

Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas de ZrO₂ para Alicação em Processos de Separação

Borges, P. R. (1); Lira, H.L(1); Chaves,A.C.(1);Neves,G.A.(1); Sales, L.L.M(1); Filho, F.F.D.(1)

¹*Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Campina Grande, PB 58109-970*

priscilla_rb@hotmail.com.br; alexandra@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

As aplicações industriais das membranas cerâmicas podem ser consideradas relativamente recentes e vem progredindo consideravelmente nos últimos anos devido a vantagens como economia de energia, seletividade, separação de termolábeis, etc. No Brasil, nos últimos anos foram iniciadas as primeiras ações para desenvolver alguns estudos sobre a obtenção de membranas cerâmicas para ultra e nanofiltração a partir de pós nanométricos e com estreita distribuição de tamanho de partículas. Assim, em escala laboratorial vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados tentando melhorar as características dos pós, entre os vários podemos destacar o método Pechini. O objetivo deste trabalho consiste na obtenção de pós cerâmicos de ZrO₂ pelo método de Pechini e aplicá-lo no desenvolvimento de membranas cerâmicas. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C?2h. Os pós obtidos foram caracterizados por análise térmica, difração de raios-X (DRX) e infravermelho (IV). Os suportes cerâmicos foram submetidos aos ensaios de imersão com resina e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. A análise de difração de raios-X evidenciou que o pós apresentaram uma fase de ZrO₂ na forma monoclinica. Observou-se que o aumento de temperatura afetou a morfologia das partículas, tornando-as menos dispersas.

Palavras-chave: membranas cerâmicas, método Pechini e zircônia

INTRODUÇÃO

Uma membrana é definida como uma barreira semipermeável entre duas fases, a qual previne um contato intimamente. A barreira pode ser permisseletiva. Geralmente as membranas são combinadas em um módulo, o qual é uma unidade pequena e prática, contendo uma série de membranas mais um suporte poroso (BURGGRAAF ET al., 1985). Segundo LARBOT (1991), as membranas cerâmicas podem ser descritas como cerâmicas porosas assimétricas formadas por um suporte macroporoso com sucessivas camadas finas.

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

Membranas em geral são amplamente empregadas em processos de separação por microfiltração, em áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos. O emprego das tradicionais membranas poliméricas é limitado a temperaturas inferiores a 250°C e sofrem degradação acelerada em pH extremamente ácido ou na presença de solventes orgânicos (SANTOS et al., 1995).

A desvantagem principal das membranas cerâmicas é a fragilidade, podendo ser contornada suportando-a em um substrato poroso, tendo também um alto custo de produção, que limita seu uso em aplicações laboratoriais (COT, 1991). Em geral, a membrana cerâmica é constituída por várias camadas (filmes extremamente finos contendo poros abertos) depositadas sobre este suporte, de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto. A deposição de filmes é uma técnica em plena expansão, que pode ser realizada principalmente pelos processos de “sputtering”, deposição química de vapor (CVD), “plasma spray”, “flame spray”, “dip coating” e “spin coating”.

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação (HABERT et al., 1997). Dessa forma, a aplicação da membrana cerâmica é função de sua microporosidade. Tais membranas podem ser utilizadas em processos de filtração (F), microfiltração (MF),

ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF). No processo de filtração, as membranas devem apresentar diâmetro compreendido entre 10 e 100 μm (COT, 1988). Para microfiltração, o diâmetro médio dos poros é de 0,1 a 10 μm . Em membranas para ultrafiltração, o diâmetro dos poros situa-se entre 1 e 100 nm, devendo ser inferior a 1 μm para separação de gases (COT, 1988). Já em membranas para o processo de nanofiltração, o diâmetro dos poros é compreendido entre 0,5 e 2 nm (ANÔNIMO, 1991).

A capacidade de separação depende fundamentalmente da seletividade e da permeabilidade de separação da membrana, que são funções da distribuição e do tamanho médio dos poros e da espessura da camada de separação. A diminuição da largura da distribuição de tamanhos dos poros prejudica a permeabilidade, porém promove a seletividade (UHLHORN et al, 1992).

Processos que exigem alto grau de separação requerem a utilização de membranas que apresentem grande área superficial, alta densidade, poros muito pequenos e distribuição de tamanho de poros estreita (HENCH e ULRICH, 1984).

Assim sendo, para o controle do tamanho dos poros se torna necessário à obtenção de pós sintéticos para a preparação das membranas cerâmicas. Estes pós devem apresentar pequeno tamanho de partícula, morfologia controlada e com uma estreita distribuição de tamanho. Estes parâmetros influenciam na deposição da camada e na sinterização posterior das membranas. Os pós utilizados para fabricação das membranas cerâmicas são produzidos pelo método cerâmico convencional de mistura de óxidos, porém apesar de ser um método que permite produção em grande escala e barato, este apresenta alguns inconvenientes, tais como: a presença de impurezas devido a moagem, necessidade de elevadas temperaturas de sinterização, não homogeneidade química, morfologia inadequada, além de ampla faixa de distribuição de tamanhos de partículas.

Assim, em escala de laboratório vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados tentando melhorar as características dos pós. Entre os vários métodos de síntese podemos destacar o método Pechini. Neste método, uma solução aquosa de ácido cítrico e cátions metálicos são polimerizados pelo etilenoglicol para formar uma resina polimérica do tipo poliéster. Os cátions metálicos são imobilizados e, portanto, a segregação de um metal durante o tratamento é fortemente reduzida, produzindo, assim, pós de grande pureza (SOUZA,1995).

Os materiais das membranas cerâmicas são limitados, na prática, a quatro óxidos insolúveis: sílica, alumina, titânio e zircônia. A superfície dos óxidos tem uma química bem documentada como catalisador e adsorvente e sua superfície química influencia seu caráter como membrana separadora, especialmente se o substrato adsorve em sua superfície. As membranas cerâmicas se destacam por apresentar excelentes resistências químicas e algumas apresentam interessantes propriedades fotoquímicas e catalíticas (LIRA, 2005).

A zircônia (ZrO_2) é um cerâmica que vem se destacando não só na engenharia como também em outras áreas, isto por apresentar elevadas propriedades mecânicas, alta estabilidade química, biocompatibilidade e adequada aparência estética. Na engenharia este material é usado rotineiramente para a confecção de ferramentas de corte, refratários, abrasivos, opacificantes e outros materiais estruturais, sendo mais recentemente usadas na confecção de sensores de oxigênio, células de combustão e recobrimentos térmicos (RASHAD & BAILOUMY, 2008).

Na engenharia, a zircônia é um material selecionado tanto para estruturas, como para recobrimentos térmicos (SCARDI et al., 1997, SCHACHT et al., 1998, ANTOU et al., 2005, ROY et al., 2005) devido as seguintes características: elevadas propriedades mecânicas, baixa condutividade térmica, elevada resistência a corrosão, estabilidade em altas temperaturas coeficiente de expansão térmica semelhante à das ligas de aço.

O óxido de zircônia possui como desvantagem o seu elevado custo e a sua baixa resistência ao choque térmico (WEI & LIN, 1998).

A zircônia exibe três formas polimórficas bem definidas: a monocíclica, a tetragonal e a cubica; existindo também, sob alta pressão, a forma ortorrômbica. No entanto, a zircônia pura não é empregada como material cerâmico em razão das transformações de fases cristalinas que sofre ao serem submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento. A forma monocíclica é estável até 1170°C, quando se transforma em tetragonal que é estável até 2370°C, quando se transforma em cubica que existe até a temperatura de fusão de 2680°C (STEVENS, 1986, NETTLESHIP & STEVENS, 1987).

Neste trabalho pretende-se estudar a obtenção do pó o óxido de zircônio e sua deposição na forma de resina em um suporte cerâmico poroso.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

As resinas serão preparadas pelo método de Pechini, fazendo uso de precursores, como isopropóxido de zircônio, ácido cítrico, etileno glicol. Serão estudados nesta preparação a relação entre os precursores e o tempo de aquecimento.

Será feita a obtenção do pó cerâmico que após sinterização serão caracterizados por difração de raios-X, análise de infravermelho, análises termogravimétricas, microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Será feita a caracterização reológica da resina produzida, com uso de viscosímetro Brookfield, onde será investigado a influência da temperatura e do tempo de preparação da resina.

Uma vez caracterizada a resina, será feita a deposição em suportes cerâmicos, porosos e não porosos. Serão estudados a influência da viscosidade e o número de deposições da resina sobre a espessura da camada formada após sinterização.

Após a deposição da camada depositada sobre o suporte cerâmicos, os mesmos serão submetidos a diferentes temperaturas de sinterização, usando forno elétrico.

As camadas de cerâmica obtida após sinterização da resina sobre o suporte cerâmico serão caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. DISCUSSÃO E RESULTADOS

Caracterização do Pó

A decomposição da amostra está representada pelas curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial ilustrada na Figura 1.

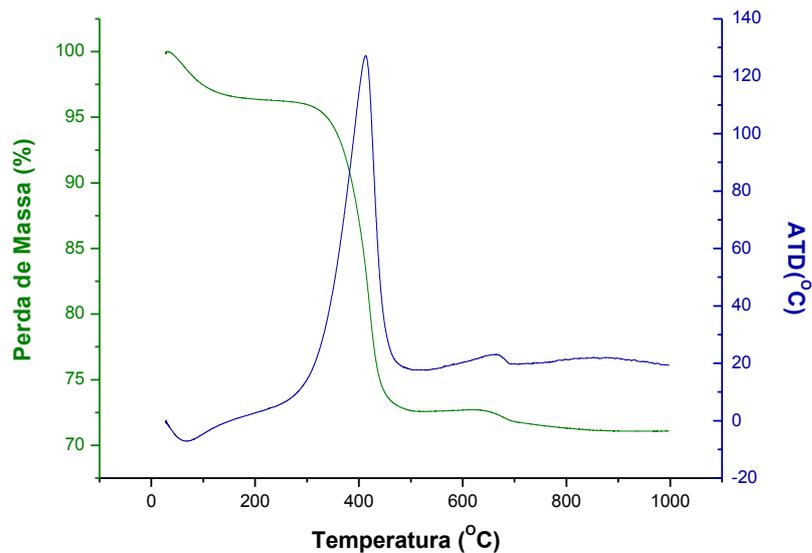


Figura 1 – Curvas de Análise Termogravimétrica

A curva de TG apresenta três etapas de decomposição. A primeira etapa de decomposição, que acontece na faixa de 0 a 300°C, está relacionada a perda de H₂O (desidratação) e de alguns gases adsorvidos na superfície do pó precursor. A segunda etapa, que acontece na faixa de 300°C a 450 °C está relacionada à eliminação da matéria orgânica, inerente a síntese da zircônia como também das carboxilas ligadas aos metais e a terceira etapa, que acontece na faixa de 450°C a 700°C, onde os primeiros núcleos ou partículas são formados logo após a decomposição da cadeia carbônica. Estas reações entre os cátions metálicos e o oxigênio atmosférico dão origem aos óxidos esperados. O pó passa a ser estável termicamente, a temperaturas maiores que 700 °C. Sua perda de massa total ficou em torno de 28 % que corresponde a 3,6 mg.

Através da Difração de Raio X temos o objetivo de verificar a formação das fases do óxido de zircônio, os pós foram calcinados numa faixa de temperatura de 700, 800 e 900 °C por duas horas. A evolução térmica destes pós é de suma importância, pois identifica sua estabilidade térmica, bem como o sucesso na obtenção da síntese.

A Figura 2 ilustra os difratogramas dos pós ZrO₂ com evolução da temperatura.

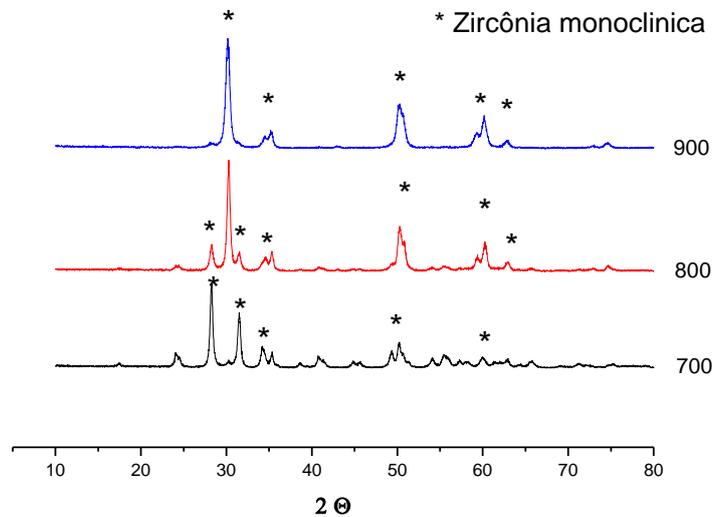


Figura 2 – Difratogramas de Raio-X para ZrO₂

Os difratogramas demonstram que os pós obtidos são totalmente cristalinos a 900°C. A 700°C, o difratograma mostra uma grande quantidade de picos que indicam que a cristalização do material ainda está se processando. A 800 °C temos que o processo de formação da fase óxido de zircônio continua. Já a 900 °C, observam-se apenas picos da fase óxido de zircônio para os pós-calcinados. Dessa forma, observa-se, que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a cristalinidade também aumenta, pois com o aumento da temperatura temos que a energia absorvida será maior e com isso a cristalinização do pó seja mais eficiente. Este processo ocorre devido ao fato de que os raios infravermelhos ao entrarem em contato com o pó libera muita energia, onde esta energia irá ser expandida em todas as direções e dessa forma irá forma os cristais. Podemos confirmar então que com o aumento da temperatura de calcinação do pó mais energia será expandida de forma mais facilmente e dessa forma teremos a produção da cristianização mais rápida.

A figura 3 mostra o gráfico de infravermelho obtido a partir das amostras de óxidos de zircônio obtidos com a evolução da temperatura (700, 800 e 900°C).

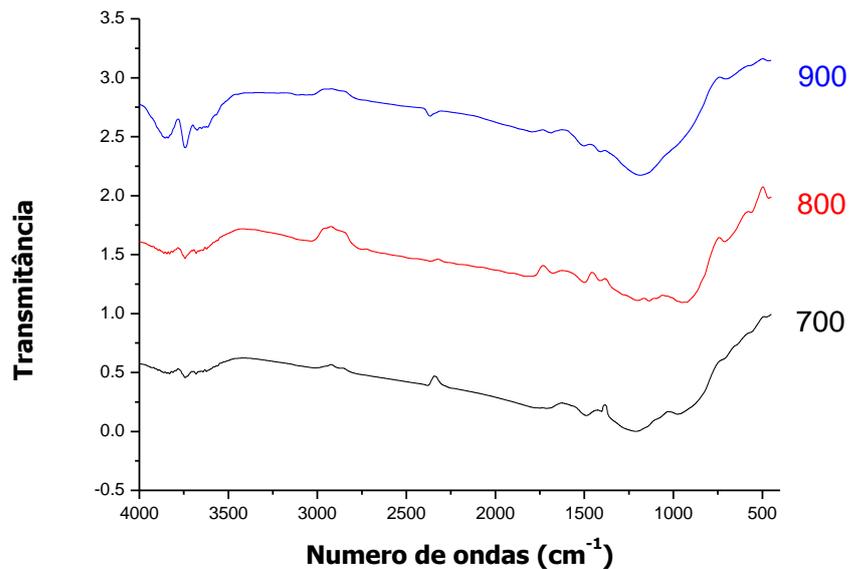


Figura 3 – Espectros de FTIR das amostras de óxido de zircônia nas determinadas temperaturas.

Nos espectros de pós calcinados são observados bandas na região de 4000 a 3750 cm^{-1} que pode está relacionado ao grupo O-H do citrato, bem como da umidade obtida da pastilha de KBr (TARTE E PREUDHOME,1970).

Verificou-se que em todos os espectros, a presença de bandas em 1614 e 1408 cm^{-1} , referentes à presença de grupos funcionais orgânicos C=O. Foi verificado em todos os espectros estudados vibrações de estiramento para complexo unidentado em 1321 e 1083 cm^{-1} referentes a grupos COO^- assimétricos (DURAN et al.,2001).

Caracterização da Membrana

As figuras 4 e 5 mostram as imagens obtidas por MEV com os dois tipos diferentes de metodologia para a deposição da resina na membrana. A figura 4 mostra a deposição feita sem secagem após cada imersão e a figura 5 mostra a deposição feita com secagem após cada imersão, sendo cada amostra emergidas por 5, 10 e 15 vezes na resina, respectivamente.

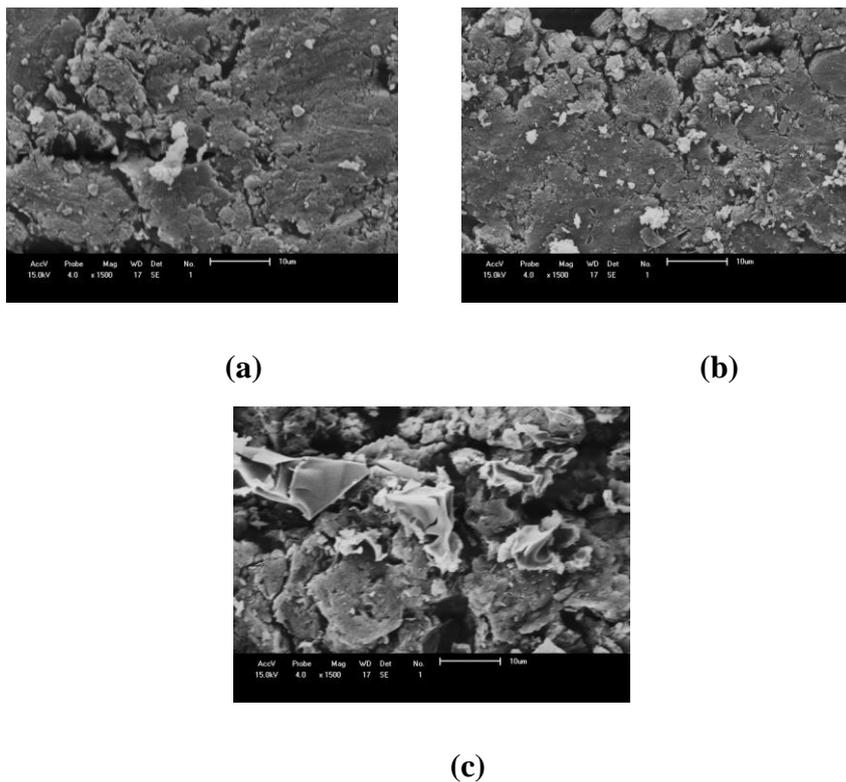
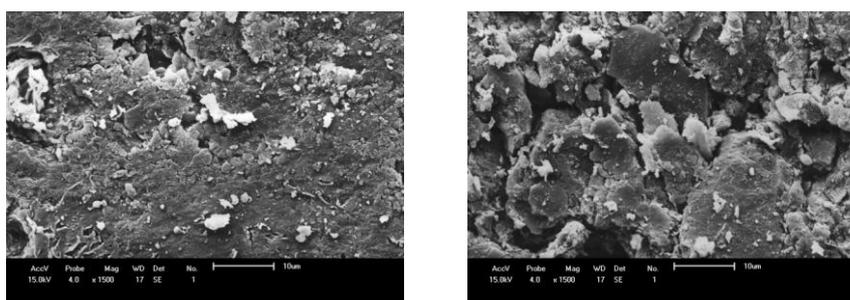


Figura4 – Microscopia eletrônica de varredura na ampliação de 1500X para a cerâmica imersa e sem secagem após cada imersão: (a) 5X, (b) 10X e (c) 15X.

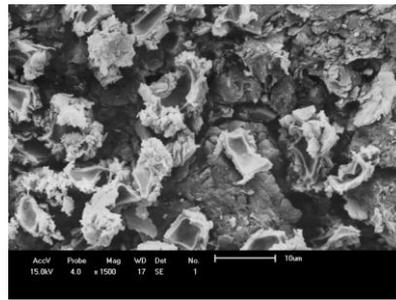
Percebe-se que nessas figuras existe pouco material depositado depois da pastilha ser sinterizada. Deve-se notar que não foi possível produzir com esta metodologia uma pele contínua no suporte, uma vez que mesmo com a imersão de 15X teve-se pouco ou quase nada de material depositado após a sinterização.

A figura 5 irá mostra a deposição feita seguida de secagem após cada imersão, com o aumento do número de imersões de 5, 10 e 15 vezes, para as figuras 5(a), 5(b) e 5(c), respectivamente.



(a)

(b)



(c)

Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura na ampliação de 1500X para a cerâmica imersa de forma lenta em: (a) 5X, (b) 10X e (c) 15X.

Pode-se observar que nestas figuras uma quantidade maior de ZrO_2 depositada foi obtida para a amostra com 15 deposições na resina e com secagem por uma hora após cada deposição. Nas outras figuras quase não se observa a deposição de ZrO_2 , isto se deve basicamente ao número de camadas depositadas nas pastilhas ainda não serem suficientes para que fosse produzido uma pele contínua no suporte. Esta pouca deposição de material é uma característica do método Pechini, que apresenta um baixo rendimento, ou seja, uma produção de pó após a calcinação (sinterização) muito baixa, menor do que 10% do material depositado. Portanto, de acordo com os resultados apresentados pelas imagens do MEV, é recomendado fazer um número maior de deposições (maiores do que 30X) ou fazer a deposição de 15X com uma resina que tenha uma viscosidade maior do que a utilizada.

Conclusões

O método Pechini permitiu a obtenção do óxido de zircônio; A curva ilustra um pico exotérmico em torno de 400 °C, que corresponde a decomposição do complexo metálico. Já na amostra calcinada a 900°C temos que se têm apenas fases monoclinica do óxido de zircônio. As micrografias apresentaram partículas dispersas e não uniformes. As imagens de MEV do suporte evidenciou pouca deposição de material calcinado para formar uma película

continua no suporte, sendo recomendado um numero maior de deposições (maior que 30X) ou uma resina que apresente uma viscosidade maior do que a utilizada.

Referências Bibliográficas

1. ANÔNIMO, Technical Report, SC 10178-C(EDB), Montpellier/Glasgow/Languedoc, 1991. *Preparations and Characterization of Ceramic Membranes and Calcined Oxide Powders*, SC 10178- C (EDB), Final Report –September 1991.
2. BHAVE R.R., *Inorganic Membranes-Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York,1991.
3. BURGGRAAF, A. J.;LEENAARS, A. F.M.;KEIZER,K.; *The preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultrafine Pores. The Formation of Supported Membranes*. J.Coll.Inter.Sci., v.105,p. 27-40, 1985.
4. BURGGRAAF, A.J.; COT, L.; *Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology*. Elsevier Science and Technology Series4, Elsevier. Amsterdam, 1996.
5. COT, L.; *Les Membranes Inorganique: Une Nouvelle Classe de Materiaux Cerámique*, J. Chim Phys, v. 88, p. 2083-2095, 1991.
6. COT, L.;*“Inorganic Membranes: Preparation Characterization, Specific Applicatioons”*, Ind.Cer., v. 8, nº 1, 1988.
7. DANA,J.D.; *“Variação na composição dos minerais”*. IN: Manual de Mineralogia. 1.ed. Rio de Janeiro. Livros técnicos e científicos S.A., 213: v.1, cap.4, 1974.

8. DURAN. P.; GUTIERREZ. D.; TARTAJ. J.; BANARES. A.; MOURE. C. “*On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the Synthesis of BaTiO₃ from (Ba,Ti) polymeric organic precursors*”. Journal of the European Ceramic Society. 22: 797-807, 2001.
9. HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R.; *Processos de Separação com Membranas*. Escola piloto de engenharia química, COPPE/UFRJ- Programa de Engenharia Química, março de 1997.
10. HENCH, L.L.; ULRICH, D.L.; *Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*- Florida, J.W.Sons, p. 148-151, 1984.
11. LABORT, A.; YOUNG, D.; GUIZARD, C.; PATERSON, R.; COT, L.; *Alumina nanofiltration membranes from sol-gel process*, Key Engineering Materials, nº 61e 62, p. 395-398, 1991.
12. MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991.
13. PECHINI, M.P.; *Method of Preparing Lead and Earth Titanates and Niobates and Coating Methods Using the Same to form Capacitor*, U.S., Patent 3330697, 1967.
14. PREUDHOMÉ, J. and TARTE, P. “*Infrared Studies of Spinels – I: A critical discussion of the actual interpretations*”. Spectrochimica Acta, 27A: 961-968, 1970.
15. RASHAD, M.M., BAILOUMY, H.M., 2008. “*Effect of thermal treatment on the Crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes*”, Journal of Materials Processing Technology, v. 195, pp. 178-185.

16. RICCI, D.R.; *Otimização do processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio*, 1989. Dissertação mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
17. SCARDI, P., LEONI, M., BERTINI, L., et al., 1997. “*Residual Stress in partially-stabilised-zirconia TBCs: experimental measurement and modeling*”, *Surface and Coatings Technology*, v.94-95, pp. 82-88.
18. SANTOS, L.R.B.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H.; *Efeito da Concentração de Suspensão Coloidal na Formação de Membranas Suportadas de SnO₂*, Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 10 a 13 de junho de 1995.
19. STEVENS, R. *Zirconia and zircônia ceramics*. London, U.K.: Magnesium Elektron, 1986.
20. TAI, L. M. e LESSING, P.A.; “*Modified resin intermediate processing of perovskite powder: Part I – Optimization of polymeric precursor*”. *Journal of Materials Research*. 7(2): 502-510, 1992.
21. UHLHORN, R.J.R.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A.J.; *Gas transport and separation with ceramic membranes, Part II. Synthesis and separation properties of microporous membranes*. *Journal of Membrane Science*, v.66, p. 271-287, 1992.
22. WEI, W-C, LIN, Y-P., 1998. “*Processing character of MgO partially stabilized zirconia (PSZ) in size grading prepared by injection molding*”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.18, pp. 2107-2116.