

PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DO TIPO (γ -ALUMINA E α -ALUMINA) E APLICAÇÕES NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Antusia S. Barbosa¹, Antonielly S. Barbosa¹, Meiry Gláucia F. Rodrigues¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso, Bodocongó, 58100-900 Campina Grande-PB, Brasil.

E-mail: antusiasb@hotmail.com

RESUMO

O propósito do presente estudo foi a preparação de membranas cerâmicas do tipo alfa-alumina e gama-alumina através do método da conformação e sinterização (prensagem de pó), para posteriormente serem investigadas na capacidade de adsorção em solventes orgânicos (gasolina e diesel). As membranas cerâmicas (alfa-alumina e gama-alumina) foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Porosimetria de mercúrio. Baseado nos resultados de difração de raios X (DRX) é possível evidenciar a presença dos picos característicos das aluminas (alfa e gama) após seu processo de obtenção. Foram observados diferentes morfologia e diâmetro médio dos poros, através das técnicas Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Porosimetria de mercúrio respectivamente. O teste de capacidade de adsorção comprovou que a membrana cerâmica gama-alumina se mostrou mais eficiente quando comparada com a membrana cerâmica alfa-alumina.

Palavras-Chave: Membrana cerâmica, adsorção, α -alumina e γ -alumina.

INTRODUÇÃO

Membranas cerâmicas vêm ganhando mais atenção nas aplicações industriais, como alimentos, produtos farmacêuticos e indústrias de eletrônicos, etc, devido à sua excelente estabilidade térmica, química e mecânica, maior eficiência de separação, maior tempo de vida e facilidade de limpeza. Em geral, o desempenho de todas as membranas cerâmicas depende principalmente do suporte poroso. Um suporte de uma membrana deve possuir excelente resistência mecânica, maior permeabilidade, a distribuição de tamanho de poro estreita e baixo custo de fabricação. Os referidos parâmetros dependem principalmente da temperatura, da matérias-primas de partida, sinterização e do método de fabricação (1).

Nos últimos anos, nanofiltração (NF) tem sido amplamente aplicada na adsorção de solventes orgânicos (2). Nanofiltração de solvente orgânico (OSN) é uma tecnologia emergente, uma vez que oferece um processo alternativo de separação economicamente interessante para uma química mais sustentável. Permitir uma eficiência energética e separação altamente seletiva, OSN tem o potencial de substituir parte de uma enorme quantidade de processos de separação TR adicionais, principalmente térmicos utilizados na indústria química (3).

Geralmente, a maioria das membranas inorgânicas (cerâmicas) porosas são preparado a partir de alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), e de sílica (SiO_2) (4).

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais importantes e utilizados atualmente, sendo empregado em várias áreas da engenharia, em aplicações que requerem desde resistência ao aquecimento e ao desgaste como também em áreas como a ótica e nos biomateriais (5, 6). A α -alumina e suas relacionadas fases de transição têm sido amplamente utilizadas em tecnologias de separação que necessitam de escala nano porosidade, área de superfície específica elevada e dos locais de superfície cataliticamente ativos (4, 7). A formação da sua fase termodinamicamente estável é observada quando a temperatura atinge um valor de 1650°C ou superior (8, 9).

Entre todas as fases de transição da alumina, a γ - alumina é uma das fases ativas mais importantes com um grande número de aplicações em

catálise, devido apresentarem uma grande área de superfície, estrutura porosa apropriada e acidez superficial (10). A γ - Al_2O_3 apresenta grande potencial para aplicações como adsorventes, catalisadores, suportes catalíticos e avançados materiais cerâmicos (11).

Dentro deste contexto, este trabalho consiste em sintetizar membranas cerâmicas do tipo (γ -alumina e α -alumina) para avaliar seu desempenho no teste de capacidade de adsorção em gasolina e diesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina)

Para a síntese da membrana cerâmica (α -alumina), foi utilizada uma alumina comercial. Prepararam-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40 % de alumina; 0,2 % de PABA ácido para-amino benzóico (dissolvido em álcool); 0,5 % de ácido oléico (lubrificante) e 59,3 % de álcool etílico. Moeu-se a mistura durante 1 hora em um moinho de bolas e então colocou-se na estufa por 24 horas a 60 °C; umidificou-se com 7 % de água, deixou-se repousar por um dia. Pesou-se 3 g do material e colocou-se no molde. A prensagem foi realizada com 4 toneladas. O material prensado foi submetido a sinterização a 1200 °C por 1 hora.

O suporte cerâmico (α -alumina) foi obtido na forma de disco, onde o mesmo possuía a seguinte configuração: 3,6 mm de espessura e 26,6 mm de diâmetro.

Para a síntese da membrana cerâmica (γ -alumina), inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) P.A, em forno mufla, a uma temperatura de 1000 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas. E a metodologia seguinte foi similar para síntese do suporte cerâmico (α -alumina), com a diferença de que o material prensado foi submetido a sinterização a 750 °C por 1 hora.

Caracterização

Difração de Raios X (DRX): Para os dados coletados das amostras foram utilizado o método do pó, empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo

de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 0° a 70°.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, Quanta 200 FEG.

Porosimetria de mercúrio: A porosimetria de mercúrio foi executada em um equipamento (porosímetro de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.05).

Capacidade de Adsorção

A capacidade de adsorção da gasolina foi medida seguindo o método baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2cm. Em uma cesta (de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00 g do material a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado em contato com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, realizou-se uma nova pesagem. Com base nos dados obtidos a quantidade de gasolina adsorvida foi calculada a partir da equação (A):

$$Ad = \frac{(P_1 - P_2)}{P_2} \times 100 \quad (A)$$

Onde, P1 é o Peso do material após adsorção; P2 é o Peso do material adsorvente seco; Ad é a Capacidade de adsorção em gramas de solvente por gramas de adsorvente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2, estão mostrados os difratogramas das membranas cerâmicas (γ-alumina e α-alumina), respectivamente.

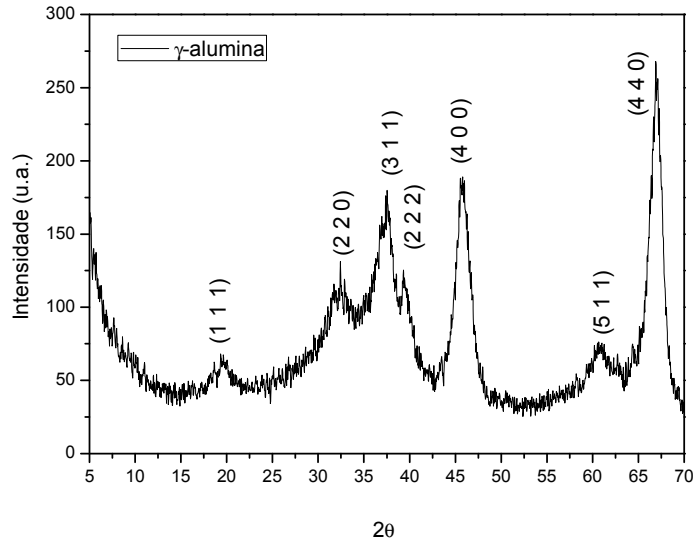


Figura 1. Difratoograma da membrana cerâmica (γ -alumina).

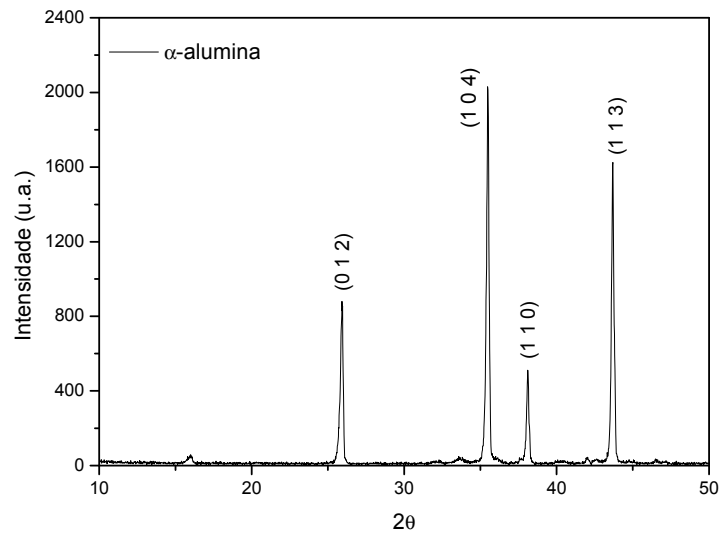


Figura 2. Difratoograma da membrana cerâmica (α -alumina).

Por meio do difratograma de raios X (Figura 1) é possível observar os picos característicos bem resolvidos. Com o auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data) foi identificado a presença de picos indicando a formação da γ -alumina (ficha padrão JCPDS Card No. 10 - 0425).

A partir do difratograma apresentado na Figura 2, verifica-se a presença da fase cristalina estável α -Al₂O₃ (ficha padrão JCPDF 10 - 0173) para a membrana cerâmica. De acordo com o DRX pode-se classificar o suporte cerâmico (α -alumina) como material cristalino e puro.

Segundo (12) quando a alumina é sinterizada numa faixa de temperatura entre 1100 e 1300 °C, a única fase presente é a alfa. Além disso, a alfa alumina (α -Al₂O₃) é considerada a fase mais estável dentre as fases da alumina.

As imagens, obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura, referente as membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) estão mostradas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

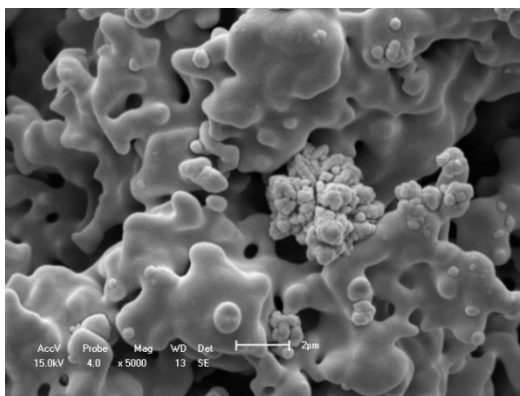


Figura 3. Micrografia da membrana cerâmica (γ -alumina).

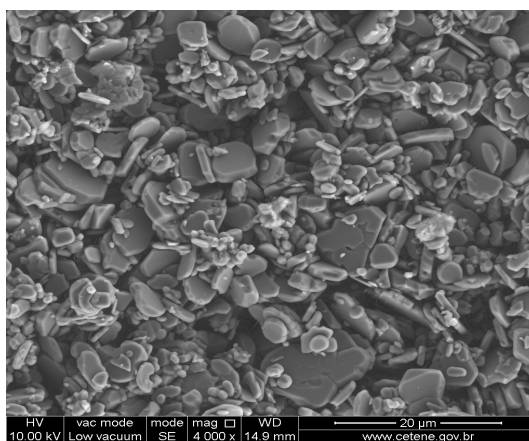


Figura 4. Micrografia da membrana cerâmica (α -alumina).

De acordo com a micrografia (Figura 3) da membrana cerâmica (γ -alumina) obtida a 1000 °C observa-se uma microestrutura homogênea com presença de poros intergranulares.

De acordo com a micrografia (Figura 4) da membrana cerâmica obtida a 1200 °C observa-se uma microestrutura heterogênea com regiões de grãos

grandes e regiões de grãos pequenos de formas irregulares. O tamanho dos grãos quanto à forma dos grãos apresentam estrutura heterogênea.

De uma forma geral as membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina) mostram-se de forma compacta com ausência de trincas ou defeitos superficiais. Este comportamento também foi observado por (13).

As características das membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina) obtidas por porosimetria de mercúrio são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades das membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina).

Tipo	Sinterização (°C)	Fase	Diâmetro médio dos poros (μm)	Porosidade (%)
α -alumina	1200	α -alumina	0,71	33,37
γ -alumina	1000	γ -alumina	0,02	37,95

De acordo com os valores de diâmetros médios dos poros, as membranas cerâmicas, podem ser classificados como membranas de microfiltração e ultrafiltração, respectivamente, conforme (14, 15). E em virtude de suas estreitas faixas de distribuição de tamanho de poros, é muito provável que as membranas tenham alta seletividade. Comparando-se as características das membranas cerâmicas, verifica-se diferenças nas suas propriedades.

Os resultados experimentais de capacidade de adsorção para as amostras membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina), para a gasolina e querosene são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Capacidade de adsorção das membranas.

Amostras	Capacidade (g de diesel/g de amostra)	Capacidade (g de gasolina/g de amostra)
γ -alumina	69,81	28,01
α -alumina	44,73	7,26

De acordo com os resultados expostos na Tabela 2 é possível observar:

- i) Altos valores de capacidade de adsorção em diesel e gasolina para a membrana cerâmica (γ -alumina), apresentando maior capacidade de

remoção com a membrana cerâmica γ -alumina quando comparado com a α -alumina.

- ii) Baixo valor para o suporte cerâmico (α -alumina) na remoção da gasolina e altos valores de capacidade de adsorção em diesel.

Os dados indicam que a contribuição da membrana cerâmica (γ -alumina) é muito maior do que a da membrana cerâmica (α -alumina). Este comportamento pode ser explicado através das características diferentes das membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) conforme mostrado na Tabela 1. Trabalhos realizados no laboratório de desenvolvimento de novos materiais (16, 17) mostram que argilas organofílicas adsorvem gasolina com valores de 5,62 e 5,13 respectivamente e diesel com valores de 5,37 e 3,10 respectivamente. Ao comparar os resultados encontrados neste estudo com a literatura (16, 17) verifica-se que os valores de capacidade de adsorção em diesel e gasolina foram muito superiores, demonstrando que as membranas cerâmicas são materiais muito promissores para capacidade de adsorção em diesel e gasolina.

CONCLUSÕES

Em conclusão, a formação das membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) foi investigada.

Baseado nos resultados de Difração de Raios X, foi possível verificar que o método de preparação utilizado para obter a membrana cerâmica, (conformação e sinterização) foi efetivo na obtenção das membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina).

As duas membranas cerâmicas adsorvem gasolina e diesel, porém a capacidade da membrana cerâmica (γ -alumina) é superior a membrana cerâmica (α -alumina).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro e a CAPES pelas bolsas de doutorado concedidas.

REFERÊNCIAS

- (1) Monash, P.; Pugazhenth, G. Effect of TiO₂ addition on the fabrication of ceramic membrane supports: A study on the separation of oil droplets and bovine serum albumin (BSA) from its solution. *Desalination*, v.279, p.104–114, 2011.
- (2) Marchetti, P.; Butté, A.; Livingston, A. G. NF in organic solvent/water mixtures: Role of preferential solvation. *Journal of Membrane Science*, v.444, p.101–115, 2013.
- (3) Buekenhoudt, A.; Bisignano, F.; Luca, G. De.; Vandezande, P.; Wouters, M.; Verhulst, K. Unravelling the solvent flux behavior of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v.439, p.36–47, 2013.
- (4) FIROUZGHALB, H.; FALAMAKI, C. Fabrication of asymmetric alumina membranes. Effect of SrO addition on thermal stabilization of transition aluminas. *Materials Science and Engineering B*, v.166, p.163–169, 2010.
- (5) BARZEGAR-BAFROOEI, H.; EBADZADEH, T. Synthesis of nanocomposite powders of α -alumina-carbon nanotube by sol–gel method. *Advanced Powder Technology*, v.22, p.366–369, 2011.
- (6) CARTAXO, J. M.; GALDINO, M. N.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.3, p.194-197, ISSN 1809-8797, 2011.
- (7) OBRENOVIC', Z.; MILANOVIC', M.; DJENADIC', R. R.; STIJEPOVIC', I.; GIANNAKOPOULOS, K. P.; PERUS'IC', M.; NIKOLIC, L. M. The effect of glucose on the formation of the nanocrystalline transition alumina phases. *Ceramics International*, v.37, p.3253–3263, 2011.
- (8) BOULLOSA-EIRAS, S.; ZHAO, T.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Effect of the preparation methods and alumina nanoparticles on the catalytic performance of Rh/ZrxCe_{1-x}O₂-Al₂O₃ in methane partial oxidation. *Catalysis Today*, v.171, p.104–115, 2011.
- (9) SANTANACH, J. G.; WEIBEL, A.; ESTOURNE`S, C.; YANG, Q.; LAURENT, CH.; PEIGNEY, A. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Materialia*, v.59, p.1400–1408, 2011.

- (10) BARZEGAR-BAFROOEI, H.; EBADZADEH, T. Synthesis of nanocomposite powders of α -alumina-carbon nanotube by sol-gel method. *Advanced Powder Technology*, v.22, p.366–369, 2011.
- (11) MA, M-G.; ZHU, J-F. A facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundle-like and flower-like morphologies. *Materials Letters*, v.63, p.881–83, 2009.
- (12) M. M. Martín-Ruiz; L. A. Pérez-Maqueda, T. Cordero; V. Balek; J. Subrt; N. Murafa; J. Pascual-Cosp, High surface area α -alumina preparation by using urban waste. *Ceramics International*, v.35, p.2111–2117, 2009.
- (13) Q. Zhao; J. N. Chu; X. Yin; Z. Yang; C. Kong; A. Lu, J. Preparation of high-permeance MFI membrane with the modified secondary growth method on the macroporous α -alumina tubular support. *Journal of Membrane Scienc*, v.320, p.303-309, 2008.
- (14) Silva, F. A.; Lira, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. *Cerâmica*. V.52, p.276-282, 2006.
- (15) K. Sutherland; *Filters and Filtration Handbook*; Fifth edition, 2008.
- (16) Mota, M. F.; Silva, J. A.; Queiroz, M. B.; Laborde; H. M.; Rodrigues, M. G. F. Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.5, p.97-107, 2011.
- (17) Oliveira, G. C.; Mota, M. F.; Silva, M. M.; Rodrigues, M. G. F.; Laborde, H. M. Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.6, p.171-183, 2012.

ABSTRACT

The purpose of this study was the preparation of ceramic membranes of type - alpha - alumina and gamma-alumina through the forming and sintering (powder pressing method), later to be investigated in the adsorption capacity for organic solvents (gasoline and diesel). Ceramic membranes (alpha-alumina and gamma-alumina) were characterized by X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and mercury porosimetry . Based on the results of X-ray diffraction (XRD) is possible to demonstrate the presence of the characteristic peaks of alumina (alpha and gamma) after your application process . Different morphology and average pore diameter were observed by electron microscopy techniques (SEM) and mercury porosimetry , respectively. The adsorption capacity test has shown that ceramic membrane gamma-alumina is more efficient compared with the ceramic membrane alpha-alumina.

Keywords: Ceramic membrane, adsorption, α -alumina and γ - alumina.