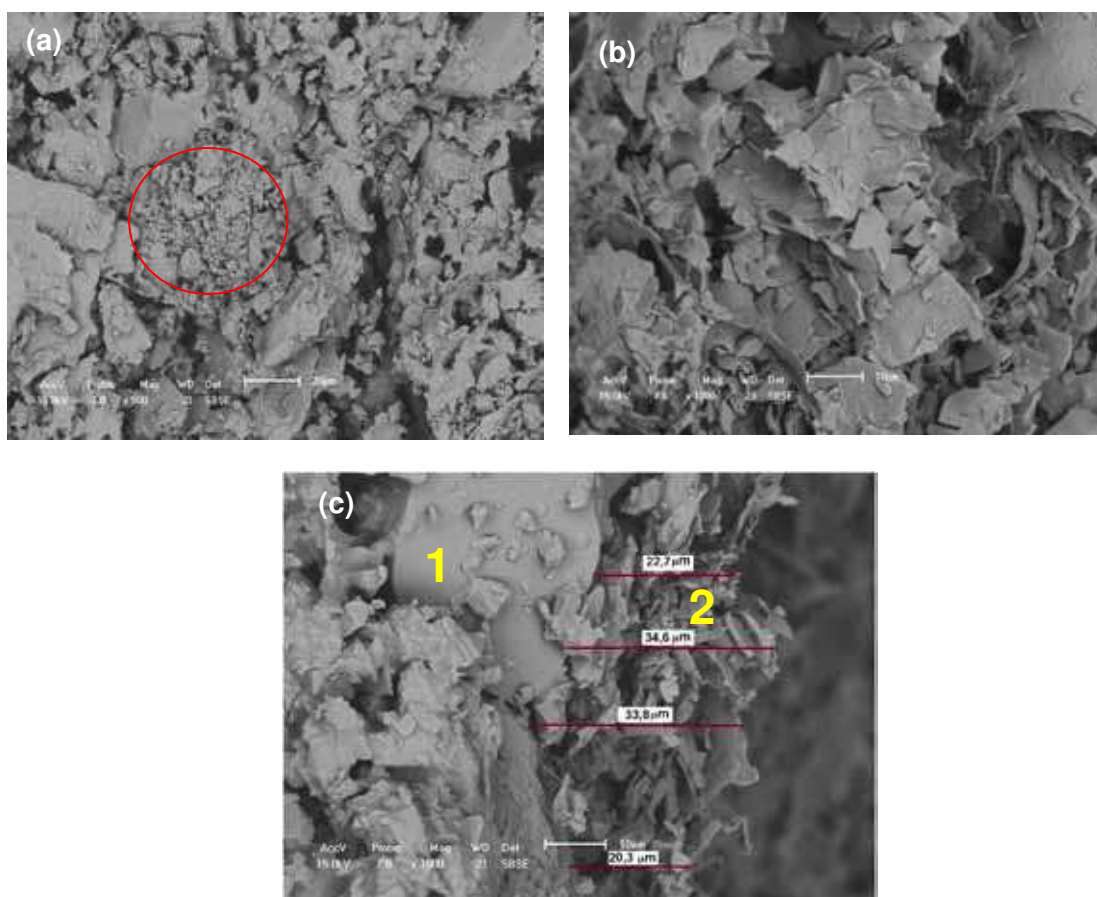
A Figura 21(a), 21(b) e 21(c) apresentam os resultados de MEV da amostra AMU sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$  da secção longitudinal e transversal, com aumentos de 100, 500 e 1000 vezes, respectivamente.



**Figuras 21-** Apresentam o MEV da amostra AMU sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$ ; (a) aumento de 100 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 1000 vezes na secção transversal.

Por meio da Figura 21(a), observa-se a uma secção longitudinal da camada de alumina depositada, com uma distribuição heterogênea da camada coberta, ou seja, não apresenta fissuras e nem superfície do suporte descoberta. Na Figura 21(b) pode-se observar a superfície em aumento de 500 vezes, onde se verificam a formação de grãos bem definidos em forma de placas distribuídas homogeneamente, características da morfologia da alumina sintetizada por reação de combustão. Na Figura 21(c) observa-se uma análise da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, onde verifica-se grãos grandes, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 2, onde observa-se a camada depositada com grãos de forma de placas e tamanho bem inferior ao do suporte. Esta camada apresenta uma espessura de aproximadamente 35,25  $\mu\text{m}$  (média de quatro medidas).

A Figura 22(a), 22(b) e 22(c) apresentam os resultados de MEV da amostra AREU sinterizada a 1200°C da secção longitudinal e transversal, com aumentos de 500 e 1000 vezes, respectivamente.

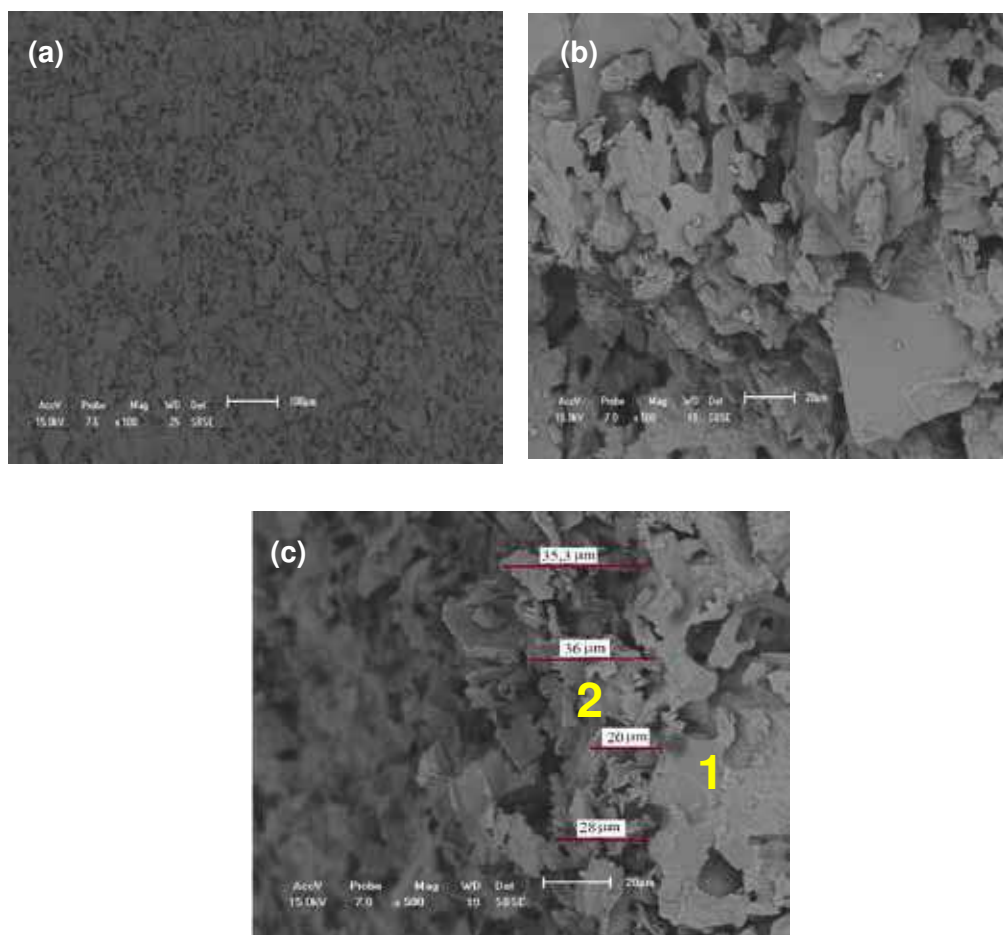


**Figura 22** - Apresentam o MEV da amostra AREU sinterizada a 1200°C; (a) aumento de 500 vezes, (b) aumento de 1000 vezes e (c) aumento de 1000 vezes na secção transversal.

Por meio da Figura 22(a), observa-se a superfície da camada de alumina depositada, onde se observa duas regiões distintas da camada coberta, ou seja, não apresenta fissuras. Na Figura 22(b) pode-se observar a superfície em aumento de 1000 vezes, sendo uma ampliação da camada depositada, onde se verifica a formação de grãos bem definidos em forma de placas distribuídas heterogeneamente, características da morfologia da alumina sintetizada por reação de combustão. Na Figura 22(c) observa-se uma análise da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, onde verifica-se grãos grandes, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 2, onde observa-se a camada depositada com grãos de forma de placas e

tamanho bem inferior ao do suporte. Esta camada apresenta uma espessura de aproximadamente 27,85  $\mu\text{m}$  (média de quatro medidas).

A Figura 23(a), 23(b) e 23(c) apresentam os resultados de MEV da amostra AMIU sinterizada a 1400°C da secção longitudinal e transversal, com aumentos de 100, e 500 vezes, respectivamente.

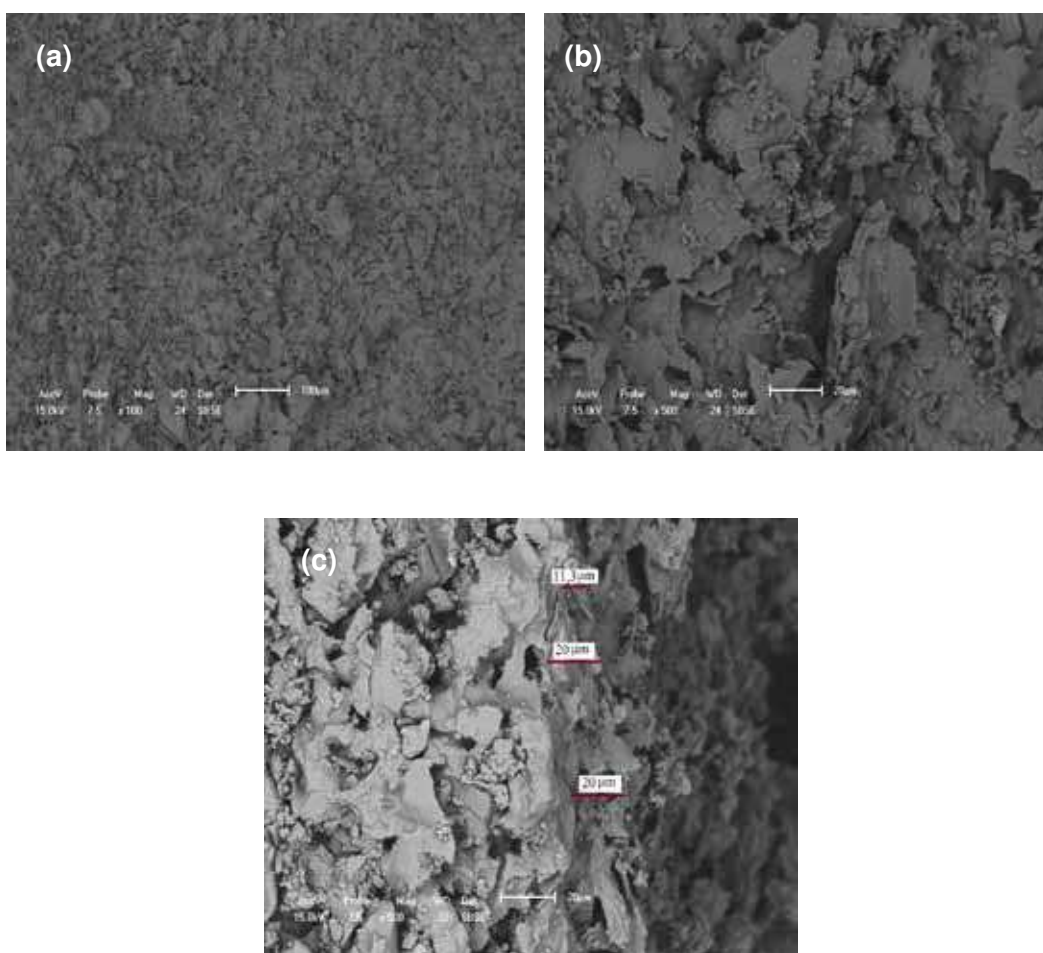


**Figura 23** - MEV da amostra AMIU sinterizada a 1400°C; (a) aumento de 100 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 500 vezes na secção transversal.

Por meio da Figura 23(a), observa-se a uma secção longitudinal da camada de alumina depositada, com uma distribuição homogênea da camada coberta, ou seja, não apresenta fissuras e nem superfície do suporte descoberta. Na Figura 23(b) pode-se observar a superfície em aumento de 500 vezes, onde se verificam a formação de grãos bem definidos em forma de placas distribuídas homogeneamente, características da morfologia da alumina sintetizada por

reação de combustão. Na Figura 23(c) observa-se uma análise da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, onde verifica-se grãos grandes, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 2, onde observa-se a camada depositada com grãos de forma de placas e tamanho bem inferior ao do suporte. Esta camada apresenta uma espessura de aproximadamente 29,82  $\mu\text{m}$  (média de quatro medidas).

As Figuras 24(a) e 24(b) e 24(c) apresentam os resultados de MEV da amostra AMU sinterizada a 1400°C, com aumentos de 100 e 500 vezes, respectivamente.



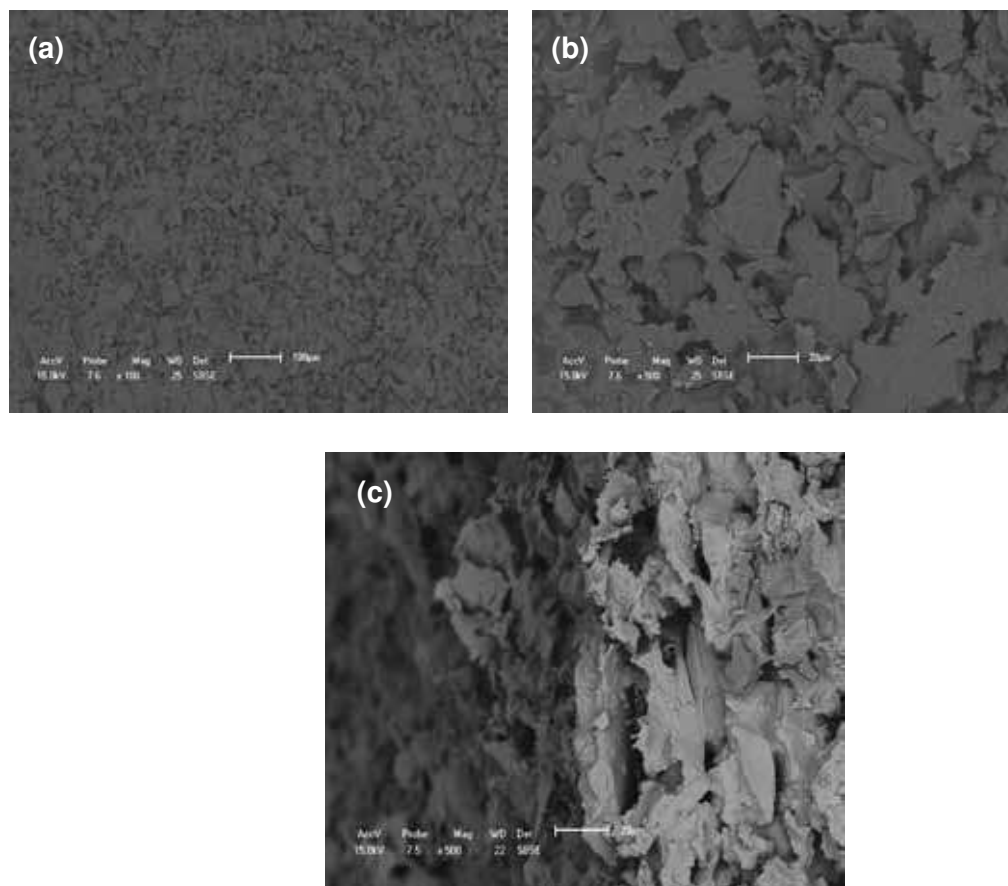
**Figura 24** - MEV da amostra AMU sinterizada a 1400°C; (a) aumento de 100 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 500 vezes na secção transversal.

As Figuras 24(a) e 24(b) e 24(c) apresentam os resultados de MEV da amostra AMU sinterizada a 1400°C, com aumentos de 100 e 500 vezes,

respectivamente. Na Figura 24 (a) tem uma visão geral da secção longitudinal da camada de alumina depositada, mostrando duas regiões distintas na camada coberta, ou seja, não apresenta fissuras e nem superfície do suporte descoberta. Na Figura 24(b) pode-se observar a superfície em aumento de 500 vezes, onde se verifica a formação de grãos bem definidos em forma de placas distribuídas homogeneamente, características da morfologia da alumina sintetizada por reação de combustão. Na Figura 24(c), observa-se uma análise da microestrutura transversalmente. Podem-se observar duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, onde verifica-se grão grandes, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 2, onde observa-se uma discreta camada depositada com grãos de forma de placas e tamanho bem inferior ao do suporte. Esta leve camada apresenta uma espessura de aproximadamente 17,10  $\mu\text{m}$  (média de três medidas).

As Figuras 25(a) e 25(b) e 25(c) apresentam os resultados de MEV da amostra AREU sinterizada, com aumentos de 100 e 500 vezes, respectivamente.

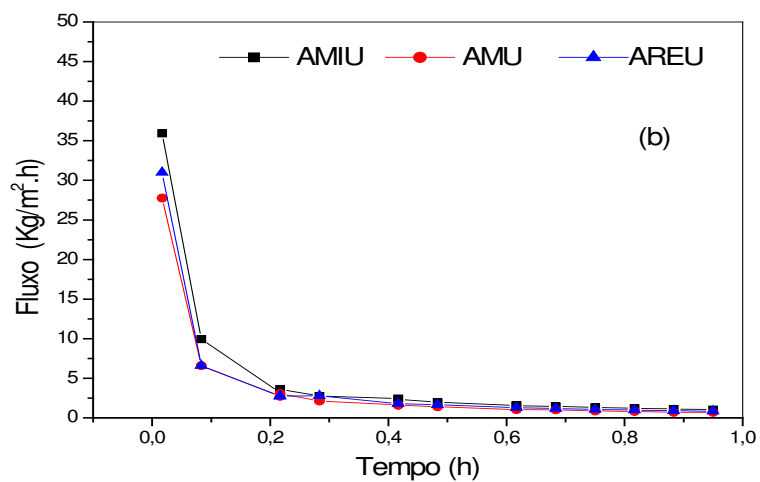
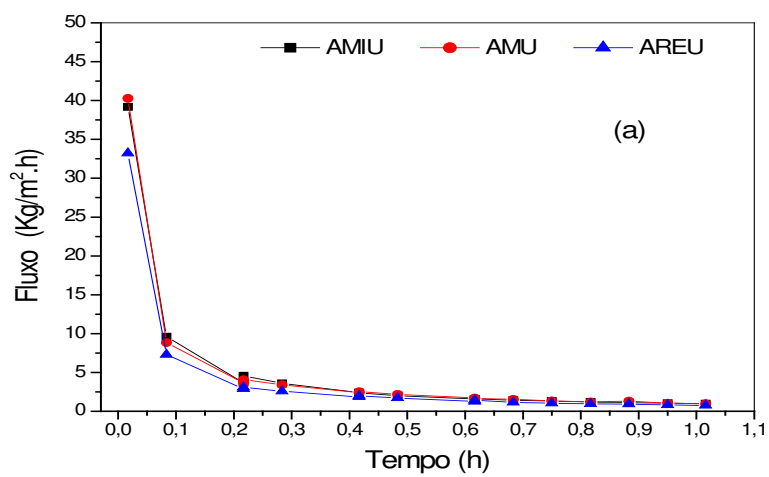




**Figura 25** - MEV da amostra AREU sinterizada a 1400°C; (a) aumento de 100 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 500 vezes na secção transversal.

Na Figura 25(a) pode-se observar a superfície em aumento de 100 vezes, onde se verificam a formação de grãos bem definidos em forma de placas distribuídas homogeneamente, características da morfologia da alumina sintetizada por reação de combustão. Na Figura 25(b) pode-se observar a superfície em aumento de 500 vezes, onde possivelmente nesta amostra houve penetração completa da camada deposita e por isso não se vê a espessura Na Figura 25(c), observa-se uma análise da microestrutura transversalmente. Pode-se observar que não aparecem as duas camadas distintas, possivelmente devido a alta temperatura de sinterização 1400°C, onde a camada depositada penetrou na região dos poros do suporte, não sendo possível fazer as medidas da espessura da camada.

O comportamento do fluxo em relação ao tempo também foi análogo para as três membranas com aluminas diferentes, ou seja, inicialmente o fluxo permeado apresentou valores relativamente altos, considerando que se trata de uma membrana assimétrica. Dentre as membranas sinterizadas a 1200 °C Figura 26 (a), por exemplo, o maior fluxo permeado foi verificado na amostra AMU observando-se um valor de 40,28 kg/h. m<sup>2</sup> no primeiro minuto de operação do sistema. Em seguida o fluxo permeado foi diminuindo ao longo do tempo, já que, com o passar do tempo ocorreu a adsorção de água nos poros da membrana, ocorrendo uma diminuição no tamanho dos poros, levando assim, a uma diminuição do fluxo permeado. Este comportamento foi similar ao obtido por França (2006) e Silva (2009) quando do estudo de membranas de alumina comercial. Após o período de hidratação da membrana, que neste caso foi de aproximadamente 35 minutos, após o início do funcionamento do sistema, o fluxo se manteve praticamente constante. Neste ponto, o fluxo máximo foi observado na membrana da composição AMU, também na amostra AMIU atingindo um valor de 39,19 kg/h. m<sup>2</sup>. Em relação a Figura 26 (b) Mostra a relação entre o tempo e o fluxo permeado da membrana assimétrica, onde foi depositado o filme com as amostras AMIU, AMU e AREU a uma temperatura de 1400°C, onde, verificou-se um comportamento similar a figura 26 (a) ,o maior fluxo permeado foi verificado na amostra AMIU observando-se um valor de 35,96 kg/h.m<sup>2</sup> no primeiro minuto de operação do sistema. Em seguida o fluxo permeado foi diminuindo ao longo do tempo, mantendo-se com valores constantes. A Figura 26 (a) e 26 (b) Mostra a relação entre o tempo e o fluxo permeado da membrana assimétrica, onde foi depositado o filme com as amostras AMIU, AMU e AREU sinterizadas a 1200°C e 1400°C respectivamente.



**Figura-26** Ilustra a relação entre o tempo e o fluxo permeado da membrana assimétrica, onde foi depositado o filme com as amostras AMIU, AMU e AREU sinterizadas a 1200°C.(a) e 1400°C (b).

## CAPÍTULO V

---

### 6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que:

- O método de reação combustão com diferentes formas de aquecimento é viável e recomendável, pois se consegue em um curto período produzir pós cristalinos com partículas finas.
- O tipo de fonte de aquecimento utilizado na síntese da alumina influenciou levemente a estrutura e foi mais significativo na característica morfológica das amostras relativo à área superficial.
- A amostra AREU favoreceu a formação de pós com maior área de superfície em relação às demais amostras (AMIU e AMU).
- A amostra AMU apresentou distribuição mais estreita e uniforme no tamanho dos aglomerados em relação às amostras AMIU e AREU.
- As micrografias dos pós das amostras AMIU, AMU e AREU mostraram a formação de aglomerados duros na forma de placas irregulares com diferentes tamanhos.
- As micrografias das membranas depositadas sinterizadas a 1200°C . Para as membranas sinterizadas a 1200°C e preparadas com as amostras sintetizadas em microondas e resistência espiral observou-se nas micrografias duas regiões distintas indicando heterogeneidade na camada depositada, com espessura de 9,9 e 27,85  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Enquanto que a amostra sintetizada na mufla resultou em uma camada homogênea com espessura de 35,25  $\mu\text{m}$ .

- Os valores do fluxo foram muito próximos, indica que as membranas são reprodutivas e que não apresentam defeitos, do tipo fissuras e também uma cobertura bastante homogênea.

## 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Fazer desaglomeração por moagem das amostras de alumina produzidas por combustão.
- Testar outros solventes na preparação de barbotinas para cobertura do suporte de membrana.
- Fazer testes de separação com as membranas produzidas para diversas aplicações, tais como, tratamento de efluentes, esterilização de fluidos, etc.
- Estudar outros tipos de combustíveis na preparação da alumina por combustão.
- Estudar a preparação de outros tipos de pós (zircônia, titânia, sílica, etc) pela mesma técnica realizada neste estudo.
- Fazer a preparação de membranas de formatos diferentes (fibra oca, placas planas, etc) com estes pós produzidos por combustão.

## CAPÍTULO VII

---

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUROX, A; GERVASINI, A. **Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces.** Adsorption Science & Technology 21, 721 – 737, 2003.

BAKER, R.W; CUSSIER, E.L; EYKAMP, W; KOROS, W.J; RILEY, R.L; STRATHMANN.H. **Membrane Separation Systems, Department of Energy Separation Systems Research Needs Assessment Group**, v.1, 1990.

BARROS, T. S; BARROS, B. S; COSTA, A.C.F.M; GAMA, L. **Preparação de ZnO Via Reação de Combustão Utilizando Diferentes Condições de Aquecimento.** In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat ), 2006, Foz do Iguaçu. Anais do 17º CBECIMat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, Metais e Cerâmica, p. 2241-2250, 2006.

BECKER, M, F.; et al; **Nanoparticles Generated by Laser Ablation.** In Proc, Joint NSF-NIST conf. on Nanoparticles, 1997.

BERNDT, C; C.KARTHIKEYAN, J; CHRASKA, T; KING, A, H. **Plasma Spray Synthesis of Nanozirconia Powder.** In Proc. Joint NSF-NIST Conference on Nanoparticles.1997.

BLONSKI, S; GAROFALINI, S. H. **Molecular-Dynamics Simulations of alpha-Alumina and Gamma-Alumina Surfaces.** Surfaces Science 295, 263-274.1993.

BODDEKER,J. Membraned Science.100,1995.

BRAVE, R.R. **Inorganic Membranes Synthesis Characteristics and Applications.** Van Nostrand Renhold, New York –NY, 1991.

BRUNAUER, S; DEMING, L. S; DEMING, W. S; TELLER, E. **On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases.** Journal of the American Chemical Society, v.62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

BURGGRAAF, A.J; COT, L. **Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology**. Elsevier Science and Technology Series 4, Elsevier. Amsterdam, 1996.

CASTRO, R. H. R; **Estudo da Influência de Aditivos na Transformação de Fase Gama - Alfa Alumina**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CONSTANTINO, V.R.L; ARAKI, K; SILVA, D. O. **Preparation of aluminum Compounds from bauxite: Considerations about some aspects involved in a didactic experiment**. Química Nova (online), v. 25, nº3, p.490-498. Disponível em: <http://www.scielo.br/>.2002.

COSTA, A. C. F. M; TORTELLA, E; MORELLI, M. R; KIMINAMI, R. H. G. A; KAUFMAN, M. R. **Effect of Heating Conditions During Combustion Synthesis on the Characteristics of Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopowders**. Journal of Materials Science, v. 37, p. 3569 - 3572, 2002 a.

COSTA, A. C. F. M; TORTELLA, E; MORELLI, M. R; KIMINAMI, R. H. G. A. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**.14, 57-63, 2002 b.

COSTA, A. C. F. M. **Síntese por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização de Ferritas Ni-Zn**. 221 f. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2002 c.

COSTA, A. C. F. M; MORELLI, M. R; KIMINAMI, R. H. G. A. **Combustion Syntesis Processing of Nanoceramics**, Handbook of Nanoceramics and their Based Nandevices.Ed.AM.Science Publicacion, 2008.



COT, L; **Les Membranes Inorganique: Une Nouvelle de Materiaux Céramique**, J.Chim Phys, v.88, p.2083 – 2095, 1991.

CHOW, G, M; NOSKOVA ,N ,I. **Nanostructured Materials :Science and Tecnology** ,Kluwer , Netherland, p.319-333, 1998.

DE LA MORA, J ,F. **Electrospray Atomizers and Ultra-fine Particles**.In proc.Joint NSF-NIST Conference on Ultra- fine particle Engineering, 1994.

DÖRRE, D. HÜBNER, H. **Alumina: processing, properties, and applications**, Springer-Verlag, p.194, 1984.

ENCICLOPÉDIA DE TERMINOLOGIA QUÍMICA. 2ª Edição. Editorial Porrúa. México, 1968.

FINDENEGG, G. H. **Fundamentals of Adsorption**, Engineering Foundation, New York, pp. 207-218.1984.

FLORY, P. J. **“Principles of Polymer Chemistry”**. Cornell University Press: Ithaca, NY, Chapter IX, 1953.

FRANÇA, R. V. **Desenvolvimento de Membranas Assimétricas de Alumina para Pré-Tratamento de Água**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2006.

FREITAS, N. L; MELO A. G. B; ANDRADE, E. G; LIRA, H. L; KIMINAMI, R. H. G.; COSTA, A. C. F. M. **Alfa-Alumina Sintetizada por Reação de Combustão: Estudo do Tempo de Moagem**. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat) ,Foz do Iguaçu/PR, 2006.

FONSECA, S.T. **Processamento e Caracterização de pós de Cerâmicas de Alumina Total e Parcialmente Nanoestruturadas**. Dissertação de Mestrado do

Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. INPE - São José dos Campos 2008.

FUMO, D. A. **Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores.** Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal, p.157, 1997.

GILLOT, J. **The Developing Use of Inorganic Membranes: A Historical Perspective** .In: R.R. Brave (ed) *Inorganic Membranes*, Van Nostrand, New York –NY, Chap.1, 1991.

GREGG, S. J; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface and Porosity**, 2ªEdition, Academic Press, London, 1982.

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

HANSSON, K; HALVARSSON,M ;TANG,J. E. **Svensson, M. Sundberg and R.Pompe Ceramic Engineering and Science Proceedings**, 22 [4], pp. 463 – 470. P. Szakalos. Proceedings John Stringer Symposium, Indianapolis USA ,2001.

HSIEH, H.P. **Inorganic Membranes for Separation and Reaction.**1ª edition, Netherlands, 1996.

HOWELL,J.A;SANCHES,V;FIELD,R.W. **Membrane Bioprocessing : Theory and Applications**,Glasgow,1993.

HUANG, R. Y. M. Ed. **“Pervaporation Membrane Separation Processes”**, Elsevier, Amsterdam, 1991.

IUPAC Recommendations, **Pure Applied Chemistry**, 57, 603, 1985.

JAIN, S. R; ADIGA, K.C; PAI VERNEKER, V. A. **New Approach to Thermochemical Calculation of Condensed Fuel-Oxider Mixture, Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

KEAR ,B ,H;SADANGI ,R ,K; LIAO,S,C .**Synthesis of WC/Co/Diamond Nanocomposites**. In Proc.Joint NSF-NIST Conference on Nanoparticles.1997.

KIMINAMI, R. H. G. A. **Combustion synthesis of nanopowder ceramic powders**. Kona Powder and Particle, v. 19, p. 156-165, 2007.

KIMINAMI, R. H. G. A; COSTA, A. C. F.M; MORELLI, M. R. **Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics**, 2007.

KINGSLEY, J .J; PATIL, K .C. **A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle  $\alpha$  -Alumina and Related Oxide Materials**, Mater. Lett .6 p.427-432. 1988.

KLUNG, H ; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures**, Wiley, New York, EUA, p.491, 1962.

LANGE, F. F. **Rockwell International Science Center, American Ceramic Society** 67, p. 83- 1989.

LIRA, H.L ; SILVA, M.C.D; VASCONCELOS, M.R.S; LIRA, H. L; LOPEZ, A. M. Q. **Microfiltração do soro de leite de búfala utilizando membranas cerâmicas como alternativa ao processo de pasteurização**. Ciência, Tecnologia e Alimentos. Campinas, 29(1): 33-37, janeiro.- março, 2009.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Separação de Óleo/Água**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), ANP/PRH-25 apresentada à Coordenação de Pós Graduação de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2006.

MESSING ,G ,L; et al .**Synthesis of Composite Particles by Spray Pyrolysis**, In Proc. JOINT NSF-NIST conf on Ultra-fine Particle Eng.1994.

MIMANI, T. **Shridhar Gadre and K Babu, Eletronics in Chemistry**, Part 4, Resonance, vol. 4,No .12, p.13, December,1999.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers, 1991.

OPLINGER, W, F. **Smelter Grade Alumina, commodity Hydrate and Aluminas** <http://www.alcoa.com/alumina/en/products/overview.asp>>. ALCOA: ALCOA World Alumina, 2004. Acesso em janeiro 2010.

PATERSON, R. **Present Applications and Future Prospects for ceramic Membrane Technology**, Colloid and Membrane Research Group,Departament of Chemistry University of Glasgow G12 8QQ, Scotland,U.K.,1995.

PORTAL CÉLULA A COMBUSTÍVEL. **Membranas e suas aplicações**. Disponível em <http://www.celulaacombustivel.com.br/noticias/membranas.htm>. acesso em 2009.

PUROHIT, R.D; SHARMA, B.P; PILLARI. K, T; TYAGI, A.K. **Ultra-fine Ceria Powders via Glycine-nitrate Combustion**, Mater. Res. Bull. 36, p.2711-2721,2001.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**, 2<sup>a</sup> ed., p.127, 1995.

RICKWOOD, P. C. **The largest crystals**. American Mineralogist, Volume 66, p 885-907, 1981

RINALDI, S. R. **Síntese de Aluminas Sol-Gel: Correlação das Propriedades Texturais, Estruturais, Morfológicas e Químicas da Alumina com a Reatividade na Epoxidação Catalítica de Olefinas**. Dissertação de mestrado

apresentada à Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas-SP, 2006.

SANTILLI, C. V; PULCINELLI, S. H. **Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases.** Cerâmica, v. 39, n.259, p. 11-16, 1993.

SEGADÃES, A.M; MORELLI, M.R;KIMINAMI, R.G.A. **Combustion Synthesis of aluminium Titanate,** J.Europe.Ceramic Society.18, p.771-778, 1998.

SCHAKELFORD, J F. **Introduction to Materials Science for Engineerings,** Prentice Hall, 1996.

SHIBUYA, N. H. **Caracterização e Sinterização da Alumina ATR de Nióbio.** Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Campina - Unicamp, Campinas/SP, 1987.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. **Preparação e Caracterização de Membranas de Cordierita.** Cerâmica, v. 52, p. 276-282, 2006.

SILVA, F. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Membranas Cerâmicas de Cordierita.** Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande - Paraíba, 2006.

SILVA, F. A. **Desenvolvimento e Membranas cerâmicas Tubulares a partir de Matérias- primas regionais para processo de Microfiltração.** Dissertação de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande - Paraíba, 2009.

SANTOS, E.P. SANTOS, L.R.B. SANTILLI, C.V. POLCINELLI, S.H. **Análise da Cinética de formação de membranas suportadas de SnO<sub>2</sub>** .In:Anais do 12<sup>o</sup>

Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais (CBECIMAT), Águas de Lindóia-SP, dezembro de 1996.

SOARES, R. M. **Membranas suportadas de alumina, obtidas pelo método da sedimentação gravitacional**. Departamento de Física e Ciências dos Materiais. Cerâmica, vol 45. n 292-293. IFSC-USP. 1999.

STORCK, S; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. **Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis**. Applied Catalysts, A 174, 137-146, 1998.

STRATHMANN, H. **Introduction to membrane Science and Technology**. University of Colorado at Boulder, Department of Chemical Engineering, may, 2000.

TONIOLO, J. C. **Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução**. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS. Porto Alegre - Rio Grande do Sul, 2004.

UYEDA, R. **Studies of Ultra-fine Particles in Japan: Crystallography. Methods of Preparation and Technological Applications**. Prog.in Mater.Sci.35., p.1-96. .1991.

VIEIRA D. A. **Síntese por Energia de Microondas de Ferritas Ni-Zn**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande-Paraíba, 2008.

VEIGA, V.D; SANTOS, V.ZENI, M; BERGMANN, C.P;HOHEMBERGERS, J.M. **Estudo de obtenção de membranas compósitas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-polisulfona para processos de filtração**. XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQSul).13 a 15 de novembro de 2008.

ZACHARIAH ,M ,R. **Flame Processing, In-Situ Characterization,and Atomistic Modeling of Nanoparticles in the Reacting Flow Group at NIST**, in proc.Joint NSF-NIST conference on Ultra-fine Particle Engineering,1994.

ZHANG, Y; STANGLE, G. C. **Preparation of Fine Multicomponent Oxide Ceramic Powder by a Combustion Synthesis Process**. Journal Materials Research, v. 9, n.8, p. 1997-2004, 1994.

# Apêndice

I



## 1 ANÁLISE DE ADSORÇÃO / DESSORÇÃO

Materiais porosos podem ser definidos como sendo substâncias que permitem a separação de moléculas a partir de suas dimensões e de seu formato, os diferentes tipos de poros (modelos teóricos) existentes nos materiais porosos. Eles se diferenciam pelo formato e podem diminuir suas dimensões à medida que se aprofundam formando poros tipo pescoço de garrafa, cilíndricos ou no formato de fendas.

Um dos exemplos mais comuns de materiais porosos são as peneiras moleculares por serem capazes de selecionar as moléculas pelo tamanho das mesmas.

No estudo de materiais porosos é importante classificar os poros quanto ao tamanho e tipo. Num mesmo sólido podem existir poros com grande variedade de formas e tamanhos.

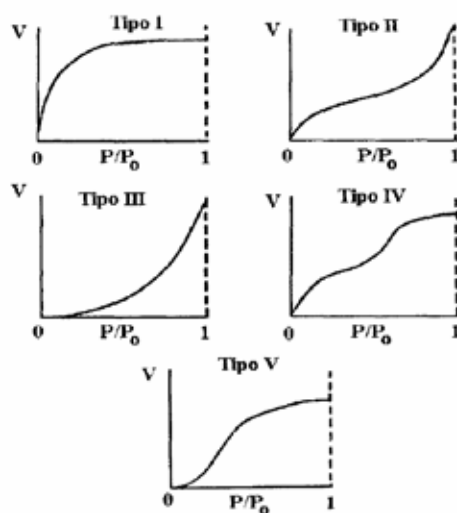
A classificação segundo a IUPAC relaciona o tipo de poros e seus respectivos diâmetros. Macroporo (Maior que 500 Å (50nm)), Mesoporo (entre 20 e 500 Å (2 até 50nm)), microporo(entre 6 a 20 Å (2nm)), Ultramicroporos (Menor que 0,6 Å (0,6nm)).

$$D_{\text{BET}} = 6/(D_t \cdot S_{\text{BET}}) \quad (1)$$

Onde:  $D_{\text{BET}}$  = diâmetro esférico equivalente (nm);  
 $D_t$  = densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>);  
 $S_{\text{BET}}$  = área superficial (m<sup>2</sup>/g).

Os resultados das análises foram apresentados na forma gráfica ou tabelas de valores do tipo de BET com área superficial específica (m<sup>2</sup>/g) bem como a curva de distribuição dos tamanhos de poros. A adsorção gasosa de N<sub>2</sub> a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos com diâmetros de poro entre 2-50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados de microporos (FLORY, 1953). Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do

tamanho dos poros (GREGG e SING, 1982). BRAUNAUER et al., (1940), propuseram uma classificação BDDT, ilustrada na Figura 1, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido (BRAUNAUER et al., 1940; GREGG e SING, 1982). Para obtenção das curvas são construídos gráficos de  $V$  em função de  $P/P_0$ , onde  $V$  é o volume do gás adsorvido,  $P_0$  é a pressão de saturação e  $\frac{P}{P_0}$  representa a pressão relativa.



**Figura 27** – Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT

De acordo com essa classificação os tipos de isotermas representam:

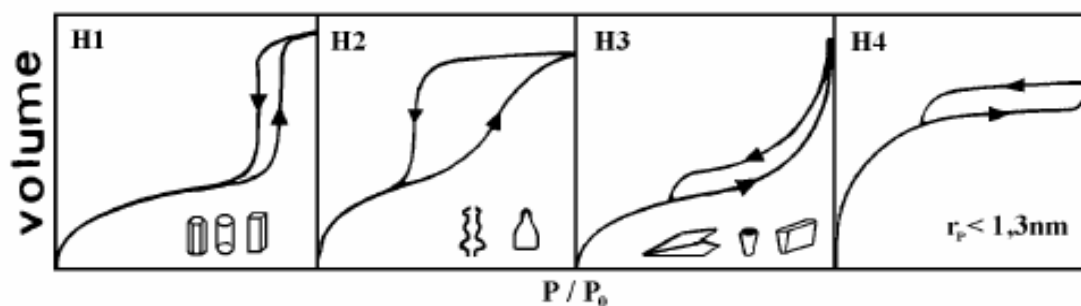
Isoterma tipo I: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.

Isoterma tipos II e IV: são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de  $P/P_0$ , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados à mesoporos (STORCK et al., 1998).

Isotermas tipos III e V: ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Deste modo, as

moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Tanto o perfil das isotermas, quanto a da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido (SANTILI e PULCINELLI, 1993). Os tipos mais freqüentes de histereses, observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), em quatro tipos BRAUNAUER et al., 1940; SANTILI e PULCINELLI, 1993; STORCK et al., 1998, GREGG e SING, 1982) representados pela Figura 2.



**Figura 28** – Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros:  $P_0$  é pressão de saturação e  $P$  a pressão de equilíbrio.

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro  $r_p$  é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida.

# **Apêndice**

## **II**

## METODOLOGIA PARA PREPARAÇÃO DOS SUPORTES

De acordo com a metodologia de Maia (2006) foi preparada uma massa cerâmica com os seguintes materiais:

- § 1000 g de alumina calcinada APC moída - proveniente da ALCOA, com 99,7% de pureza.
- § 110 g Amido fornecedor NUCLEAR
- § 130 g de bentonita chocolate proveniente da cidade de Boa Vista, PB
- § 60 mL de óleo diesel automotivo, adquirido em postos de combustíveis, na cidade de Campina Grande, PB.
- § 304 mL de água destilada.

Para obtenção dos tubos foi realizado o seguinte procedimento: misturou-se 1000g de alumina calcinada moída (Fornecedor - ALCOA) e as 130 g de argila bentonita chocolate durante trinta minutos num misturador planetário de marca METVISA. Separadamente 110 g de amido solúvel (Fornecedor, NUCLEAR) foram misturados a 304 ml de água destilada. Posteriormente, as duas composições foram misturadas e homogeneizadas por mais trinta minutos. Ao final, foi adicionado 60 ml de lubrificante (óleo diesel) e agitado por mais trinta minutos para completa homogeneização da massa cerâmica a ser extrudada.

A extrusão foi realizada em uma extrusora a vácuo, modelo 051, fabricada pela empresa Verdés, com o objetivo de retirar o ar existente na massa, o qual provocaria defeitos no produto final. O molde utilizado permitiu que as peças extrudadas adquirissem a forma tubular.

Os tubos conformados foram submetidos à secagem natural lenta, durante cinco dias e depois levada a estufa durante um período de 24 horas a temperatura de  $(60\pm 5)^{\circ}\text{C}$  e posteriormente calcinados a  $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$  (ALMEIDA, 2009) em forno elétrico resistivo modelo LF0914 Jung. Após a calcinação os tubos foram cortados em dois tamanhos 10 cm e 5 cm. A Figura 29 mostra os tubos após calcinação a  $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ .



**Figura 29** – Ilustra os tubos após a calcinação a 1200°C/2h.

