

## MEMBRANA CERÂMICA FABRICADA COM ALUMINA SINTETIZADA PELO MÉTODO PECHINI PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE MICROFILTRAÇÃO

M. C. da Silva<sup>1\*</sup>, F. N. da Silva<sup>1</sup>, H. L. Lira<sup>1</sup>, N. L. de Freitas<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Avenida Aprígio Veloso, 882, 58429-900. Campina Grande, Paraíba.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento. Rua Luiz Grande, S/N - CEP 58540-000 – Sumé – PB, Brasil.

[\\*mirelecsilva@hotmail.com](mailto:mirelecsilva@hotmail.com)

### RESUMO

*Diante da diversidade de áreas as quais se enquadram aplicações de membranas cerâmicas, a literatura tem apresentado grande interesse por parte de pesquisadores para obtenção desses materiais com pós sintetizados por diferentes métodos químicos. Assim, esse trabalho tem como objetivo a síntese de alumina pelo método Pechini, na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico, calcinada a 1100°C, para obtenção de membranas. Os pós sintetizados foram caracterizados por análise térmica, DRX e distribuição granulométrica, já as membranas foram caracterizadas por MEV e porosimetria de mercúrio. Os resultados para síntese dos pós demonstraram perda de massa total de 61,60%, apresentando a fase alfa-alumina com tamanho de cristalito 45,2 nm. Quanto às membranas, essas apresentaram partículas distribuídas de forma heterogênea, com tamanhos variados e geometria irregular, atingindo diâmetro médio de poros de 0,6 µm e porosidade de 47%, sendo dessa forma caracterizadas para aplicação em processos de microfiltração.*

Palavras-chave: alumina, Pechini, membrana.

## INTRODUÇÃO

Membranas cerâmicas possuem características superiores quando comparadas com as membranas poliméricas, podemos citar a sua excelente estabilidade física, química e biológica, alta permeabilidade, resistência à irradiação UV, são resistentes a muitos agentes de limpeza, tais como o ácido, cloro, e solventes, podem também ser esterilizadas em maior temperatura e exibem um tempo relativamente longo de vida quando em comparação com os materiais poliméricos <sup>(1)</sup>.

A literatura tem reportado anualmente um elevado número de trabalhos onde destacam a síntese de pós cerâmicos para a fabricação de membranas na busca de confeccionar tais materiais com maior homogeneidade no que se refere a distribuição e geometria dos poros nela contidos. Dentre tais trabalhos podem ser citados: Kazuhiro et al.<sup>(2)</sup>, que obtiveram membranas de sílica-zircônia com diferentes percentuais de zircônia preparados pelo processo sol-gel para testar a sua estabilidade e o desempenho na separação de H<sub>2</sub> em condições hidrotérmicas. Etienne et al.<sup>(3)</sup>, prepararam membrana de zircônia pelo processo sol-gel, atingindo poros de 4 nm de diâmetro e Cordeiro et al.<sup>(4)</sup>, que obtiveram membranas assimétricas conformadas de alumina sintetizada pelo método de reação de combustão.

Dentre os métodos químicos realizados em laboratório para síntese de nanopós encontra-se o método Pechini. Também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi patenteado em 1967 por Magio Pechini<sup>(5)</sup>, onde o mesmo usou ácido cítrico como agente quelante para a captura de cátions, os quais foram dissolvidos em solução de etilenoglicol, e em seguida, aqueceu a solução para promover esterificação e polimerização para formar um gel de resina. A resina foi levada para a etapa de pirólise a uma temperatura em torno 300°C para eliminação da matéria orgânica. Finalmente, o material após pirolisado foi calcinado a temperaturas mais elevadas para formar pós. Segundo Kakihana<sup>(6)</sup> o método Pechini também oferece muitas vantagens sobre as reações no estado sólido convencional, tais como menores temperaturas e tempo de processamento, maior homogeneidade e pureza e maior capacidade para fabricar filmes finos feitos com pós de partículas submicrométricas.

A alumina, também conhecida como óxido de alumínio, é facilmente sintetizada pelo método Pechini. É utilizada principalmente para a fabricação de refratários<sup>(7)</sup>, abrasivos e porcelanas<sup>(8)</sup>, em elementos moedores (esferas e cilindros)<sup>(9)</sup>, peças de implantes<sup>(10)</sup>, substratos para microeletrônica<sup>(11)</sup> pistões de bombas, bicos de pulverização agrícola, tubos de alumina translúcida em lâmpadas de sódio, entre outras aplicações<sup>(12)</sup>. Apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, dependendo das condições empregadas durante a síntese do hidróxido precursor e do tratamento térmico de transformação deste hidróxido em uma alumina de transição.

Quanto à utilização do óxido de alumínio para aplicações dentro da tecnologia de membranas, a literatura apresenta vários estudos para a fabricação de membranas cerâmicas. Cordeiro et al.<sup>(4)</sup> produziram membranas assimétricas de alumina para aplicação em processos de microfiltração; Yamaguchi et al.<sup>(13)</sup> apresentaram em sua pesquisa um novo método para formar uma membrana híbrida composta de nanocompósitos de sílica-surfactante e uma membrana de alumina porosa, através do qual o transporte seletivo de moléculas pela membrana torna-se possível. No sistema proposto os autores concluíram que a membrana tem uso potencial não só para a ciência de separação, mas também em tecnologias de catálise e chip; Kusakabe et al.<sup>(14)</sup> confeccionaram tubo de suporte  $\alpha$ -alumina poroso, polido com uma zeólita do tipo X em pó finamente dividido para utilização como sementes. Os autores atingiram permeabilidade de  $\text{CO}_2$  superior a  $10^{-7} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , e a permeabilidade seletiva de  $\text{CO}_2$  em  $\text{N}_2$  de 20-100.

Dessa forma esse trabalho tem como objetivo a síntese do óxido de alumínio pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico:cátion metálico e de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967)<sup>(5)</sup> para fabricação de membranas cerâmicas para aplicação em processos de microfiltração.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a síntese da alumina pelo método Pechini foram utilizados como materiais: ácido cítrico monohidratado -  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - de massa molecular 210,44

g/mol, nitrato de alumínio -  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – de massa molecular 375,13 g/mol e etilenoglicol -  $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$  - massa molecular 62,07 g/mol. A síntese da alumina pelo método Pechini foi realizada de acordo com a relação molar ácido cítrico e cátion metálico na proporção de 2:1 e o etilenoglicol foi adicionado a uma razão de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico de acordo com a metodologia proposta por Pechini<sup>(5)</sup>.

Foi efetuada a diluição do ácido cítrico em 400 ml de água destilada dentro de um becker sobre uma placa aquecedora com agitação constante a 70°C. Após homogeneização completa da solução foi adicionado o nitrato de alumínio. A solução permaneceu na mesma temperatura e agitação durante 24h para ser adicionado o etilenoglicol onde a temperatura da placa foi elevada em torno de 110°C, onde foi obtida a resina. Finalmente o material (resina) foi transportado para um forno mufla a 400°C/1h a uma taxa de aquecimento de 10°C/min para etapa de pirólise e posterior calcinação a 1100°C.

As amostras de alumina foram caracterizadas por análise térmica realizada em um analisador térmico, modelo RB – 3000 – 20, fabricado pela empresa BP Engenharia, com taxa de aquecimento de 12,5 °C/min, em atmosfera de nitrogênio, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1000°C, difração de raios X em um difratograma de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e varredura de 10 a 80°. Os dados de difração de raios X coletados foram usados para identificação das fases e cálculo do tamanho de cristalito a partir da linha de alargamento usando-se a equação de Scherrer<sup>(15)</sup>, as amostras também foram caracterizados por distribuição granulométrica em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser, marca Malvern modelo Mastersize 2000 e por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550.

Para caracterização da membrana, foi feita uma amostra da mesma por meio de conformação por prensagem uniaxial em um molde de aço inoxidável, a 3 toneladas durante 1 min, seguida de uma etapa de queima em um forno elétrico a 1200°C/1h.

A membrana foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550 e

foi efetuada a porosimetria por meio de um porosímetro de mercúrio modelo Autopore IV da marca Micromeritics

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o resultado da curva de perda de massa do pó sintetizado, antes da etapa de calcinação, em função da temperatura.

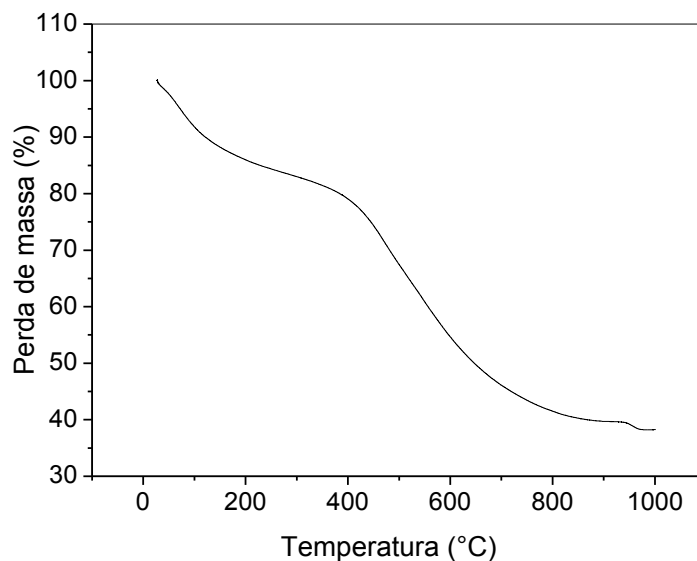


Figura 1- Curva termogravimétrica da amostra do pó sintetizado, antes da etapa de calcinação.

Observa-se por meio da curva termogravimétrica dois eventos referentes a perda de massa do material pirolisado. O primeiro evento inicia-se a 27°C e prossegue até os 378°C atingindo um percentual de perda de 20% referente à perda de água proveniente do processo de síntese do material. Um segundo evento acontece entre 378°C até o fim da análise apresentando uma perda de 41,60% equivalente à queima de material orgânico residual da síntese completando um percentual de perda de massa no total de 61,60%.

A Figura 2 apresenta os difratogramas das aluminas sintetizadas pelo método Pechini. Pode-se observar que a alumina apresentou-se monofásicas, ou seja, ocorreu apenas a formação da fase cristalina correspondente (ficha padrão JCPDF 10-0173).

De acordo com o difratograma percebe-se que a fase mais estável da alumina, a  $\alpha$ -alumina, foi atingida para a temperatura de calcinação utilizada, nesse caso,

1100°C. A fase está representada por picos intensos, bem definidos com largura indicando a natureza nanométrica dos pós da alumina obtidas.

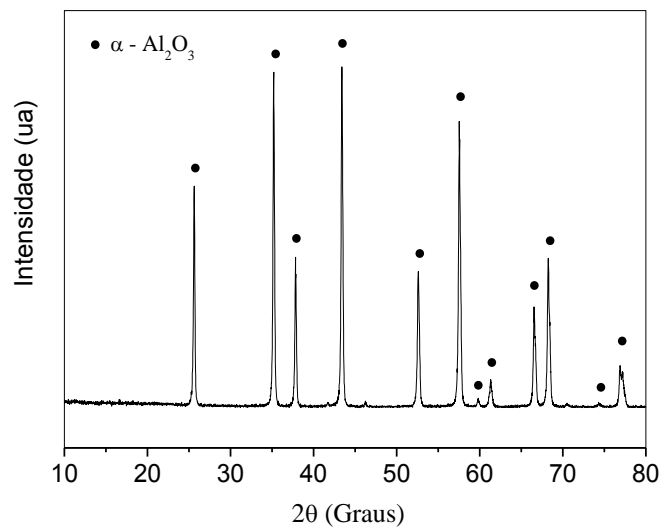


Figura 2 - Difratograma obtido a partir de difração de raios X da alumina sintetizada pelo método Pechini após etapa de calcinação a 1100°C.

Por meio de um método onde consiste na precipitação de um precursor que contém boemita misturada com um polímero, Ruiz et al.<sup>(16)</sup> também obtiveram a fase  $\alpha$ -alumina, porém, em temperaturas acima de 1200°C e alguns traços quando calcinada a 1050°C em nitrogênio. Cartaxo<sup>(17)</sup> conseguiu atingir apenas alguns traços da  $\alpha$ -alumina por meio da utilização de ativação química a partir do acetato de alumínio na temperatura de calcinação de 1100°C.

O tamanho de cristalito atingiu dimensões nanométricas, representado pelos alargamentos dos picos no difratogramas, apresentando o valor de 51,4 nm. Silva et al.<sup>(18)</sup> atingiram valores de 22,16 e 6,75 nm quando sintetizaram alumina por reação de combustão no forno mufla a 800 e 900°C. Quanto a cristalinidade, a alumina atingiu seus 88% com microdeformação de 0,00236%.

A Figura 3 apresenta o resultado de distribuição granulométrica da alumina sintetizada pelo método Pechini.

De acordo com a Figura 3 observa-se que a alumina apresenta larga faixa para a distribuição do tamanho do diâmetro dos aglomerados da amostra exibindo um modelo monomodal. Quanto ao comportamento da curva dos valores cumulativos a distribuição abrange uma faixa entre aproximadamente 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ .

Com relação ao comportamento da curva referente ao histograma, a alumina sintetizada apresentou 50% dos aglomerados, ou seja, valor mediano de 12,3  $\mu\text{m}$ . Aglomerados com tamanho maiores que 5 até 10  $\mu\text{m}$  são caracterizados como duros (*hard*) de difícil desaglomeração. Acima de 10  $\mu\text{m}$  são considerados agregados.

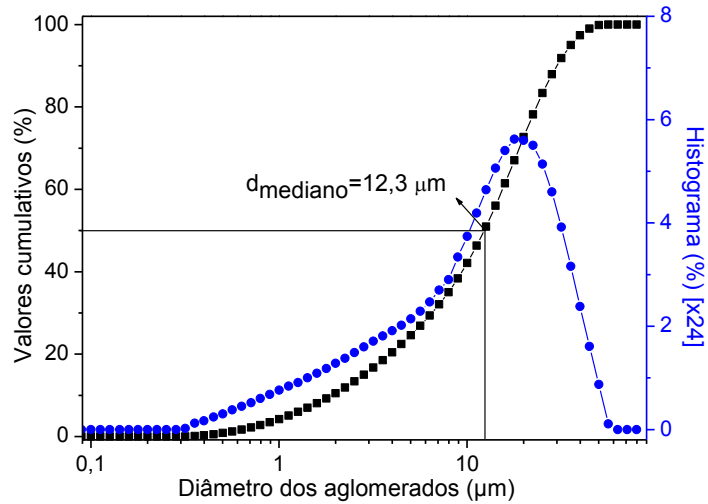


Figura 3 - Distribuição granulométrica da alumina sintetizada pelo método Pechini na relação 2:1 de ácido cítrico e cátion metálico.

Esse resultado possibilita direcionar a aplicação da alumina em diferentes ramos segundo sua necessidade no que se refere a dimensão de seus aglomerados sem a necessidade de elevar a temperatura de calcinação ou ainda necessitar de outras etapas no processo, como a moagem, por exemplo.

A Figura 4 exhibe as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de alumina sintetizada pelo método Pechini, calcinada a 1100°C.

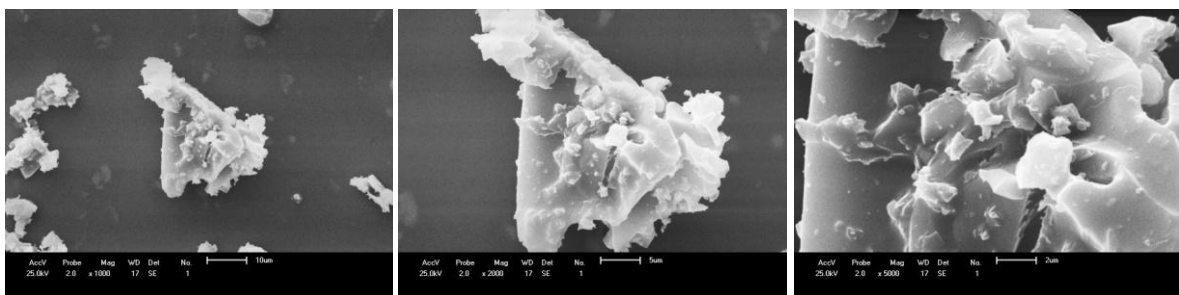


Figura 4 - Micrografias da alumina sintetizada pelo método Pechini na relação de 2:1 ácido cítrico:cátion metálico calcinada a 1100°C em diferentes aumentos.

De acordo com as micrografias percebe-se que em geral as partículas estão distribuídas de forma heterogênea, com tamanhos variados e geometria irregular

sobre grandes aglomerados com aspecto de elevada densidade com uma forte tendência para um estado de agregação das partículas. Este tipo de aglomerado é típico da estrutura da  $\alpha$ -alumina e também foi observado por Freitas et al.<sup>(19)</sup> quando estudaram a obtenção de alumina por reação de combustão em diferentes composições e por Cordeiro et al.<sup>(4)</sup>.

A Figura 5 exibe as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal e da superfície da membrana.

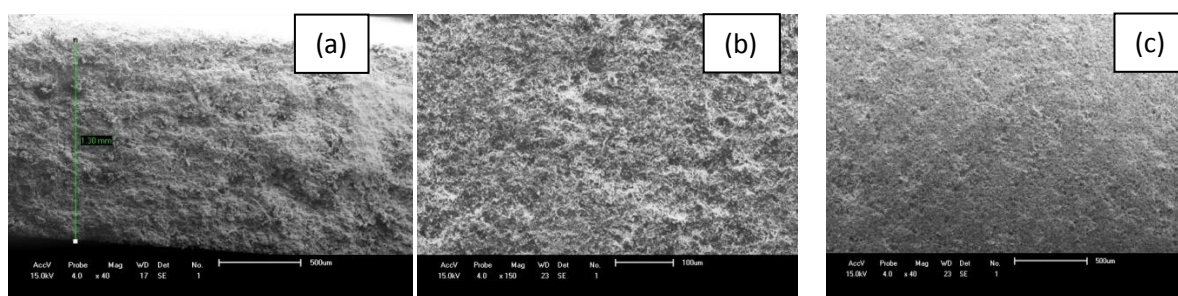


Figura 5 - Micrografias da membrana cerâmica para as áreas de (a) espessura (b) área de fratura (c) superfície.

Observando as micrografias percebe-se nitidamente uma maior homogeneidade de distribuição e tamanho de partículas para as áreas de superfície da membrana quando comparadas a área de fratura. É possível verificar a ausência de trincas e defeitos superficiais nas amostras e a presença de poros para todas as áreas analisadas.

Nota-se também com base nas micrografias, especialmente nas referentes à área de fratura, a formação de pescoço e coalescência dos grãos, caracterizando a sinterização da peça, assim como é visível a presença de espaços entre os grãos coalescidos o que permite a seletividade da filtração.

As imagens não possibilitam classificar os suportes quando ao tamanho dos diâmetros dos poros.

A Figura 6 apresenta a curva de distribuição das dimensões dos poros da membrana, obtida por meio da técnica de porosimetria por intrusão ao mercúrio.

O resultado obtido apresenta a membrana com diâmetro médio de poros de 0,6  $\mu\text{m}$  atingindo uma porosidade de 47%. Com base na curva apresentada na Figura 6 percebe-se que a maioria dos valores referentes ao diâmetro médio



dos poros estão na faixa de 1 a 0,4  $\mu\text{m}$ . Quanto a porosidade apresentada, quanto maior esse valor, menor será a resistência ao fluxo material que passa através da membrana.

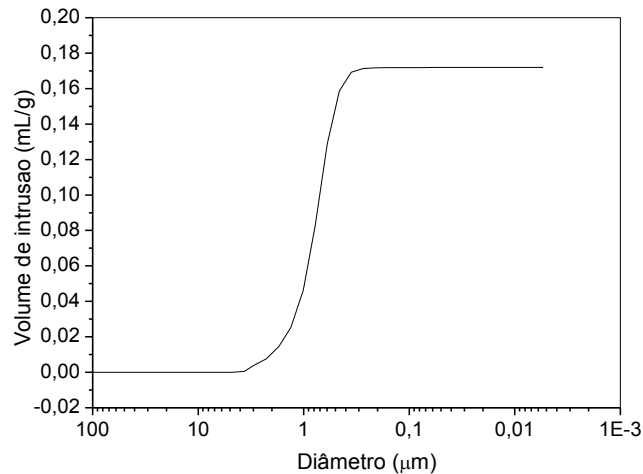


Figura 6 – Curva referente a distribuição de dimensão dos poros da membrana realizada de acordo com o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Conforme descrito na literatura por Habert et al.<sup>(20)</sup>, a porosidade final da membrana e o tamanho médio de poros dependem, entre outros, do material, da granulometria do pó, da pressão aplicada no molde e da temperatura de sinterização, ou seja, a complexa morfologia para montagem da membrana assimétrica não pode ser justificada com base em uma caracterização apenas, mas sim, um resultado justificando o outro.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e apresentados no presente trabalho, conclui-se que o método químico para síntese de pó estudado, o método Pechini, é eficiente para obtenção da alumina, permitindo atingir a fase mais estável do material com calcinação a 1100°C. A perda de massa total foi de 61,60%, com tamanho de cristalito atingido pela amostra de 51,4 nm e 88% de cristalinidade. A alumina sintetizada apresentou 50% dos aglomerados, o valor mediano de 12,3  $\mu\text{m}$ . Quanto às membranas foi possível verificar a ausência de trincas e defeitos superficiais com poros atingindo diâmetro médio de poros de

0,6 µm e porosidade de 47%, sendo classificada dessa forma para aplicações em processos de microfiltração.

## REFERÊNCIAS

1. GOEI, R.; LIM, T. T. Asymmetric TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalytic ceramic membrane with porosity gradient: Effect of structure directing agent on the resulting membranes architecture and performances. *Ceram. Int.*, v. 40, n. 5, p. 6747-6757, 2014.
2. KAZUHIRO, Y.; YOSHIO, H.; HIRONORI, F.; TOSHINORI, MASASHI, T. Hydrothermal stability and performance of silica-zirconia membranes for hydrogen separation in hydrothermal conditions. *J. Chem. Eng. Jpn.*, v. 34, n. 4, p. 523-530, 2001.
3. ETIENNE, J; LARBOT, A.; JULBE, A.; GUIZARD, C.; COT, L. A microporous zirconia membrane prepared by the sol-gel process from zirconyl oxalate. *J. Membrane Sci.* v. 86, n. 1–2, p. 95–102, 1994.
4. CORDEIRO, V. V.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DIAS, G.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. *Mater. Sci. Forum*, v. 660, n. 61, p. 58-62, 2010.
5. PECHINI, N. U.S. Patent. n. 3, 330.697, 1967.
6. KAKIHANA, M. – Invited Review – “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, n. 6, p.7- 55, 1996.
7. GEHRE, P.; WENZEL, C.; ANEZIRIS, C. G. Investigation of shaped alumina based refractories used in slagging gasifiers. *Ceram. Int.*, v. 37, n. 5, p. 1701-1704, 2011.
8. ADDISON, O.; MARQUIS, P. M.; FLEMING, G. J. P. The impact of modifying alumina air abrasion parameters on the fracture strength of a porcelain laminate restorative material. *Dent. Mater.*, v. 23, n. 11, p. 1332-1341, 2007.
9. HAO, L.; LU, Y.; SATO, H.; ASANUMA; H. Fabrication of zinc coatings on alumina balls from zinc powder by mechanical coating technique and the process analysis. *Powder Technol.*, v. 228, n. 1, p. 377-384, 2012.

10. AFFATATO, S.; TADDEI, P.; CARMIGNATO, S.; MODENA, E.; TONI A. Severe damage of alumina-on-alumina hip implants: Wear assessments at a microscopic level. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 32, n. 14, p. 3647-3657, 2012.
11. BOSNELL, J. R. The effect of the physical properties of alumina substrates on their use in microwave hybrid circuits. *Microelectron. Reliab.*, v. 3, n. 10, p. 33, 1971.
12. ALVES, A. K. Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel. 2005. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.
13. YAMAGUCHI, A.; UEJO, F.; YODA, T.; UCHIDA, T.; TANAMURA, Y.; YAMASHITA, T.; TERAMAE, No. Self-assembly of a silica-surfactant nanocomposite in a porous alumina membrane. *Nat. Mater.* v. 3, n. 1, p. 337 – 341, 2004.
14. KUSAKABE, K.; KURODA, T.; MURATA, A.; MOROOKA, S. Formation of a Y-type zeolite membrane on a porous  $\alpha$ -alumina tube for gas separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 3, p. 649–655, 1997.
15. KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures. Wiley. New York. EUA. 1962, p.491.
16. RUIZ, M. M. M.; MAQUEDA, L. A. P.; CORDERO, T.; BALEK, V.; SUBRT, J.; MURAFÁ, N.; COSP, J. P. High surface area  $\alpha$ -alumina preparation by using urban waste. *Ceram. Int.*, v. 35, n. 6, p. 2111-2117, 2009.
17. CARTAXO, J. M.; GALDINO, M. N.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. Síntese de alumina- $\alpha$  utilizando acetato de alumínio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos.* v. 6, n. 3, p. 194-197, 2011.
18. SILVA, M. C.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, L. L.; FREITAS, N. L. Effect of reaction temperature in the alumina preparation by combustion in a muffle furnace. *Mater. Sci. Forum*, v. 775 – 776, n. 1, p. 687-691, 2014.
19. N. L. FREITAS, E. FAGURY-NETO, H. L. LIRA, L. GAMA, R. H. G. A. KIMINAMI, A. C. F. M. COSTA. Combustion synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *Mater. Sci. Forum*, v. 530-53, p. 631-636, 2006.
20. HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: e-papers, 2006. 180p.

## **CERAMIC MEMBRANE PREPARED WITH SYNTHESIZED ALUMINA BY PECHINI METHOD TO BE APPLIED IN MICROFILTRATION PROCESS**

### **ABSTRACT**

*Given the diversity of areas which are ceramic membrane applications, the literature has presented a great interest on the part of researchers to obtain these materials with synthesized powders by different chemical methods. Thus, the aim of this work is to synthesize alumina by Pechini method, with 2:1 ratio of citric acid: metal cation, calcined at 1100°C, to prepare membrane. The powders were characterized by thermal analysis, XRD and particle size distribution. The membranes were characterized by SEM and mercury porosimetry. The results for the powders showed a total loss of mass of 61.60%, alpha alumina phase and crystallite size of 45.2nm. In relation to the membranes, the images from SEM showed particles distributed unevenly, with different sizes and irregular geometry, with average pore diameter of 0.6µm and porosity of 47%. This membrane is characterized to be applied in microfiltration process.*

Keywords: alumina, Pechini, membrane.