

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO COMPARATIVO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS DE ALUMINA
ANÓDICA PREPARADAS COM ÁCIDO OXÁLICO, SULFÚRICO E FOSFÓRICO**

ADRIANO DUARTE TAVARES

Campina Grande – Paraíba

Julho de 2002

**ESTUDO COMPARATIVO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS DE ALUMINA
ANÓDICA PREPARADAS COM ÁCIDO OXÁLICO, SULFÚRICO E FOSFÓRICO**

ADRIANO DUARTE TAVARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina Grande, em
cumprimento às exigências para obtenção do
Grau de Mestre

Área de Concentração; Tecnologia de Materiais Não Metálicos

Orientador; Prof^o. Dr. Hélio de Lucena Lira

Campina Grande – Paraíba

Julho de 2002



T231e Tavares, Adriano Duarte
Estudo comparativo das membranas ceramicas de alumina anodica preparadas com acido oxalico, sulfurico e fosforico / Adriano Duarte Tavares. - Campina Grande, 2002.
72 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Alumina Anodica 2. Anodisacao 3. Membranas Ceramicas 4. Dissertacao - Engenharia Quimica I. Lira, Helio de Lucena II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)

CDU 666.762.11(043)

**ESTUDO COMPARATIVO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS DE ALUMINA
ANÓDICA PREPARADAS COM ÁCIDO OXÁLICO, SULFÚRICO E FOSFÓRICO**

ADRIANO DUARTE TAVARES

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22.07.2002

BANCA EXAMINADORA



Prof.^o. Dr. Hélio de Lucena Lira
(Orientador)



Prof.^a. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
(Examinador)



Prof.^o. Dr Aluísio Braz de Melo
(Examinador)

Campina Grande – Paraíba

Julho de 2002

DEDICATÓRIA

A minha noiva, Millena.
A meus pais, Genaro e Marileide.
A minhas irmãs, Adriane e Amanda

AGRADECIMENTOS

A Deus criador de tudo.

A minha noiva, pais, irmãs e familiares, pelo incentivo, dedicação e amor.

A Prof^ª. Maria Claudia que infelizmente não se encontra em nosso meio, mas foi minha primeira orientadora.

Ao Prof^º. Hélio de Lucena Lira, pela orientação e compreensão durante a pesquisa.

A todos que fazem o Laboratório de Referência de Dessalinização, por gentilmente ceder suas instalações para realização da pesquisa.

A Prof^ª. Lucianna da Gama, pela grande ajuda durante o curso.

Ao Prof^º. do Dept^º. de Engenharia de Materiais Marcelo Rabelo, por ceder seus equipamentos.

Ao amigo Marcílio, pela indispensável ajuda.

Aos amigos da pós, pelo companheirismo.

A Maria José e Maricé, pela dedicada atenção.

A Coordenação da Pós Graduação em Engenharia Química, pela atenção.

Ao Dept^º. de Química da UFRN, pelo apoio prestado nas análises.

Ao Dept^º. de Engenharia de Materiais, por ceder um de seus laboratórios.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

As membranas de alumina anódica são obtidas através da anodização de uma placa de alumínio de alta pureza (99,997%). A microestrutura destas camadas de alumina anódica, consiste em células hexagonais com um poro situado no centro de cada célula, na direção perpendicular à superfície do metal (alumínio). Existe um modelo que sugere uma explicação para o crescimento do filme, baseado na migração dos íons O^{2+} e Al^{3+} pelo mecanismo de troca, formando assim, a alumina (Al_2O_3). Durante o processo de anodização, alguns íons, provenientes do eletrólito, são incorporados a membranas como impurezas. Entretanto, verifica-se na literatura, a necessidade de estudos que relacionem a influência destes íons no diâmetro dos poros e das células das membranas de alumina anódica. Estas membranas foram obtidas utilizando os ácidos fosfórico, oxálico e sulfúrico como eletrólito. Todas as membranas foram obtidas com sucesso apresentando uma coloração peculiar ao eletrólito utilizado e proporcional à voltagem aplicada, devido à incorporação de seus radicais como impureza. A microscopia eletrônica de varredura revelou uma estrutura bem organizada, com poros uniformemente bem distribuídos sobre a superfície, paralelos entre si. A membrana obtida com ácido fosfórico a 90 Volts apresentou um diâmetro de poro e de célula de 128 nm e 217 nm, respectivamente, e uma porosidade de 32%. A membrana obtida com ácido oxálico a 100 Volts obteve um diâmetro de poro e célula de 77 nm e 218 nm, respectivamente, e uma porosidade de 9,5%. Não foi possível estimar estes valores para membrana obtida com ácido sulfúrico devido às irregularidades em sua estrutura. A espectroscopia de energia dispersiva mostrou que as membranas eram constituídas essencialmente dos elementos Al e O, sendo ainda encontrados os elementos P, C e S para as membranas obtidas com ácido fosfórico, oxálico e sulfúrico, respectivamente. A espectroscopia de infravermelho confirmou a presença dos radicais provenientes do eletrólito, mostrando picos de absorbância nos comprimentos de onda atribuídos às vibrações das ligações dos radicais fosfatos, oxalatos e sulfatos, sendo estes picos, proporcional a voltagem aplicada. A análise térmica diferencial mostrou picos exotérmicos com seu ponto máximo a 850 °C, para membrana obtida com ácido fosfórico, 854 °C para membrana obtida com ácido oxálico e 936 °C para a membrana obtida com ácido sulfúrico, sugerindo assim uma mudança da microestrutura amorfa para policristalina. Já a análise termogravimétrica mostrou uma perda de massa de aproximadamente 4,8%, 8,2% e 14,2% para as membranas obtidas com ácido fosfórico, oxálico e sulfúrico, respectivamente, devido à desidratação e eliminação das hidroxilas e dos radicais provenientes do eletrólito utilizado. Os dados obtidos mostraram que as membranas obtidas com ácido fosfórico apresentaram maior facilidade durante o processo de obtenção e os melhores resultados.

Palavras-chaves: Alumina anódica, anodização, membranas cerâmicas.

ABSTRACT

The anodic alumina membranes are obtained from the anodisação of an aluminum plate with high purity (99,997%). The microstructure of these layers of anodic alumina consists of hexagonal cells, with a pore placed in the center of each cell, in a perpendicular direction to the surface of the metal (aluminum). There is a model that suggests an explanation for the anodic alumina film growth, based on the migration of the ions O^{2+} and Al^{3+} by a change mechanism and forming alumina (Al_2O_3). During the anodisation process, some ions, are incorporated in the membrane as impurity. However, there is a necessity of new researches to observe the influence of this ions in the pore and cell diameter. These membranes were obtained by using the phosphoric, oxalic and sulfuric acids as electrolytes. All the membranes were obtained with success presenting a specific coloration related to the used electrolyte and proportional the applied voltage, due to incorporation of anions as impurity. The results from the scanning electron microscopy revealed a very organized structure, with pores evenly well distributed on the surface and parallel to each other. The membrane obtained with acid phosphoric and 90 Volts presented a pore diameter and cell diameter of 128 nm and 217 nm, respectively, and a porosity of 32%. The membrane obtained with acid oxalic and 100 Volts presented a pore diameter and cell diameter of 77 nm and 218 nm, respectively, and a porosity of 9,5%. It was not possible to estimate the values for membrane obtained with sulfuric acid due to the irregularities in its structure. The energy dispersive spectroscopy showed that the membranes were constituted essentially by the Al and O elements, also it was found the presence of P, C and S elements for the membranes obtained with acid phosphoric, oxalic and sulfuric, respectively. The infra-red spectroscopy confirmed the presence of the anions that come from the electrolytes, showing absorbance peaks with wavelengths attributed to the bond vibrations related to phosphates, oxalates and sulfates, also the intensity of the peaks are proportional the applied voltage. The thermal differential analysis showed exothermic peaks with a maximum at 850 °C, for membrane obtained with phosphoric acid, a maximum of 854 °C for the membrane obtained with oxalic acid and a maximum of 936 °C for the membrane obtained with sulfuric acid. This suggesting a change from amorphous microstructure to a polycrystalline one. The thermogravimetric analysis showed a loss of mass of 4,8%, 8,2% and 14,2% for the membranes obtained with phosphoric, oxalic and sulfuric acids, respectively. This loss is due to dehydration, elimination of the hydroxyl groups and also due to the impurities incorporated in the membrane from the electrolytes. The data obtained showed that the membrane obtained with acid phosphoric presented the greater facility during of the process and obtaining the best results.

Key-words: Anodic alumina, Anodisation, Ceramic membranes.

LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio

Al^{3+} - Íon alumínio

O – Oxigênio

O^{2+} - Íon oxigênio

C – Carbono

P – Fósforo

S – Enxofre

D – Diâmetro das células

d – Diâmetro dos poros

V – Volts

ε - Porosidade

nm – Nanômetro

μm - Micrômetro

U.V. – Ultra violeta

D/d - Relação entre o diâmetro das células e o diâmetro dos poros

D/V - Relação entre o diâmetro das células e a voltagem aplicada

PO_4^{2-} - Ânion fosfato

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - Ânion oxalato

SO_4^{2-} - Ânion sulfato

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

Al_2O_3 – Alumina

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – Alumina-gama

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das técnicas de separação dos processos envolvendo membranas	2
Figura 2 - Classificação das membranas quanto a morfologia, matéria-prima e porosidade	8
Figura 3 - Filme de alumina anódica	12
Figura 4 - Mecanismo de troca dos íons móveis durante a anodização	13
Figura 5 - Ilustração da divisão dos poros após a redução da voltagem	16
Figura 6 - Micrografia de uma Membrana Assimétrica.....	16
Figura 7 - Ilustração do descolamento da membrana pelo método eletroquímico	18
Figura 8 - Incorporação dos ânions no filme de alumina anódica.	21
Figura 9 - Modelo de Células hexagonais.....	22
Figura 10 - Esquema ilustrativo do sistema de anodização	29
Figura 11 - Esquema ilustrativo da técnica do spin coating	30
Figura 12 - Placa de alumínio coberta com o polímero mais a máscara, dando a membrana o formato desejado	30
Figura 13 - Ilustração da câmara com lâmpadas U.V.	31
Figura 14 - Esquema ilustrativo da metodologia aplicada.....	32
Figura 15 - Fotografias das membranas de alumina anódica obtidas (A) com o ácido oxálico; (B) com o ácido fosfórico; (C) com o ácido sulfúrico.	37
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da parte superior da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas.	38
Figura 17 -Microscopia eletrônica de varredura da parte inferior da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas.	38
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura da parte superior da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas.	39
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 80 Volts por 4 horas.	40
Figura 20 – Espectroscopia de energia dispersiva da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas.....	41

Figura 21 - Espectroscopia de infravermelho das membranas de alumina anódica utilizando o ácido fosfórico a 40 volts por 23 horas, 70 volts por 8 horas, 80 volts por 4 horas, 90 volts por 4 horas, 100 volts por 1 horas.....	42
Figura 22 - Curva de análise térmica diferencial da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 V por 4 horas.....	43
Figura 23 - Curva de análise termogravimétrica da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 V por 4 horas.....	44
Figura 24 - Micrografia da membrana de alumina anódica Obtida com Ácido Oxálico a 100 Volts por 1 Hora.	45
Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura da parte inferior da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora.	46
Figura 26 – Espectroscopia de energia dispersiva da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora.....	47
Figura 27 - Espectroscopia de infravermelho das membranas de alumina anódica utilizando o ácido oxálico a 20 volts por 17 horas, 40 volts por 5,5 horas, 40 volts por 7 horas, 70 volts por 3 horas.	48
Figura 28 - Curva de análise térmica diferencial da membrana de alumina anódica obtida com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora.....	50
Figura 29 - Curva de análise termogravimétrica da membrana de alumina anódica obtida com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora.....	51
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura obtida de um filme utilizando o ácido sulfúrico como eletrólito a 20 Volts por 2 horas.	52
Figura 31 - Espectroscopia de energia dispersiva da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 20 Volts por 2 hora.....	53
Figura 32 - Espectroscopia de infravermelho das membranas de alumina anódica utilizando o ácido sulfúrico a 10 volts por 7,5 horas, 15 volts por 6,5 horas, 20 volts por 2 horas, 20 volts por 6 horas.	54
Figura 33 - Curva de análise térmica diferencial da membrana de alumina anódica preparada com ácido sulfúrico a 20 V por 6 hora.....	56
Figura 34 - Curva de uma análise termogravimétrica da membrana de alumina anódica preparada com ácido sulfúrico a 20 V por 6 horas.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Tempo, Voltagem de Anodisação e Temperatura para cada Eletrólito .33

Tabela II - Valores obtidos para a espessura das membranas alumina anódica em diferentes condições.36

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vi

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBEJETIVOS.....	3
1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 HISTÓRICO SOBRE MEMBRANAS.....	5
2.2 TIPOS DE MEMBRANAS.....	10
2.2.1 MEMBRANAS CERÂMICAS.....	10
2.2.2 MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA.....	12
2.2.2.1 SEPARAÇÃO DO FILME DA ALUMINA ANÓDICA.....	17
2.2.2.2 INCORPORAÇÃO DE ÂNIONS NO FILME DE ALUMINA ANÓDICA.....	19
2.2.2.3 MODELO ESTRUTURAL DAS MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA.....	21
2.2.2.4 POROSIDADE EM MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA.....	23

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	25
3.1.1 PRODUTOS QUÍMICOS.....	26
3.1.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	26
3.1.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	27
3.1.4 VIDRARIA.....	27
3.1.5 SOLUÇÕES.....	27
3.1.6 MONTAGEM DO SISTEMA DE ANODISAÇÃO.....	28
3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	29

3.2.1	PREPARAÇÃO DO ALUMÍNIO.....	29
3.2.2	ANODISAÇÃO DO ALUMÍNIO.....	33
3.2.3	SEPARAÇÃO DO FILME DA ALUMINA ANÓDICA.....	33
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	34
3.3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	34
3.3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÃO DE FOURIER – FTIR.....	34
3.3.3	ANÁLISES TÉRMICAS.....	35

CAPÍTULO IV

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS.....	36
4.2	MEMBRANAS OBTIDAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO.....	37
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	37
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	41
4.2.3	ANÁLISES TÉRMICAS.....	43
4.3	MEMBRANAS OBTIDAS COM ÁCIDO OXÁLICO.....	45
4.3.1	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	45
4.3.2	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	47
4.3.3	ANÁLISES TÉRMICAS.....	49
4.4	MEMBRANAS OBTIDAS COM ÁCIDO SULFÚRICO.....	52
4.4.1	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	52
4.4.2	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	54
4.4.3	ANÁLISES TÉRMICAS.....	55
4.5	COMPARAÇÕES ENTRE AS MEMBRANAS OBTIDAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO, OXÁLICO E SULFÚRICO.....	58
4.5.1	QUANTO A OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS.....	58
4.5.2	QUANTO AO DIÂMETRO DE POROS E CÉLULAS.....	59
4.5.3	QUANTO A INCORPORAÇÃO DOS ÂNIONS NO FILME DE ALUMINA ANÓDICA.....	61

CAPÍTULO V

5	CONCLUSÕES.....	63
----------	------------------------	-----------

CAPÍTULO VI

6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	65
----------	--	-----------

CAPÍTULO VII

7 BIBLIOGRAFIA	67
----------------------	----

ANEXOS

Trabalho publicado na 46º ABC

Trabalho publicado em resumo no XVI Congresso Nacional de Pós
Graduando

Trabalho aceito no SULMAT

Resumo enviado para o CBECIMAT

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as membranas e os processos envolvendo membranas têm se tornado produtos industriais de substancial importância técnica e industrial principalmente nos países desenvolvidos. Do ponto de vista material, desde o desenvolvimento de membranas de celulose assimétricas para dessalinização de água em 1960, têm sido encontrados um grande número de aplicações para os processos envolvendo membranas. As membranas são usadas hoje para produzir água potável a partir da água do mar, para tratar efluentes industriais, recuperar hidrogênio ou fracionar, concentrar e purificar soluções moleculares na indústria química e farmacêutica. De acordo com a aplicação, pode-se utilizar diferentes técnicas de separação como mostrado na Figura 1(Lira 1996).

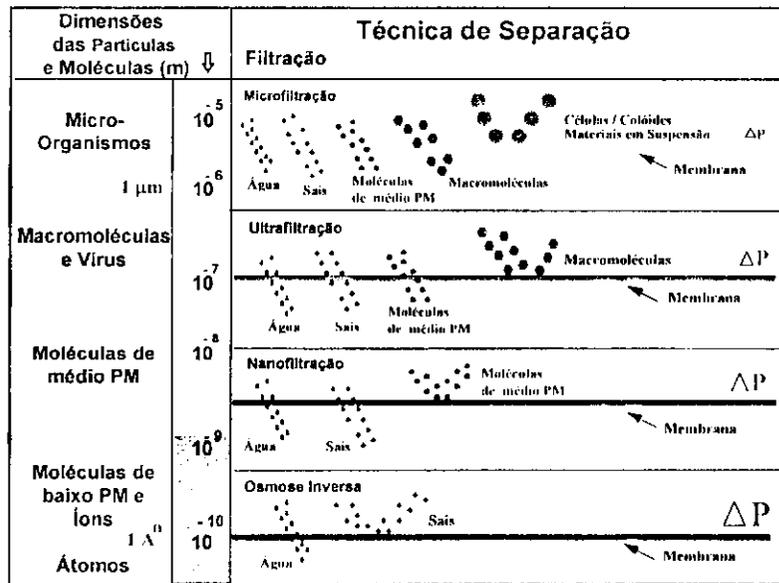


Figura 1 - Classificação das técnicas de separação dos processos envolvendo membranas (Fonte: Lira 1996).

Uma similar evolução tem sido observada com membranas inorgânicas. Hoje, o número de pesquisas e desenvolvimentos de membranas inorgânicas tem crescido consideravelmente e uma grande diversidade de aplicações e desenvolvimento em diferentes direções tem surgido devido ao progresso da ciência dos materiais (Burggraaf & Cot, 1996).

Dentre as membranas inorgânicas, podemos destacar as membranas obtidas de óxidos porosos de metais também chamadas de membranas cerâmicas. A esta classe de membranas podemos ainda ressaltar as membranas de alumina anódica, que são membranas obtidas da oxidação anódica de uma placa de alumínio de alta pureza.

As membranas cerâmicas possuem uma série de vantagens em relação às membranas poliméricas. Estas membranas cerâmicas possuem preço elevado,

mas, de acordo com o processo, possuem uma excelente relação custo/benefício (Bhave, 1991).

Atualmente as membranas de alumina anódica são produzidas pela "Anotec Separation". Todavia, esta produção só foi realizada a partir de 1986 em escala laboratorial e limitada pelo processo. A "Anotec Separation" utiliza o processo de dissolução química do alumínio remanescente para obter as membranas. As membranas obtidas por este processo apresentam limitações devido ao ataque químico das soluções aos poros da membrana. Estas soluções dissolvem o alumínio remanescente e a barreira, abrindo a extremidade dos poros. Entretanto, durante este processo, a parede dos poros da membrana também sofre um pouco deste dissolução, ocasionando um alargamento no diâmetro dos poros. Assim a "Anotec Separation" só consegue produzir as membranas de alumina anódica com diâmetro de poros de 20 ou 200 nm.

Na literatura pesquisada, geralmente, os autores trabalham apenas com membranas obtidas com o mesmo eletrólito e suas comparações, entre eletrólitos diferentes, são reservadas a níveis de incorporação de impurezas à membrana. Desta forma, existe a necessidade de obtenção e estudos deste tipo de membrana visando encontrar a influência de alguns fatores como o tipo de eletrólito e as impurezas deixadas por eles.

1.1 OBEJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo preparar as membranas de alumina anódica verificando a influência do tipo de eletrólito e da voltagem de anodização, sobre as características da membrana, tais com, impurezas incorporadas ao filme

de alumina anódica, diâmetro de poros e células, através de análises térmicas (ATG – Análise Térmica Gravimétrica e ATD – Análise Térmica Diferencial), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a influência do tipo de eletrólito no tamanho dos poros da membrana;
- Verificar a influência do tipo de eletrólito no tamanho das células;
- Verificar a influência do tipo de eletrólito na espessura da membrana com o tempo de anodização fixado;
- Verificar a influência das impurezas deixadas pelo eletrólito;
- Verificar a influência da voltagem de anodização para cada eletrólito.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO SOBRE MEMBRANAS

As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto às suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da observação e compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas de preparo de membranas sintéticas.

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de dois séculos. Na realidade, o primeiro registro que se tem notícia sobre um estudo relativo a fenômenos que ocorrem com membranas data de 1748 e se deve a um abade francês de nome Nollet. Em sua experiência, Nollet emerge em água pura, um copo cheio de um destilado de vinho (para efeito do problema, uma simples mistura de água e etanol), vedado com uma bexiga (membrana) de origem animal. Após um certo tempo ele observou que a bexiga estufou, chegando mesmo a romper em alguns casos (Boddeker, 1995).

Esta experiência evidenciou pela primeira vez, as características de semi-permeabilidade de uma membrana. A interpretação deste fenômeno, atualmente, é relativamente simples: a diferença de potencial químico da água entre os dois lados da membrana (bexiga animal) determina um fluxo preferencial da água para dentro do copo. Como a bexiga é elástica, no início ela se expande, mantendo a pressão dentro do copo constante e aproximadamente igual a pressão atmosférica. Numa etapa posterior sua elasticidade já é menor e a pressão no interior do copo começa a aumentar, fazendo com que o potencial químico da água aumente. Caso a membrana resista esta pressão sem se romper, o potencial químico da água, no interior do copo, pode se igualar ao potencial químico da água do recipiente externo ao copo, atingindo-se assim, o equilíbrio termodinâmico. A fundamentação teórica para esta explicação, no entanto, é bem mais recente. Somente em 1855, mais de 100 anos após a experiência de Nollet, Fick publicou sua lei da difusão que até hoje é utilizada para descrever muitos fenômenos que ocorrem em membranas. Alguns anos mais tarde, Graham estudou a permeação de gases através de borrachas e efetuou as primeiras medidas experimentais de diálise utilizando membranas sintéticas. Ainda na segunda metade do século passado Traube, Pfiffer e Van't Hoff estudaram o fenômeno osmótico, que serviu de base para a descrição termodinâmica deste fenômeno, no caso de soluções diluídas – lei de Van't Hoff (Habert *et al* 1997).

No início do século passado, membranas de celulose regenerada, entre outras, foram desenvolvidas por Zsigmond, Bachman e Eiford. Bechhold e outros utilizaram estas membranas para filtrar soluções de colóides, numa primeira experiência do que hoje se chama de microfiltração (Boddeker, 1995).

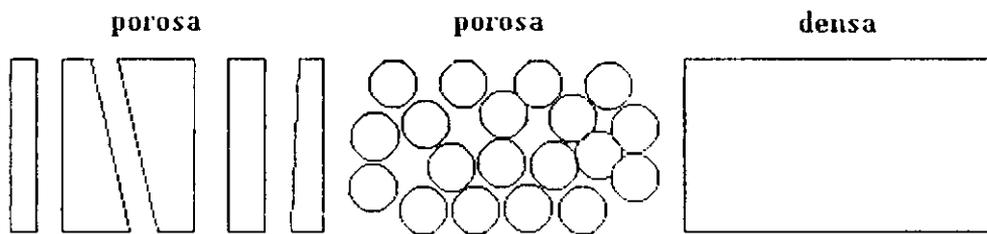
Embora os processos de diálise e microfiltração tenham alcançado a escala comercial desde 1930, os processos de separação que utilizam membranas densas (sem poros) não evoluíram com a mesma velocidade, face a espessura elevada das membranas disponíveis, e conseqüentemente, aos valores reduzidos dos fluxos permeados.

Os processos de separação com membranas começaram realmente, a deixar de ser uma curiosidade científica e de laboratório no final da década de 50. Nesta época começou nos Estados Unidos, um plano de pesquisa em dessalinização de águas que resultou em pelo menos, duas descobertas importantes: 1) Em 1953, Reid e Breton citado por Howell *et al* (1993), relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para osmose inversa, podiam apresentar retenção salina elevada, e 2) a partir de 1960, Loeb e Sourirajan citado por Howell *et al* (1993), aperfeiçoaram uma técnica para preparo da membrana, mais tarde chamada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que podia aumentar muito o fluxo permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais. A partir destes fatos, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, pois a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies permeantes representavam alterações que poderiam tornar os processos com membranas, em geral e não somente a dessalinização de águas, mais competitivos do que os processos de separação tradicionais.

Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era devido a sua morfologia singular. Estas membranas apresentam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A região superior, em torno de

2% da espessura global, é chamada de “pele” e não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ($<0.005 \mu\text{m}$), sendo a principal responsável pela seletividade. A região abaixo da pele, chamada suporte ou substrato, apresenta poros progressivamente maiores e tem como função principal fornecer resistência mecânica à pele. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas, como mostrado na Figura 2 (Howell *et al* 1993).

Membranas Isotrópicas (simétricas)



Membranas Anisotrópicas (assimétricas)

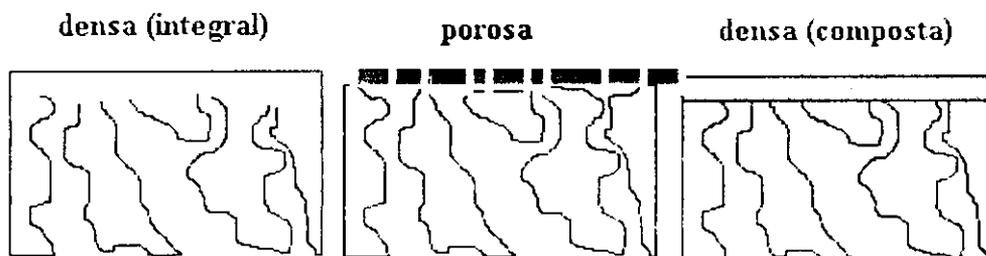


Figura 2 - Classificação das membranas quanto a morfologia, matéria-prima e porosidade (Fonte: Habert *et al* 1997)

Um grande número de estudos tem sido feito para entender, controlar e caracterizar a estrutura dessas membranas. Em relação à estrutura da membrana, dois enfoques têm sido adotados. No primeiro, a ênfase principal é alterar as condições de preparo para obter as propriedades adequadas para a pele e substrato, enquanto que no segundo enfoque a pele e o substrato poroso são obtidos em etapas distintas. O procedimento de preparar as membranas em

duas etapas foi sugerido nos trabalhos de Cadotte e Francis em 1966, citado por Habert *et al* (1997), como uma técnica alternativa ao uso exclusivo da técnica de inversão de fase. Neste procedimento um filme homogêneo ultrafino ($<1 \mu\text{m}$) é depositado sobre uma membrana microporosa. Foi o desenvolvimento dessas membranas compostas que permitiu a exploração comercial de processos com membranas para a separação de misturas gasosas (permeação de gases) e de misturas líquidas (pervaporação). A firma americana Monsanto, no início dos anos 80 e a alemã GFT, no final desta mesma década, foram as pioneiras na aplicação industrial de membranas na separação de gases e de líquidos respectivamente.

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema é que vão definir tratar-se de uma membrana porosa ou densa. Tanto as membranas densas como porosas podem ser morfologicamente diferente ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\sim 1 \mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de "pele", suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (Habert *et al* 1997).

2.2 TIPOS DE MEMBRANAS

Numa simplificada definição, podemos descrever uma membrana como sendo uma barreira semipermeável ativa ou passiva, sob forças direcionais, onde permite a passagem preferencial de uma ou mais espécies ou componentes (moléculas, partículas ou polímeros) de uma mistura líquida e/ou gasosa ou solução.

Deste modo, podemos classificar as membranas, quanto a matéria-prima, em duas classes;

- Membranas Poliméricas;
- Membranas Inorgânicas.

As membranas poliméricas são obtidas, obviamente, de componentes orgânicos ou poliméricos como Acetato de celulose, Poliamidas, Cloreto de Polivinil e outros (Hsieh, 1996).

Neste trabalho não entraremos em detalhes sobre as membranas poliméricas.

2.2.1 MEMBRANAS CERÂMICAS

As membranas cerâmicas foram inicialmente desenvolvidas nos anos de 1940, para aplicação nuclear na separação de isótopos de urânio pelo processo de difusão gasosa aplicado ao UF_6 . Estas membranas foram feitas de alumina e zircônia. A preferência por estes óxidos se deve principalmente, a resistência

desses materiais a natureza corrosiva do hexafluoreto de urânio com relação aos metais (Gillot, 1991). As aplicações não-nucleares destas membranas começaram nos início dos anos de 1980 na França e nos EUA. Atualmente, mais de vinte companhias já estão introduzindo as membranas inorgânicas no mercado e o número tem crescido rapidamente. As principais companhias que competem nesta área são da Europa, Estados Unidos e Japão (Soria, 1995).

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

Diversos métodos tem sido usados para preparar membranas cerâmicas, no entanto, a técnica de cobertura através da barbotina de partículas finas, obtidas pelo processo sol-gel, é o mais usado. Outro tipo de membrana cerâmica completamente diferente, teve sua origem na indústria nuclear e é obtida pela oxidação anódica do alumínio. Hoje este método é usado para produzir membranas cerâmica comercial de alumina anódica (Hsieh, 1996).

Basicamente dois tipos de membranas de alumina anódica estão disponíveis para módulos de escala de laboratório: membrana simétrica ou homogênea com poros de 200 nm e porosidade de 50%, e membrana assimétrica com poros de 20 nm na camada de topo e porosidade com cerca de 50% (Anotec Separation).

2.2.2 MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA

Este tipo de membrana é obtido através da oxidação anódica de uma folha de alumínio de alta pureza obtendo-se, assim, um filme.

Os filmes de alumina anódica tem sido mais comumente formados em eletrólitos como ácido sulfúrico, oxálico e fosfórico. A microestrutura destas camadas anódicas, consiste em células hexagonais com um poro situado no centro de cada célula na direção perpendicular a camada macroscópica do metal (alumínio) como mostrado na Figura 3. Esta geometria pode ser obtida utilizando alumínio ultra-puro pré-tratado para diminuir a concentração dos defeitos na superfície do alumínio (Randon, 1994).

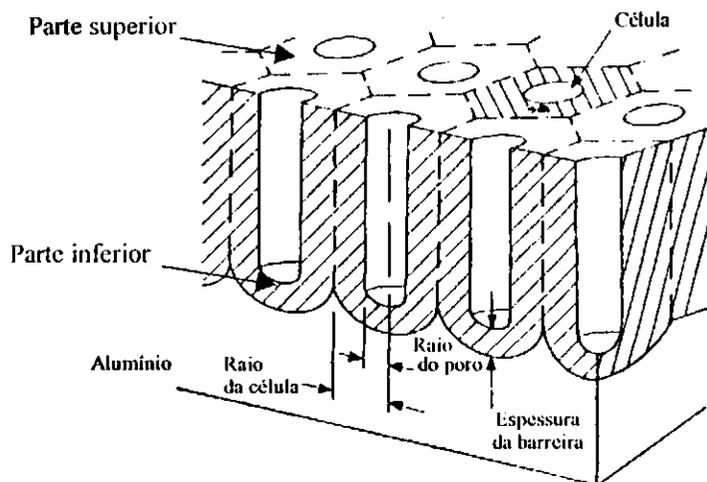


Figura 3 - Filme de alumina anódica (Fonte: Furneaux *et al*, 1989)

Existem consideráveis discordâncias relacionados com o grau de cristalinidade dos filmes. Alguns autores consideram que o filme formado é amorfo. Outros autores consideram que a camada externa do filme, contém uma mistura de alumina gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e boemita ($\alpha\text{-AlO(OH)}$) e a camada interna seja composta por alumina amorfa (Diglle *et al*, 1969). A regularidade desta

estrutura permite que o diâmetro dos poros e a porosidade sejam controlados em cada filme. O filme poroso está colado a uma parte não afetada da folha de alumínio por uma pele não porosa de alumina conhecida como "barreira". Para converter este filme poroso em uma membrana com poros abertos em ambos os lados do filme, se faz necessário descolar o alumínio remanescente e a barreira deve ser removida ou modificada para abrir os poros como mostrado na Figura 3 (Hsieh, 1996). Existe um modelo que sugere uma explicação para crescimento do filme da alumina anódica na interface eletrólito/filme/metal, baseado na migração dos íons O^{2-} e Al^{3+} pelo mecanismo de troca. Perto da barreira, as ligações Al-O aumentam em comprimento porque o campo elétrico está tentando puxar o O^{2-} para dentro do filme e empurrando o Al^{3+} para solução. Deste modo o Al^{3+} não contribui para o crescimento sólido do filme porque são ejetados para solução na interface base do poro/solução como mostrado na Figura 4 (Shimizu *et al*, 1992).

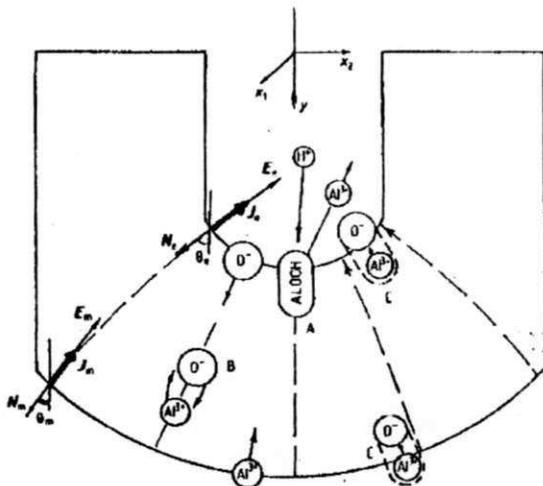


Figura 4 - Mecanismo de troca dos íons moveis durante a anodisação (Fonte: Parkhutić & Shershulsky, 1992)

A distribuição do diâmetro, a alta densidade e a espessura dos poros são geralmente as características mais importantes nas membranas sintéticas. A

oxidação do alumínio através da anodização pode produzir filmes com poros apresentando uma alta regularidade no diâmetro e distribuição dos poros. A voltagem de anodização é diretamente proporcional ao diâmetro e a densidade dos poros, enquanto a espessura é determinada pelo montante de cargas transferidas ou tempo de anodização. Esta voltagem aplicada, provoca um aquecimento localizado na barreira e no eletrólito provocando a dissolução localizada e um conseqüente crescimento do filme. Estudos feitos com voltagens entre 80 e 120V na presença de ácido fosfórico revelaram uma relação linear entre o diâmetro do poro (p) e a voltagem (V) que seria

$$p = 1,29V \quad \text{Eq. (1)}$$

considerando que esta relação foi encontrada apenas para o ácido fosfórico. Esta relação daria um diâmetro de poro igual 129 nm para uma voltagem de 100 V, porém, alguns autores encontraram para as mesmas condições um diâmetro de poro igual 33 nm sendo assim, um valor muito menor que o predito (O'Sullivan & Wood, 1970).

O maior problema enfrentado por esta técnica, todavia, é que o filme de alumina anódica permanece agregado ao alumínio, com a base de seus poros fechados por uma barreira do filme de alumina. Uma maneira de superar este problema é reduzindo progressivamente a voltagem de anodização, causando deste modo a perfuração desta barreira e a separação do filme com a formação de uma membrana porosa.

Quando o alumínio é anodizado em certos eletrolíticos ácidos, o óxido poroso desenvolve-se exibindo uma notável uniformidade na ordenação das células, cada uma contendo um poro cilíndrico. Durante o crescimento do filme de

alumina anódica a uma voltagem constante, a espessura da barreira permanece constante pois o campo elétrico oxida o metal de alumínio na interface e aumenta a dissolução química da base dos poros. Poros com 10-250 nm de diâmetro, densidade de $10^{12} - 10^{15}$ poros/m² e filmes com espessuras acima de 100 µm podem ser formados. A capacidade de se planejar os filmes porosos com morfologia pré-determinada, tornam as membranas de alumina anódica com grande potencial e bem apropriados para serem usados como membranas porosas, mais antes de se imaginar isto é necessário descolar o filme do alumínio e remover a barreira que fecha a base dos poros.

A espessura da barreira pode ser reduzida pela diminuição da voltagem de anodisação. Poderia se pensar que se a voltagem fosse reduzida a zero, causaria como efeito a eliminação desta barreira e deste modo a separação do filme. Entretanto, existe um limite mínimo na redução da voltagem, pois para voltagens muito baixas (> 5 Volts) ocorre uma perda de densidade de corrente. Quando a voltagem de anodisação é reduzida, ocorre um afinamento da barreira na base dos poros. Quando a voltagem é reduzida, o campo através da barreira torna-se desprezível. Durante o subsequente retardamento do período de indução, a dissolução química afina a barreira, provavelmente sem uma uniformidade de poro a poro, de maneira que, quando o campo começa a aumentar ele concentra-se somente em alguns poucos lugares.

O monitoramento da corrente durante o processo de redução da voltagem revela períodos de indução curtos e campos relativamente altos. A microscopia eletrônica de varredura mostra que essencialmente cada poro se divide em muitos poros menores e que continua a se propagar à medida que a camada de barreira se afila como mostrado na Figura 5 e 6. Após cada redução da voltagem,

a corrente progressivamente cresce em direção ao valor de estabilidade associada com a nova espessura da barreira. Quando a taxa da corrente que fora aumentada cai para 75% do seu valor máximo, uma nova diminuição é iniciada. O processo leva 30 minutos, após o qual ocorre a penetração da barreira e o ataque químico na interface do filme de alumina causa seu rompimento. A membrana apresenta uma estrutura assimétrica, ou seja, poros maiores que se estendem por toda a espessura, interconectados com uma série de poros pequenos que formam uma "pele" naquela superfície originalmente atachada ao alumínio (Bhave, 1991).

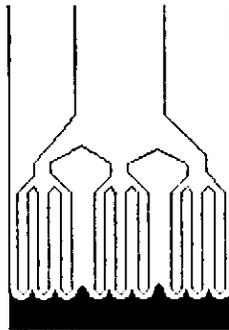


Figura 5 - Ilustração da divisão dos poros após a redução da voltagem (Fonte: Lira, 1996)

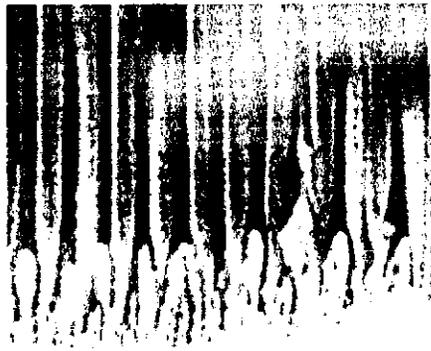


Figura 6 - Micrografia de uma Membrana Assimétrica (Fonte: Furneaux *et al*, 1989)

2.2.2.1 SEPARAÇÃO DO FILME DA ALUMINA ANÓDICA

As membranas sintéticas são usadas em diversas aplicações tais como filtrações, bioreações, dispositivos analíticos incluindo sensores e como suporte para materiais ativos. Por um longo tempo tem sido observado que, quando se dá a oxidação da superfície do alumínio, o resultado estrutural desta oxidação é unicamente preferível devido a obtenção de poros cilíndricos normais na superfície do filme. E como sabe-se, a porosidade do filme de alumina anódica adere-se fortemente ao metal de alumínio anodizado, com as bases dos poros fechados por uma barreira óxida de difícil remoção. E para que se possa criar poros que atravessem a membrana de um extremo ao outro, é necessário destacar o filme de alumina e remover esta barreira. Normalmente os filmes de alumina anódica são liberados da placa de alumínio pelo ataque químico, quer pela dissolução da folha de alumínio ou da barreira de alumina. Ambos os métodos e particularmente o segundo, pode contribuir para o alargamento dos poros devido a dissolução parcial de suas paredes.

Um método para separação do filme de alumina anódica e perfuração da barreira seria a progressiva redução, até um valor relativamente baixo, da voltagem de anodização, conseguindo-se assim, reduzir a espessura da barreira e subsequentemente pelo ataque químico ao alumínio, destacar o filme de alumina anódica. A membrana produzida por este método tem uma morfologia assimétrica, com grandes poros intercomunicando-se com pequenos poros. Os poros destas membranas tornam-se limitados devido a dissolução química, com seu diâmetro maior que 15 nm (Furneaux, 1988 e 1989).

Um método eletroquímico, desenvolvido por Paterson e Mardilovich (1995), aplica um pulso de alta voltagem, geralmente uma voltagem de 15V acima da

voltagem de anodisação, por um período de 2 a 3 segundos removendo a barreira e separando a membrana instantaneamente abrindo todos os poros. Por utilizar a eletricidade, este método torna-se inteiramente confiável pois não envolve dissoluções químicas, protegendo assim, a membrana de qualquer dano. Métodos utilizando dissolução química, precisam ser aplicados cuidadosamente, pois se faz necessário lavar imediatamente a membrana para prevenir sua danificação pela dissolução química. A Figura 7 mostra o esquema deste método (Lira, 1996).

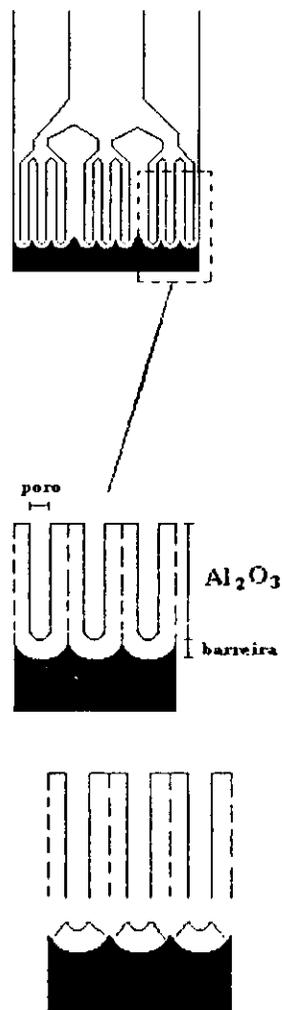


Figura 7 - Ilustração do descolamento da membrana pelo método eletroquímico (Fonte: Lira, 1996)

2.2.2.2 INCORPORAÇÃO DE ÂNIONS NO FILME DE ALUMINA ANÓDICA

Quando da produção dos filmes de alumina anódica, estes, são contaminados por espécies de ânions provenientes do eletrólito que, conseqüentemente, incorporarão na região oxidada (Al_2O_3). Análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram, em filmes formados por ácido oxálico e ácido fosfórico, a presença de uma faixa na camada da célula separado por um material de textura diferente. Microanálises da região contendo este material em filmes formados com ácido fosfórico, revelaram que estas faixas na camada da célula seria composta virtualmente de alumina pura, contudo o íon fósforo foi detectado no material de textura diferente. Para filmes formados em ácido crômico, foram detectados quantidades insignificantes de cromo nas células. Esta incorporação dos íons explica as diferentes colorações obtidas nas membranas com os diferentes eletrólitos (Thompson & Wood, 1983).

Em termos de porcentagem, foram encontrados, nos filmes de alumina anódica, 11,1% de sulfato, 7,6% de fosfato, 2,4% de oxalato e 0,1% de cromato (Alvey, 1974). Mais tarde, com análises mais detalhadas, foi possível representar os filmes formados pelos principais eletrólitos em termos de taxa de espessura da região da alumina relativamente pura em ordem crescente: ácido sulfúrico \Rightarrow ácido oxálico \Rightarrow ácido fosfórico \Rightarrow ácido crômico de acordo com a Figura 8. Alguns autores afirmam que estes ânions se distribuem no filme de forma relativamente uniforme. Porém outros, afirmam que estes íons se concentram na camada mais externa dos poros e sua concentração diminui significativamente para níveis mais baixos nas regiões internas (Thompson & Wood, 1983).

Através da espectroscopia de infravermelho e análises térmicas, foram encontradas evidências de que para filmes formados em ácido sulfosalicílico,

bórico, sulfúrico, oxálico, fosfórico e maleico, a quantidade de ânions incorporados aumentam com o aumento da densidade de corrente (Tajima *et al*, 1967).

Estas impurezas podem influenciar algumas propriedades mecânicas nos filmes como por exemplo: flexibilidade, dureza e resistência à abrasão. As propriedades mecânicas são importantes porque ajudam a determinar a integridade do filme, instalação e uso. Para filmes formados em ácido crômico, foi constatado uma alta flexibilidade e, como já mostrado antes, o mais baixo nível de incorporação do ânion. Para filmes formados em ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico foi constatado uma baixa flexibilidade e altos níveis de íons incorporados, isso pode ser explicado pelas possíveis estruturas microcristalina ligadas uma a outra e um alto grau de ligações cross-linking na qual aumentam a coesão das ligações de hidrogênio da matriz intercristalina (Thompson & Wood, 1983).

As comparações com diferentes eletrólitos ficou reservada apenas para os níveis de incorporação do ânion nas células, deixando assim, uma margem para se pesquisar a influência dos eletrólitos no diâmetro dos poros e das células.

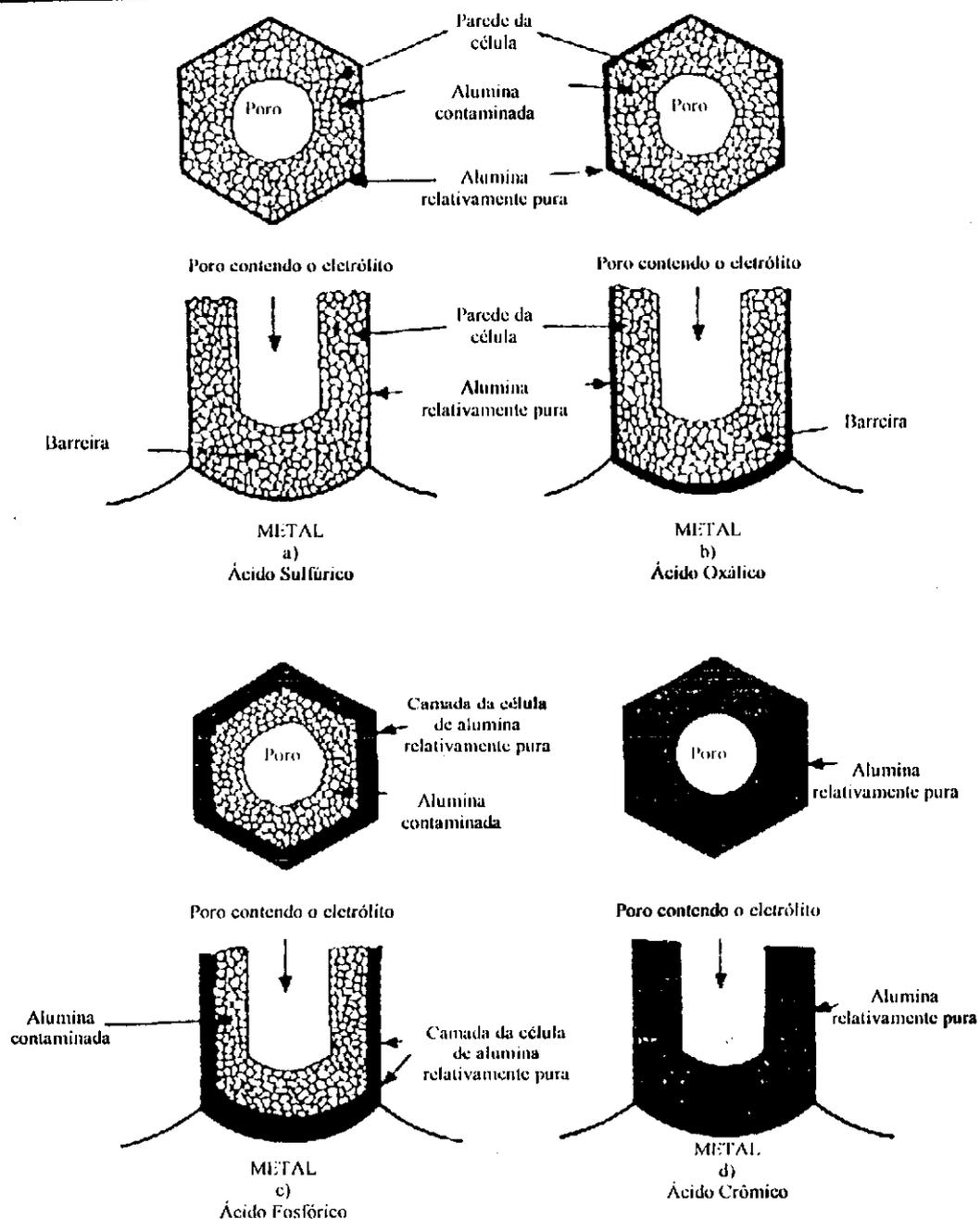


Figura 8 - Incorporação dos ânions no filme de alumina anódica (Fonte: Thompson & Wood, 1981).

2.2.2.3 MODELO ESTRUTURAL DAS MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA

As membranas de alumina anódica consiste num modelo de células hexagonais com um poro central em cada célula. A regularidade da estrutura

desta membrana permite que o diâmetro do poro e a percentagem da porosidade

$(\varepsilon = \left(\frac{\text{Volume de poros}}{\text{Volume da membrana}} \right) \times 100)$ possa ser estimada e controlada

em cada filme (esta técnica pode ser utilizada para estimar o diâmetro dos poro sob condições em que as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão falham). A fabricação de membranas inorgânicas através da anodisação do alumínio, requer um controle de voltagem, composição e temperatura do eletrólito e tempo de anodisação. Existem evidências que o diâmetro da célula (D) e o diâmetro do poro (d) (Figura 9) decrescem com a redução da voltagem e que sua razão são constantes e independentes da voltagem para o mesmo eletrólito, concentração, temperatura e pureza do alumínio.

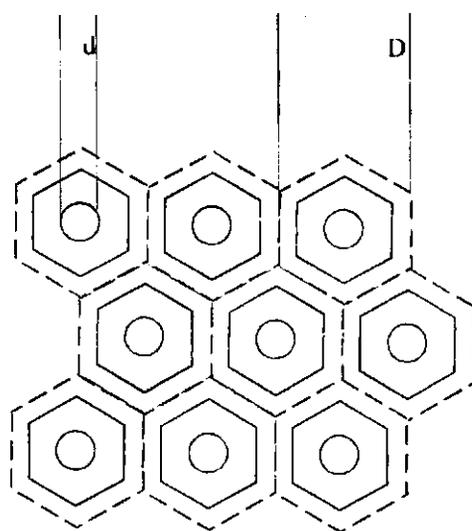


Figura 9 - Modelo de Células hexagonais (Fonte: Lira,1996)

A razão entre o diâmetro das células e a voltagem de anodisação é quase constante e igual a $2,8 \frac{nm}{V}$ e independe do eletrólito utilizado (Randon *et al*, 1995).

Com base nestes valores podemos afirmar que

$$d = \frac{D}{3} = \frac{2,8xU}{3} \quad \text{Eq. (2)}$$

onde U é a voltagem aplicada.

2.2.2.4 POROSIDADE EM MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA

A porosidade (ϵ) de uma membrana é a fração do volume dos poros pelo volume da membrana.

$$\epsilon = \frac{\text{Volume de Poros}}{\text{Volume da Membrana}} = \frac{\text{Área Total de Poros} \times \text{Espessura}}{\text{Área Total da Membrana} \times \text{Espessura}}$$

Baseado no modelo hexagonal das membranas de alumina anódica, consideramos que a espessura do poro é igual a espessura da célula. Deste modo, porosidade pode ser calculada dividindo-se a área dos poros pela área da célula hexagonal. Dai temos que;

$$\epsilon = \frac{\text{Área Total de Poros}}{\text{Área Total da Membrana}}$$

Sabemos ainda que a área de um hexágono é $\frac{\sqrt{3}}{2} D^2$ e que a área do poro é $\frac{\pi d^2}{4}$. Consequentemente, temos que a porosidade de uma membrana de alumina anódica é;

$$\epsilon = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d}{D} \right)^2 \quad \text{Eq. (3)}$$

Na literatura pesquisada, fica evidenciado, a necessidade da novos estudos sobre as membranas de alumina anódica. Por se tratar de um tema relativamente novo, vários pesquisadores tem pesquisado este tipo de membrana porém,

percebe-se ainda, algumas lacunas deixadas por eles. Uma destas lacunas pode ser preenchida com estudos que relacionem o tipo de eletrólito com suas respectivas impurezas e suas influências microestruturais sobre as membranas de alumina anódica.

Portanto existe uma necessidade de pesquisas sobre a influência do eletrólito utilizado sobre o diâmetro dos poros e da células, tempo de anodização e impurezas incorporadas à membrana. Os autores consultados apenas fazem comparações com o mesmo tipo de eletrólito.

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os estudo das membranas de alumina anódica, utilizou-se os materiais soluções, vidrarias e equipamentos:

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

- Placa de Alumínio (com dimensões de 25 x 50 x 0,095 cm³ que foram cortadas em pequenos placas com dimensões de 5 x 4,5 x 0,095 cm³, fornecida pela Nippon Light Metal Company, com a seguinte composição química: Al – 99,992%; Cu – 0,006%; Si – 0,0009%; Fe – 0,0007%; Mn – 0,0001%; Mg – 0,0001%; Zn – 0,0001%).
- Máscara polimérica moldada, com formato desejado, e revestida por um filme polimérico semitransparente vermelho, para evitar a passagem dos raios ultravioleta além da região desejada (Figura 12).

3.1.1 PRODUTOS QUÍMICOS

- Verniz da marca OFPR-800, viscosidade de $20,0 \pm 1,5$ cps, fabricado pela Dynachem Corporation, Reino Unido.
- Ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), VETEC;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95 à 97%, MERCK;
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) 85%, MERCK;
- Acetona PA, fornecedor, OLIFAR comércio industria LTDA;
- Ácido perclórico ($HClO_4$) 70%, MERCK;
- Anidrido acético ($C_4H_6O_3$) 97%, MERCK;
- Hidróxido de potássio (KOH), VETEC;
- Óxido de cromo (CrO_3), MERCK;
- Álcool isopropílico PA ($[CH_3CH(OH)CH_3]$), MERCK;

3.1.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

- Fonte de energia de corrente contínua digital fabricado pelos EUA (Agilent, modelo 6545A, 120 V e 0 – 1.5 A)
- Estufa com luz ultra violeta
- Manta aquecedora.
- Estufa elétrica;
- Banho termostaticado;

3.1.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

- Aparelho de análises térmica Shimadzu fabricado pelo Japão, modelo TGA-50H e DTA-50H do Deptº de Química da UFRN – Campus I. Laboratório de Análise Térmica e Materiais;
- Microscópio eletrônico de varredura Philips fabricado na Holanda, modelo XL localizado no Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal – RN.
- Espectrofotômetro FTIR fabricado no Japão (Nicolet – modelo AVATAR 360).

3.1.4 VIDRARIA

- Reator de vidro; camisa de vidro de 500 ml de capacidade com entrada e saída para circulação de água de refrigeração.
- Soxhlet.
- Condensador de vidro; este condensador acoplado ao soxhlet e manta aquecedora, formam o sistema de limpeza do alumínio.

3.1.5 SOLUÇÕES

Solução para anodização preliminar.

Ácido oxálico a 3% - 42g de ácido oxálico para 1 litro de água deionizada ou destilada.

Solução para remoção da camada de verniz degradada.

Hidróxido de potássio a 3N – 168 g para 1 litro de água deionizada ou destilada.

Solução para remover a camada inicial de alumina anódica.

20g de CrO_3 + 35 ml de H_3PO_4 , e completar para 1litro com água destilada ou deionizada.

Soluções para anodisação.

Ácido oxálico a 3% - 42g de ácido oxálico para 1litro de água deionizada ou destilada.

Ácido fosfórico a 3% - 27ml de ácido fosfórico para 1 litro de água deionizada ou destilada.

Ácido sulfúrico a 10% - 56,7ml de ácido sulfúrico para 1 litro de água deionizada ou destilada.

Solução para remoção do filme

Ácido perclórico (HClO_4) + Anidrido Acético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) com a proporção 1:1

3.1.6 MONTAGEM DO SISTEMA DE ANODISAÇÃO

O sistema de anodisação consiste de uma reator de vidro refrigerada através de um banho termostatisado, com circulação de água destilada através das paredes da célula para controle da temperatura durante a anodisação, que depende do tipo de eletrólito a ser utilizado, como mostrado na Figura 10.

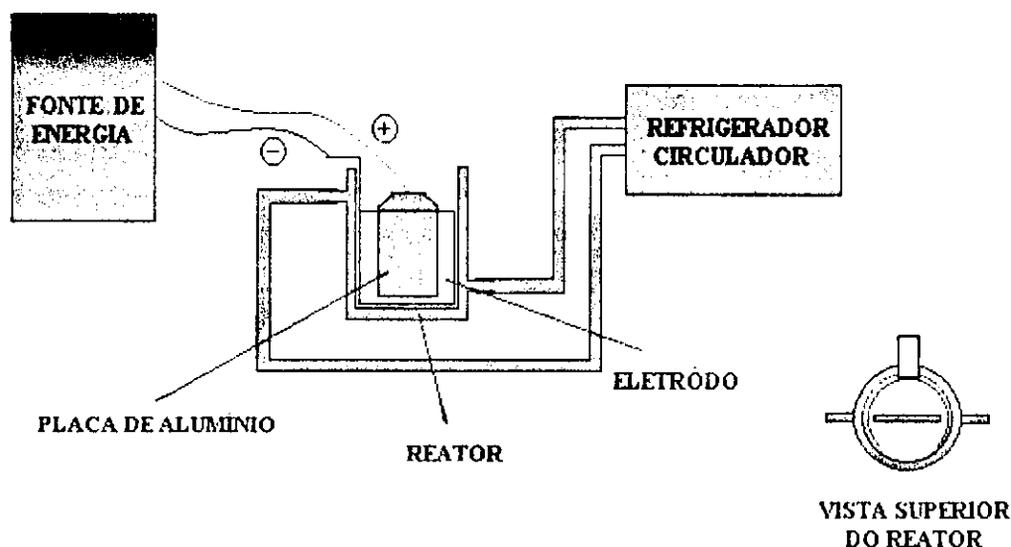


Figura 10 - Esquema ilustrativo do sistema de anodização

Um agitador magnético foi usado para homogeneização da solução eletrolítica. Dois eletrodos são utilizados: a) um eletrodo de alumínio que serve como cátodo, com uma área de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ e uma placa de alumínio de alta pureza que serve como ânodo e onde é efetivada a anodização para obtenção do filme de alumina anódica. O sistema está conectado a uma fonte de voltagem capaz de produzir voltagens até 150 Volts e corrente elétrica na faixa de 0-1500 mA.

3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.2.1 PREPARAÇÃO DO ALUMÍNIO

As membranas de alumina anódica foram preparadas pela anodização do alumínio com pureza da ordem de 99,992%. Inicialmente o alumínio foi desengordurado com acetona por 1 hora, em seguida com álcool isopropílico num aparelho Soxhlet por mais 1 hora e finalmente lavada com água destilada.

Logo após, a placa foi submetida a uma anodização preliminar para melhorar a adesão da resina fotorresistente à placa. Esta anodização preliminar foi feita com ácido oxálico a 70 V por 2 min a temperatura ambiente. Em seguida foi depositada sobre as placas, pela técnica do "spin coating", uma fina camada de um verniz do tipo fotorresistente (OFPR – 800) como mostrado na Figura 11.

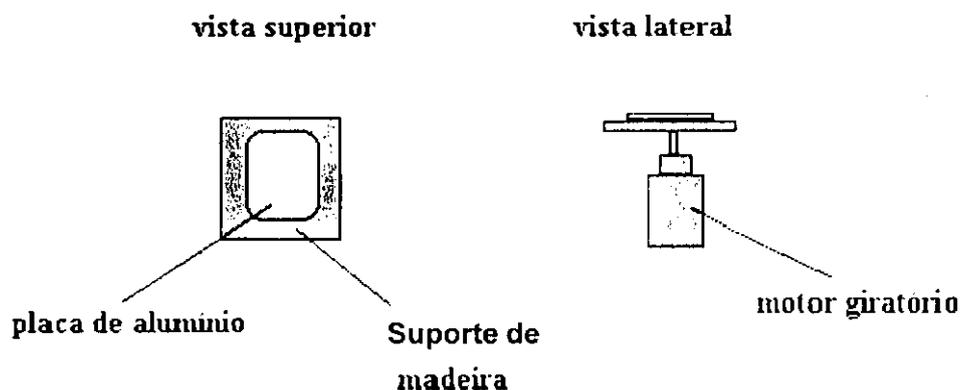


Figura 11 - Esquema ilustrativo da técnica do spin coating

Após a deposição do polímero, a placa foi colocada em uma estufa a 80 °C por 10 minutos para secagem do polímero. Para preparação das membranas com formatos precisos foi utilizado uma máscara como mostrado na Figura 12.

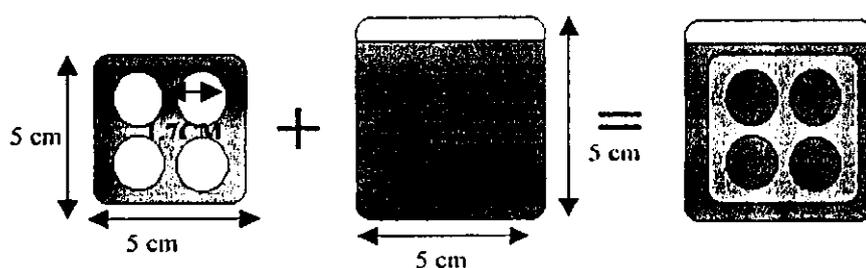


Figura 12 - Placa de alumínio coberta com o polímero mais a máscara, dando a membrana o formato desejado

A amostra de alumínio foi coberta com este verniz e em seguida exposta a radiação ultravioleta por 1,5 horas (Figura 13), usando uma máscara com o formato das membranas.

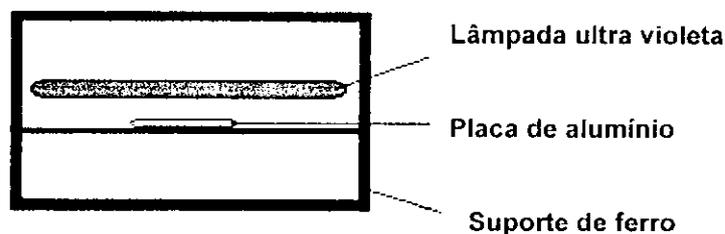


Figura 13 - Ilustração da câmara com lâmpadas U.V.

Em seguida as partes do filme expostas à radiação foram removidas pela imersão em uma solução de hidróxido de potássio. Neste ponto só a área selecionada para produção da membrana ficou exposta para anodização. Neste passo verificou-se que algumas vezes a camada de verniz era totalmente removida e não apenas a área selecionada. Percebeu-se então, que o tempo de exposição a radiação ultra violeta era insuficiente para degradar a área selecionada. Após algumas tentativas verificou-se que 1,5 horas seria o tempo ideal. Até este passo, todo manuseio com o polímero deve ser feito sem a incidência direta da luz, pois o mesmo se degrada com a presença da luz. Em seguida, a camada inicial de alumina foi removida utilizando uma solução de ácido fosfórico e óxido de cromo a 94 °C por 2 minutos. Depois a placa foi mais uma vez levada a estufa a 80 °C por 20 min, 100 °C por mais 20 min e este procedimento foi repetido elevando-se a temperatura em 20 °C a cada 20 minutos, até 160 °C onde ocorre a cura da resina. Feito este passo, o polímero não mais é fotodegradado devido a formação das prováveis ligações do tipo "cruzadas". Finalmente a placa foi colocada no sistema de anodização para ser anodizada como mostrado na Figura 10. Após a anodização, foi feita a remoção

do filme pelo método eletroquímico. Logo após a remoção, a membrana foi lavada com água deionizada e acondicionadas para a caracterização.

A Figura 14, mostra de maneira sucinta a forma de preparação das membranas nas diferentes voltagens e eletrólitos

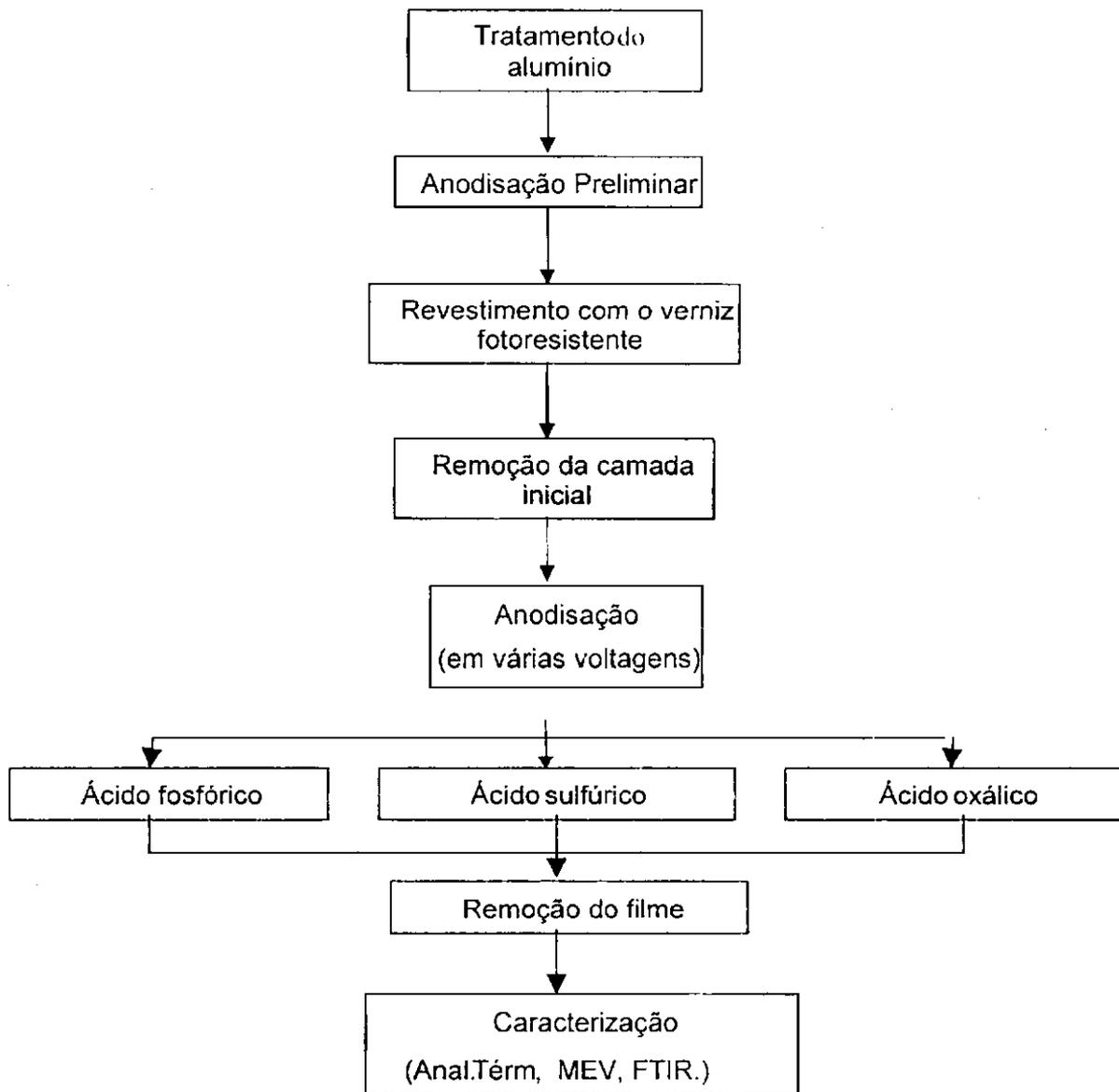


Figura 14 - Esquema ilustrativo da metodologia aplicada

3.2.2 ANODISAÇÃO DO ALUMÍNIO

Após a preparação do alumínio, a placa foi levada para o sistema de anodisação (Figura 10) para obtenção das membranas. Foram utilizadas como soluções eletrolíticas os ácidos oxálico, sulfúrico e fosfórico. A Tabela I mostra os parâmetros fixados para anodisação em cada eletrólito.

Tabela I - Tempo, Voltagem de Anodisação e Temperatura para cada Eletrólito

Membranas de alumina anódica			
Eletrólito	Tempo de anodisação (h)	Voltagem aplicada (V)	Temperatura (°C)
Ácido fosfórico	23	40	24
	8	70	
	4	80	
	4	90	
	1,5	100	
Ácido oxálico	17	20	10
	5,5	40	
	7	40	
	3	70	
	1	100	
Ácido sulfúrico	7,5	10	10
	6,5	15	
	6	20	
	2	20	

3.2.3 SEPARAÇÃO DO FILME DA ALUMINA ANÓDICA

Para esta etapa, foi utilizado o método eletroquímico, desenvolvido por Mardilovich *et al* (1995), para separar a membrana e remover a barreira. Este método só foi utilizado anteriormente para membranas obtidas com ácido oxálico como eletrólito. Foi utilizada uma fonte especial capaz de atingir voltagens de 250 V e correntes contínuas superiores a 10 A. A placa foi colocada em uma solução de anidrido acético e ácido perclórico, ligada na extremidade positiva da fonte e o cátodo na extremidade negativa da fonte de maneira similar a Figura 7. Foi

aplicado, a placa, um pulso de cerca de 2 segundos com uma voltagem 15V superior a voltagem de anodização removendo a barreira e separando a membrana da placa imediatamente. As membranas foram lavadas com água destilada secas e acondicionadas para caracterização. Este passo foi feito com muito cuidado, pois em voltagens mais elevadas a solução chegou a ferver devido a elevada corrente aplicada.

3.3 METODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A estrutura dos poros da membrana foi observada com um microscópio eletrônico de varredura, acoplado com acessório de espectroscopia de energia dispersiva (EDS - Energy Dispersive Spectroscopy) de alta resolução. As membranas de alumina anódica foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador fixadas ao porta amostra por uma fita adesiva de carbono. A utilização desta técnica tem por objetivo observar a estrutura da membrana e medir o diâmetro dos poros e células.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÃO DE FOURIER – FTIR

A espectroscopia de infra vermelho é uma poderosa técnica para o estudo de grupos funcionais. A análise foi feita com comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} sem utilização do KBr como suporte, ou seja, foi feita a análise

com o filme da própria membrana de alumina anódica. O objetivo desta análise é verificar a presença dos ânions que estão incorporados a membrana.

3.3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

Com esta análise podemos pela posição, forma e intensidade dos picos endo e exotérmicos dos termogramas, acompanhar as transformações que sofreram a membrana durante o aquecimento, e também nos permite registrar as variações de massa em função da temperatura. As amostras foram analisadas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura final de 1100°C, tanto para ATD como para ATG. O objetivo destas análises é verificar a mudança de fase e quantificar as impurezas incorporadas a membranas

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS

Todas as membranas foram preparadas com sucesso obtendo as características de acordo com a Tabela II.

Tabela II - Valores obtidos para a espessura das membranas alumina anódica em diferentes condições.

Membranas de alumina anódica			
Eletrólito	Tempo de anodização (h)	Voltagem aplicada (V)	Espessura (μm)
Ácido fosfórico	23	40	20
	8	70	20
	4	80	10
	4	90	20
	1,5	100	40
Ácido oxálico	17	20	20
	5,5	40	20
	7	40	30
	3	70	50
	1	100	40
Ácido sulfúrico	7,5	10	20
	6,5	15	30
	6	20	60
	2	20	30

A Figura 15 mostra uma fotografia das membranas obtidas em diferentes eletrólitos

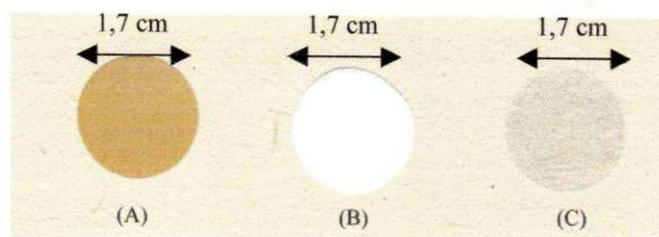


Figura 15 - Fotografias das membranas de alumina anódica obtidas (A) com o ácido oxálico; (B) com o ácido fosfórico; (C) com o ácido sulfúrico.

De acordo com a Figura 15, podemos observar que as membranas obtiveram colorações diferentes. As membranas obtidas com ácido oxálico obtiveram uma coloração amarelada, as obtidas com ácido fosfórico coloração esbranquiçada e as obtidas com ácido sulfúrico tornaram-se transparentes, entretanto, a medida que aumentou-se a voltagem, verificou-se, nestas membranas, um escurecimento, no filme, proporcional ao aumento da voltagem aplicada. Estas diferenças de colorações podem ser atribuídas a incorporações dos radicais, provenientes dos eletrólitos, como serão confirmadas em ensaios posteriores.

4.2 MEMBRANAS OBTIDAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 16 mostra uma MEV da parte superior (ver Figura 3) de uma membrana de alumina anódica obtida com ácido fosfórico a 90V durante 4 horas. É observado que a membrana apresentou uma excelente porosidade e uma estrutura bem organizada onde pode-se ver a uniformidade da distribuição dos poros situados no centro de células hexagonais.

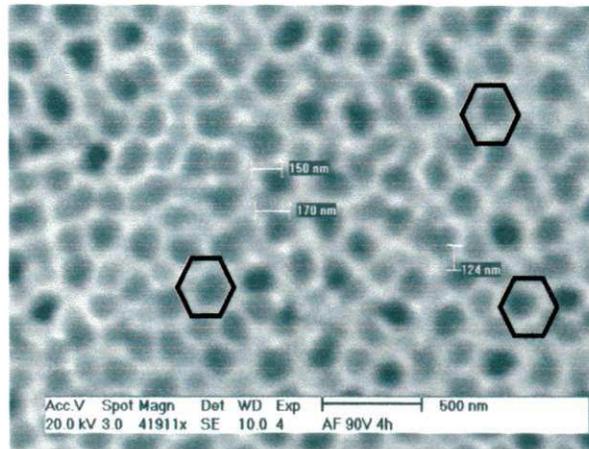


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da parte superior da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas.

É mostrado também, que a membrana possui um diâmetro médio de poros da ordem de 128 nm e um diâmetro médio de células de 217 nm.

A Figura 17 mostra uma MEV da parte inferior (ver Figura 3) onde a barreira oxidada foi removida através do método eletroquímico. Pode-se observar que devido a remoção da barreira, a parte inferior possui uma superfície diferente da parte superior. Verifica-se também que a membrana possui uma superfície com todos os poros abertos com distribuição e diâmetros que apresentam uma certa regularidade.

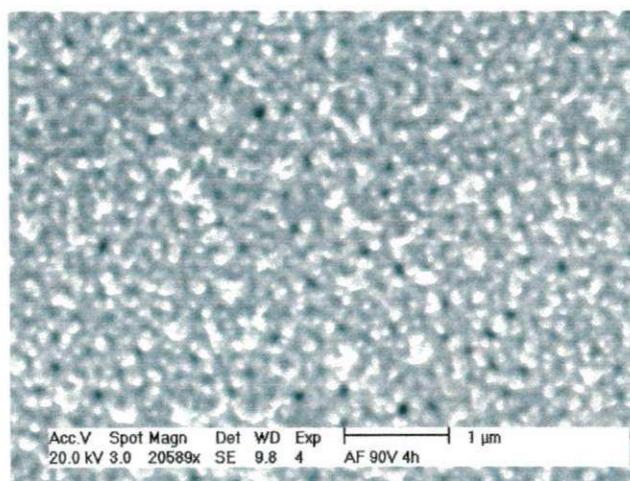


Figura 17 -Microscopia eletrônica de varredura da parte inferior da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas.

A Figura 18 mostra uma micrografia de uma membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas onde pode-se ver claramente parte da seção transversal dos poros na direção perpendicular ao alumínio, mostrando com detalhe a camada bastante porosa ao longo da seção transversal após a fratura.

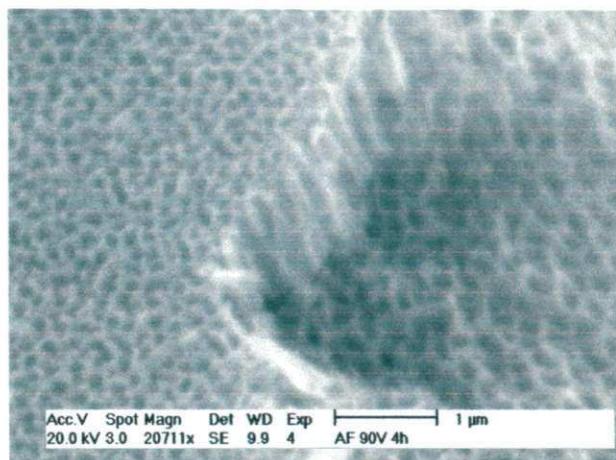


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura da parte superior da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas.

A Figura 19 mostra uma micrografia de uma membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 80 Volts por 4 horas. Nesta Figura pode-se ver claramente a formação microestrutural da membrana denotando seu modelo células hexagonais com um poro situado no centro. Ainda pode-se verificar que de acordo com a micrografia, a membrana possui diâmetro de poros da ordem de 115 nm e diâmetro de células da ordem 180 nm. Comparando-se os dados fornecidos pelas Figuras 16 e 19, percebe-se que há uma redução no diâmetro dos poros com a redução da voltagem aplicada.

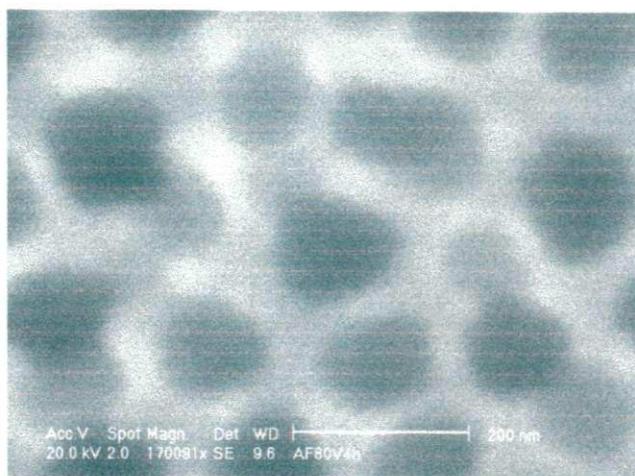


Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 80 Volts por 4 horas.

Com os dados obtidos de diâmetro de poros e de células, pode-se calcular a relação D/d para as membranas obtidas com ácido fosfórico. Esta relação foi encontrada utilizando o Coreldraw, medindo-se a distância na tela pelo cursor. Esses valores de diâmetro de poro e célula foram obtidos de uma média de 50 medições, com um desvio padrão de 11 nm e 24 nm para o diâmetro de poros e células respectivamente, sendo encontrado a relação $D/d = 1.7$. Com estes dados também pode-se calcular a porosidade (ϵ) da membrana que foi de 0,32 ou 32%. Devido ao número reduzido de poro na micrografia ampliada representada pela Figura 19, só foi possível fazer 13 medições.

A Figura 20 mostra o gráfico de espectroscopia de energia dispersiva da membrana de alumina anódica obtida com ácido fosfórico a 90 Volts durante 4 horas. De acordo com a Figura 20 pode-se observar que foi encontrado grande quantidade dos elementos Al e O, confirmando que a membrana é constituída essencialmente por alumina, e também uma pequena quantidade de fósforo.

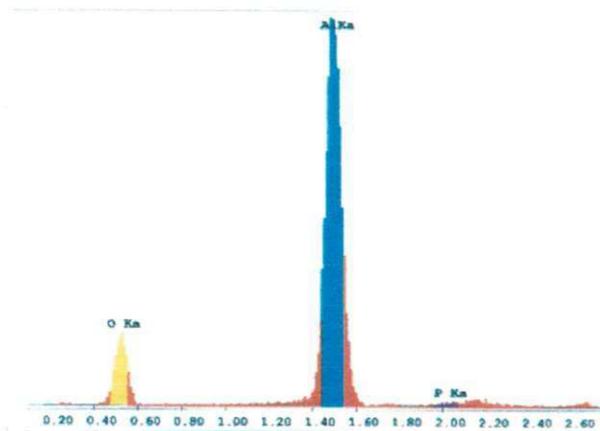


Figura 20 – Espectroscopia de energia dispersiva da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 Volts por 4 horas.

O fósforo encontrado pertence aos radicais fosfatos (PO_4^{2-}) que são incorporados a membrana como impureza durante o processo de anodização (Thompson & Wood, 1983), provavelmente conferindo uma coloração branca a membrana como mostrado na Figura 14.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A Figura 21 mostra a espectroscopia de infravermelho da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico em diferentes voltagens e tempo de anodização.

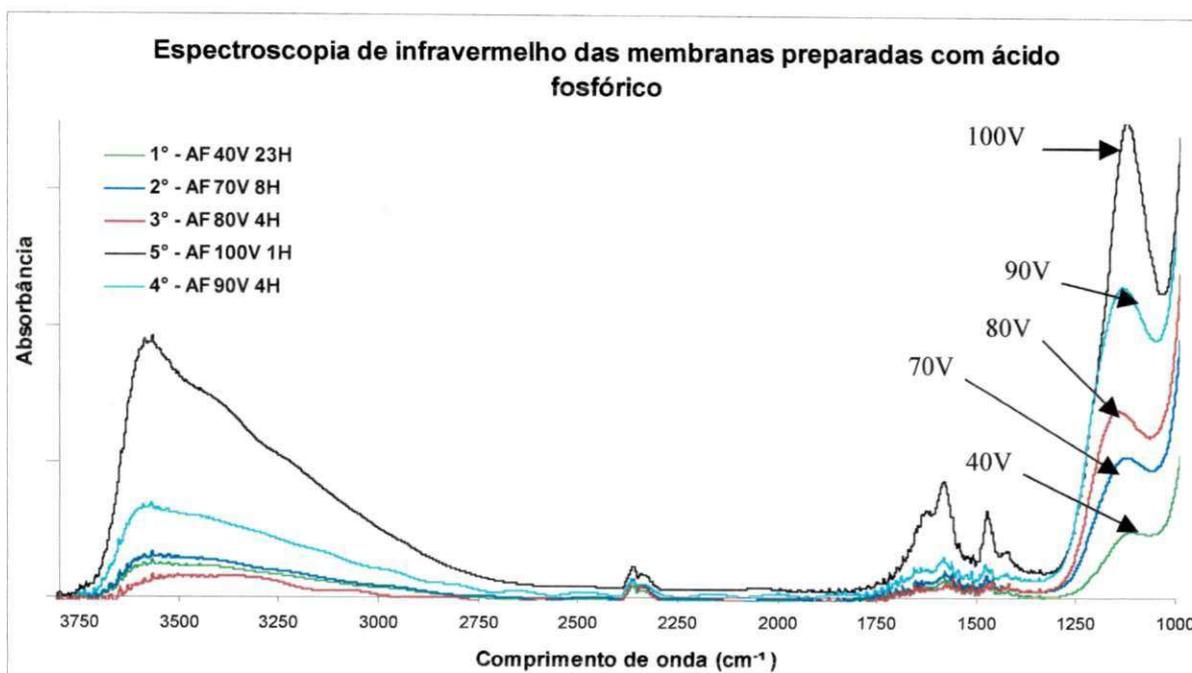


Figura 21 - Espectroscopia de infravermelho das membranas de alumina anódica utilizando o ácido fosfórico a 40 volts por 23 horas, 70 volts por 8 horas, 80 volts por 4 horas, 90 volts por 4 horas, 100 volts por 1 horas.

A Figura 21, mostra alguns picos de absorção entre 1250 e 1000 cm^{-1} . Atribui-se a estes picos intenso aos radicais iônicos PO_4^{2-} que possuem sua frequência vibracional entre 1200-1100 cm^{-1} (Lide, 1995). De acordo com a Figura 21, a intensidade dos picos diminui com a redução da voltagem aplicada, revelando um provável decréscimo na concentração dos radicais PO_4^{2-} com a redução da voltagem aplicada. As membranas obtidas com ácido fosfórico apresentaram uma coloração esbranquiçada, que pode ser explicada pela incorporação dos radicais iônicos PO_4^{2-} ao filme de alumina anódica (Tavares *et al*, 2002).

A Figura 21 também mostra alguns picos de absorção entre 3750 e 2700 cm^{-1} . Estes picos podem ser atribuídos as moléculas de água e os grupos OH^- presentes, que segundo Lide (1995) possuem frequência vibracional entre 3750 e 2500 cm^{-1} .

4.2.3 ANÁLISES TÉRMICAS

A Figura 22 mostra a curva de análise térmica diferencial, com sua respectiva derivada, de uma membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 V por 4 horas.

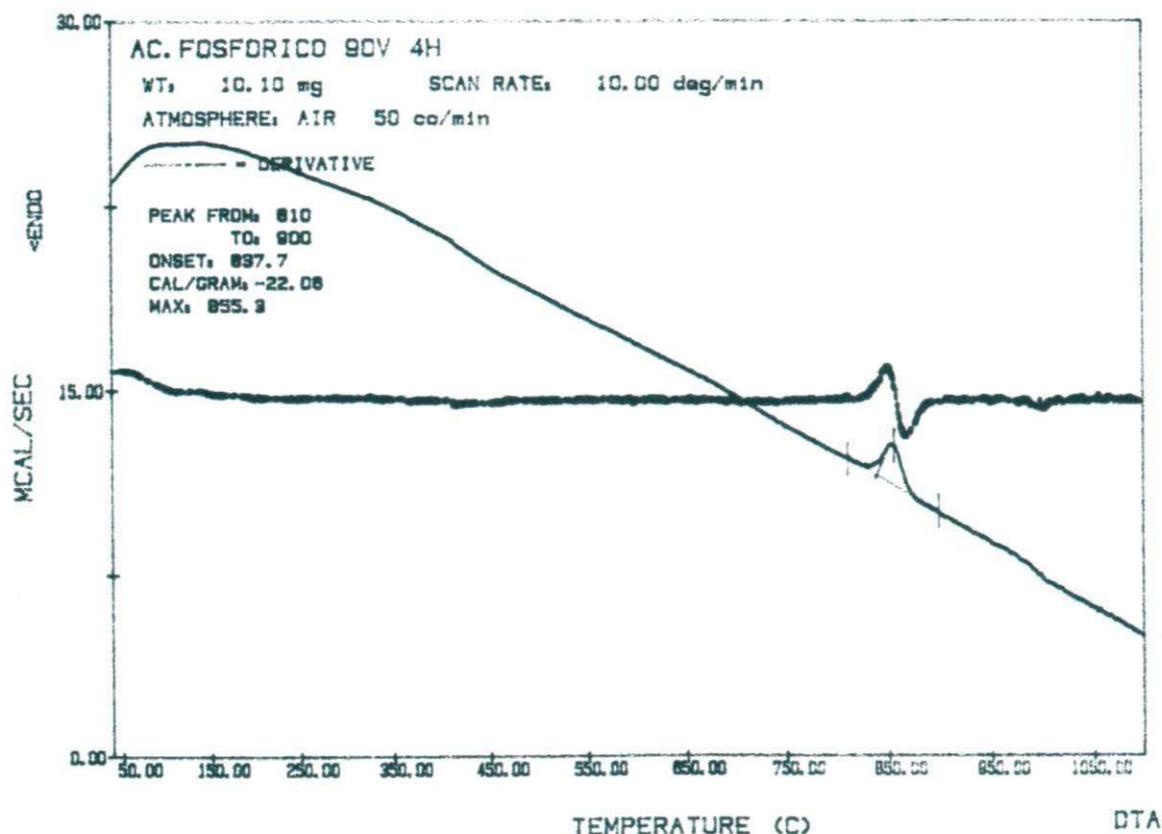


Figura 22 - Curva de análise térmica diferencial da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 V por 4 horas.

De acordo com a Figura 22, pode-se observar uma larga banda exotérmica, com temperaturas entre 50 e 200°C que atribuída provavelmente a uma descalibração do aparelho. Esta banda atenuou uma pequena banda endotérmica aparentemente atribuído a uma dessorção da água adsorvida na membrana. Também observa-se um pico exotérmico começando a 810 °C e terminando a 900 °C tendo seu ponto máximo a 855 °C. Isto pode ser explicado

pela mudança de fase da alumina amorfa para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo Mardilovich *et al* (1995) a alumina passa de uma estrutura amorfa para uma estrutura cúbica de face centrada.

A Figura 23 mostra a curva de análise termogravimétrica, com sua respectiva derivada, da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 V por 4 horas.

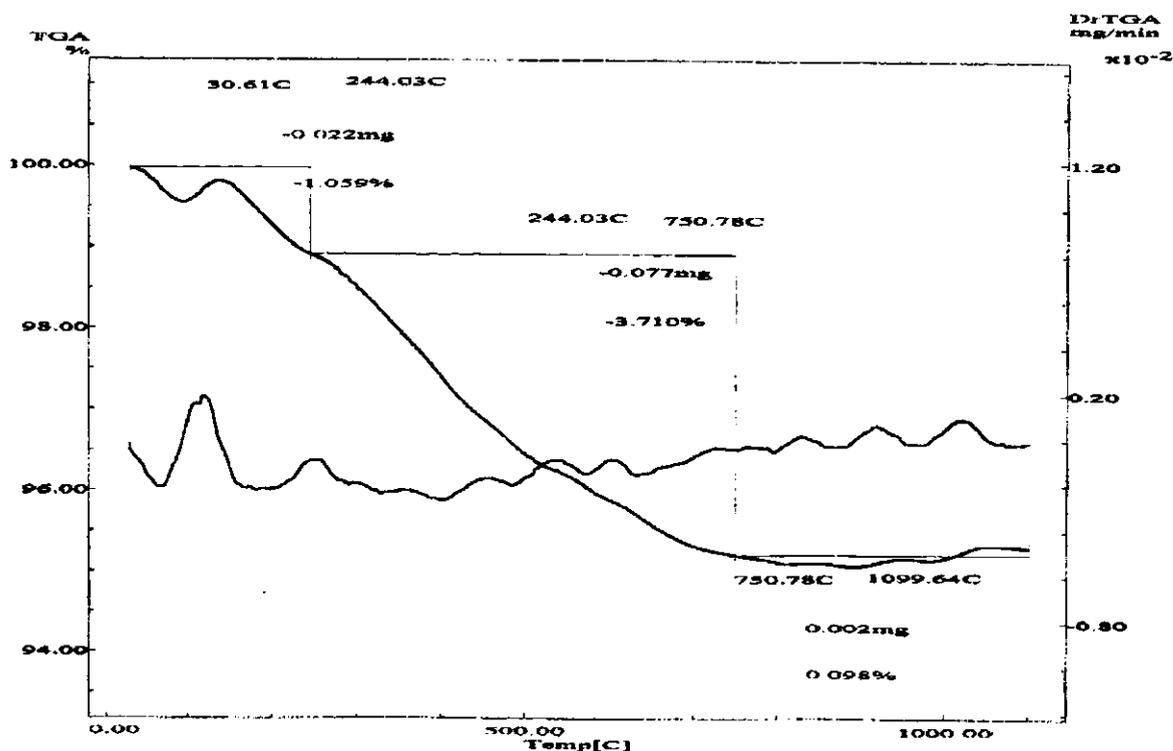


Figura 23 - Curva de análise termogravimétrica da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico a 90 V por 4 horas.

De acordo com a Figura 23, pode-se observar uma perda gradativa de massa com o aumento da temperatura. Esta perda começa a evidenciar-se a temperatura próxima a 100°C chegando ao seu final próximo a 780°C. Neste intervalo pode-se observar uma perda de massa de cerca de 5%, onde atribui-se a eliminação das impurezas incorporadas ao filme. No início em temperaturas próximas a 250°C são eliminadas as moléculas de água que é evidenciada pelo

pequeno aumento do declive da curva. Em seguida, são eliminadas as hidroxilas (OH) que hidratam a alumina originando a boemita (AlO(OH)). Entre 600 e 780°C pode-se observar, novamente, um pequeno aumento no declive da curva onde pode-se atribuir a eliminação dos radicais PO_4^{3-} , que de acordo com a curva da análise térmica diferencial (Figura 22), ocorreu antes do ponto da mudança de fase da amostra de alumina amorfa para $\gamma-Al_2O_3$ (Mardilovich *et al*, 1995).

4.3 MEMBRANAS OBTIDAS COM ÁCIDO OXÁLICO

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 24 mostra uma micrografia da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora. A Figura mostra que a membrana apresentou uma excelente porosidade e uma estrutura bem organizada onde pode-se ver a uniformidade da distribuição dos poros situados no centro de células hexagonais.

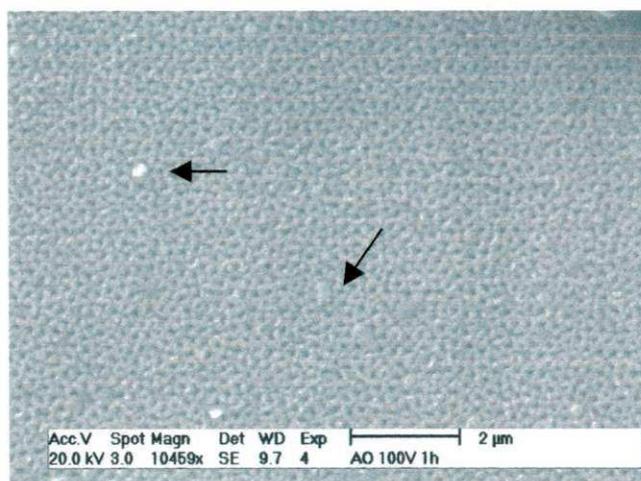


Figura 24 - Micrografia da membrana de alumina anódica Obtida com Ácido Oxálico a 100 Volts por 1 Hora.

A Figura 24 também mostra pedaços de óxido, indicados por uma seta (←), provenientes da remoção da barreira. Ainda pode-se verificar que todos os poros encontram-se abertos indicando que a barreira foi removida com sucesso.

A Figura 25 mostra uma ampliação de uma região da Figura 24.

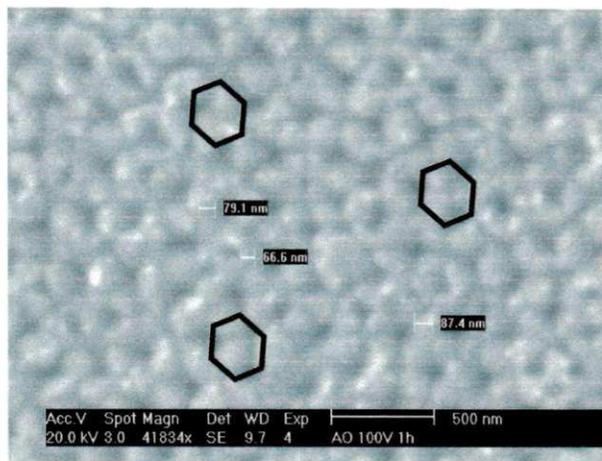


Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura da parte inferior da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora.

De acordo com a Figura 25, pode-se ver com mais clareza a uniformidade da distribuição dos poros situados no centro de uma célula hexagonal. Nessa mesma Figura também observa-se que o diâmetro médio dos poros foi de 77 nm e o diâmetro médio das células hexagonais foi de 238 nm.

Com os dados obtidos de diâmetro de poros e células, pode-se calcular a relação D/d para as membranas obtidas com ácido oxálico. Esta relação foi encontrada como mencionado anteriormente para o ácido fosfórico, sendo encontrado a relação $D/d = 3.1$ com um desvio padrão de 5 nm e 15 nm para o diâmetro de poros e células, respectivamente. Com estes dados também pode-se calcular a porosidade (ϵ) da membrana que foi de 0,095 ou 9,5%.

A Figura 26 mostra um gráfico de espectroscopia de energia dispersiva de uma membrana preparada com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora. Foi encontrado grande quantidade dos elementos Al e O confirmando que a membrana é constituída essencialmente por alumina e também uma pequena quantidade de carbono como mostrado na Figura 26.

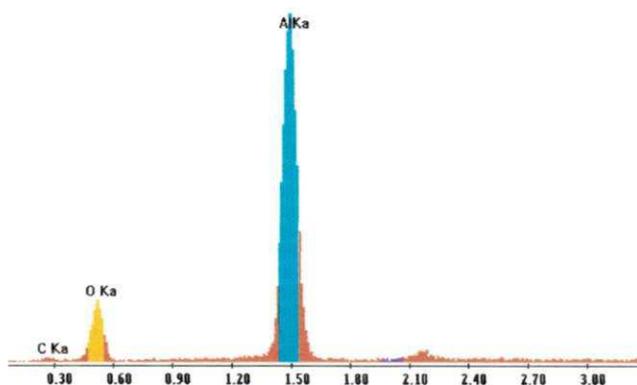


Figura 26 – Espectroscopia de energia dispersiva da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora.

O carbono encontrado pertence aos radicais oxalatos ($C_2O_4^{2-}$) que são incorporados a membrana como impureza durante o processo de anodização, provavelmente atribuindo uma coloração amarelada a membrana como mostrado na Figura 14 (Thompson & Wood, 1983).

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A oxidação anódica do alumínio ocorre com densidade de corrente relativamente alta. No caso do ácido oxálico usado como eletrólito, a formação do radical iônico $C_2O_4^{2-}$ e então do ácido glioxílico, $HCOCO_2H$, é observada. A Figura 27 mostra uma análise de espectroscopia de infravermelho feitas nas

membranas de alumina anódica preparadas com ácido oxálico, como eletrólito, em diferentes voltagens e tempo de anodização.

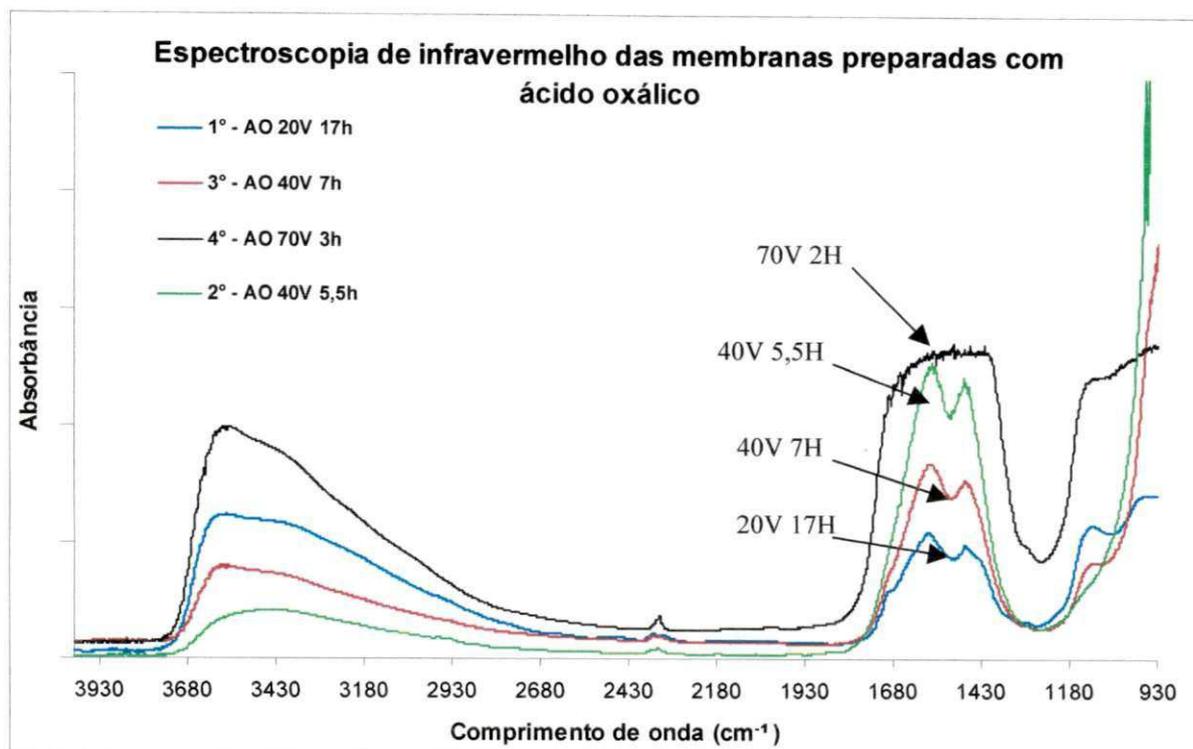


Figura 27 - Espectroscopia de infravermelho das membranas de alumina anódica utilizando o ácido oxálico a 20 volts por 17 horas, 40 volts por 5,5 horas, 40 volts por 7 horas, 70 volts por 3 horas.

A Figura 27, mostra alguns picos de absorção entre 1750 e 1350 cm⁻¹. Inicialmente estas faixas principais são atribuídas às freqüências vibracionais dos grupos carboxílicos, COO⁻, que absorvem estas freqüências vibracionais entre 1700-1400 cm⁻¹ (Lide, 1995). Os resultados obtidos estão em acordo com a literatura, comprovando a presença dos radicais oxalatos (C₂O₄⁻²) incorporados a membrana (Mardilovich *et al*, 1995). Verifica-se também que houve uma redução na intensidade dos picos com a redução da voltagem aplicada, evidenciando uma redução da incorporação dos radicais incorporados, embora a análise tenha revelado diferença na concentração de radicais para as membranas preparadas a 40 Volts. Visualmente, também, verificou-se que a intensidade da coloração

amarelada nas membranas foi proporcional à voltagem aplicada, mesmo com uma espessura menor como no caso da membrana preparada com 100 Volts (40 μm) e 70 Volts (50 μm), devido à incorporação dos íons (Tavares *et al*, 2002).

A Figura 27 também mostra alguns picos de absorção entre 3750 e 2600 cm^{-1} . Estes picos podem ser atribuídos as moléculas de água e os grupos OH^- presentes, que segundo Lide (1995) possuem frequência vibracional entre 3750 e 2500 cm^{-1} .

4.3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

A Figura 28 mostra a curva de análise térmica diferencial, com sua respectiva derivada, da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 100 V por 1 hora.

De acordo com a Figura 28, pode-se observar uma banda exotérmica com uma pequena depressão em torno de 100°C, que sugere uma descalibração no aparelho. Esta banda pode ter atenuado uma pequena banda endotérmica, com temperatura próxima a 100 °C, atribuída a dessorção das moléculas de água. Também observa-se um pico exotérmico começando a 770 °C e terminado a 920 °C tendo seu ponto exotérmico máximo a 854 °C.

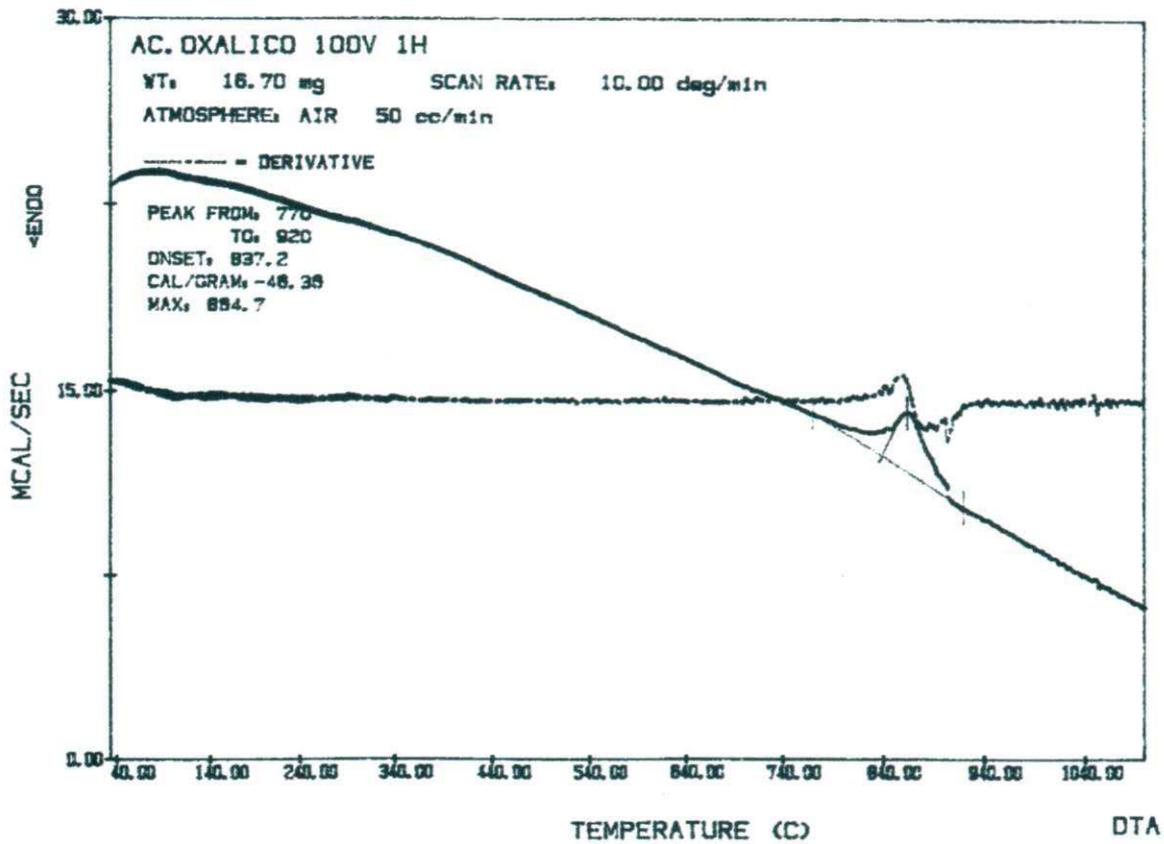


Figura 28 - Curva de análise térmica diferencial da membrana de alumina anódica obtida com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora.

Isto pode ser explicado pela mudança de fase da alumina amorfa para γ - Al_2O_3 que segundo Mardilovich *et al* (1995) a estrutura amorfa passa a apresentar uma estrutura cúbica de face centrada, e esta mudança ocorre numa faixa de temperatura que vai de 800 a 900 °C dependendo da natureza do eletrólito utilizado, sendo que para o ácido oxálico esta cristalização ocorre numa estreita faixa de temperatura de 820 – 840°C.

A Figura 29 mostra a curva de análise termogravimétrica, com sua respectiva derivada, da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 100 V por 1 hora.

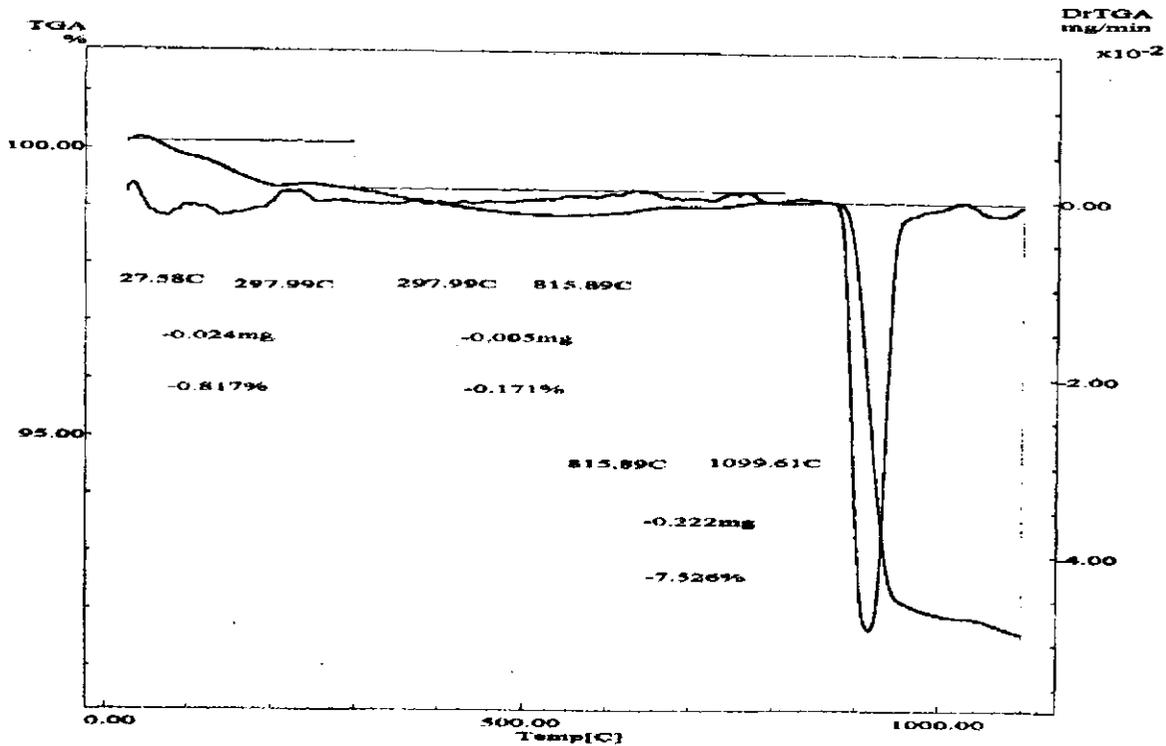


Figura 29 - Curva de análise termogravimétrica da membrana de alumina anódica obtida com ácido oxálico a 100 Volts por 1 hora.

De acordo com a Figura 29, pode-se observar uma perda de 0,8% de massa que começa a temperatura ambiente terminando a 300 °C. Esta perda de massa se deve a liberação de pequenas moléculas, como H₂O, incorporadas ao filme. Existe uma larga faixa de temperatura que começa aos 300 °C indo até 815 °C, onde pode-se perceber que houve uma perda de 0.1% de massa que pode ser atribuída à perda das hidroxilas (OH) proveniente da boemita (AlO(OH)) que hidratam a alumina. Ainda pode-se observar uma brusca perda de massa, cerca de 7,5%, após 815 °C que pode ser atribuída a liberação do monóxido de carbono (CO) que só é eliminado após a cristalização do filme o que concorda com a análise térmica diferencial, onde mostra que esta mudança de estrutura ocorre em torno de 850 °C (Figura 28). Temperaturas inferiores a 800 °C modificam drasticamente a composição das impurezas incorporadas,

decompondo os radicais oxalatos ($C_2O_4^{2-}$) e ácido glioxílico, $HCOCO_2H$, em H_2 , O^{2-} , OH^- e CO (Mardilovich *et al*, 1995)

4.4 MEMBRANAS OBTIDAS COM ÁCIDO SULFÚRICO

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 30 mostra uma micrografia da parte inferior, ou seja, da face que foi descolada do alumínio remanescente, da membrana de alumina anódica obtida com ácido sulfúrico a 20 Volts por 2 horas.

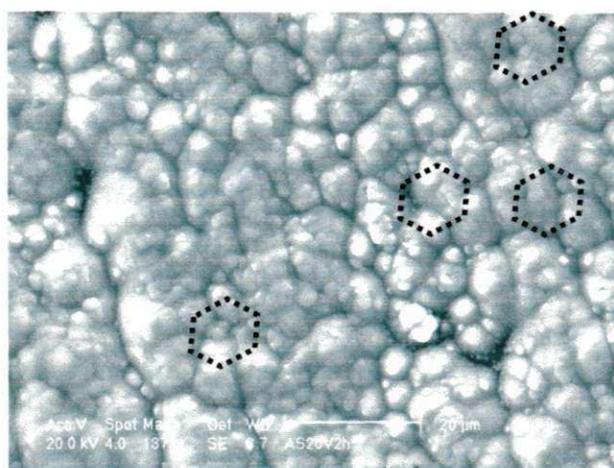


Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura obtida de um filme utilizando o ácido sulfúrico como eletrólito a 20 Volts por 2 horas.

De acordo com a Figura 30 pode-se perceber que não houve uma clara formação nem distribuição das células hexagonais com os poros centrais. Foi constatado algumas dificuldades, durante a obtenção das membranas de alumina anódica com ácido sulfúrico como eletrólito, como por exemplo, um aquecimento localizado relativamente alto, embora a anodização tenha sido feita com o controle da temperatura da solução eletrolítica. Este fator, talvez possa ter

interferido na formação do filme de alumina anódica, quando comparado com as membranas obtidas com ácido fosfórico e oxálico. Esse aquecimento e um conseqüente borbulhamento, aumentava a medida que se aumentava a voltagem aplicada. Talvez isso possa explica o escurecimento das membranas com o aumento da voltagem.

Existe um outro fator que também poderia explicar estas irregularidades nesta estrutura que é a taxa de dissolução. Esta taxa poderia ser mais alta no ácido sulfúrico interferindo na formação do filme.

Contudo ainda pode-se observar na Figura 30 uma tendência para formação do modelo hexagonal de células com um poro central, evidenciado por recursos digitais aplicados a micrografia.

A Figura 31 mostra um gráfico de espectroscopia de energia dispersiva de uma membrana preparada com ácido sulfúrico a 20 Volts por 2 hora. Foi encontrado grande quantidade de Al^{3+} e O^{2-} confirmando que a membrana é constituída por alumina e também uma pequena quantidade de enxofre como mostrado na Figura 31.

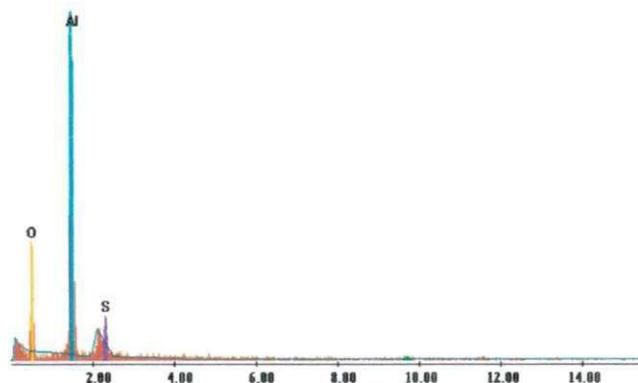


Figura 31 - Espectroscopia de energia dispersiva da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico a 20 Volts por 2 hora.

O enxofre encontrado pertence aos radicais sulfatos (SO_4^{2-}) que são incorporados a membrana como impureza durante o processo de anodização, provavelmente atribuindo a membrana, um aspecto transparente, como mostrado na Figura 14 (Thompson & Wood, 1983).

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A Figura 32 mostra, uma espectroscopia de infravermelho das membranas de alumina anódica obtidas com o ácido sulfúrico em diferentes voltagens e tempo de anodização.

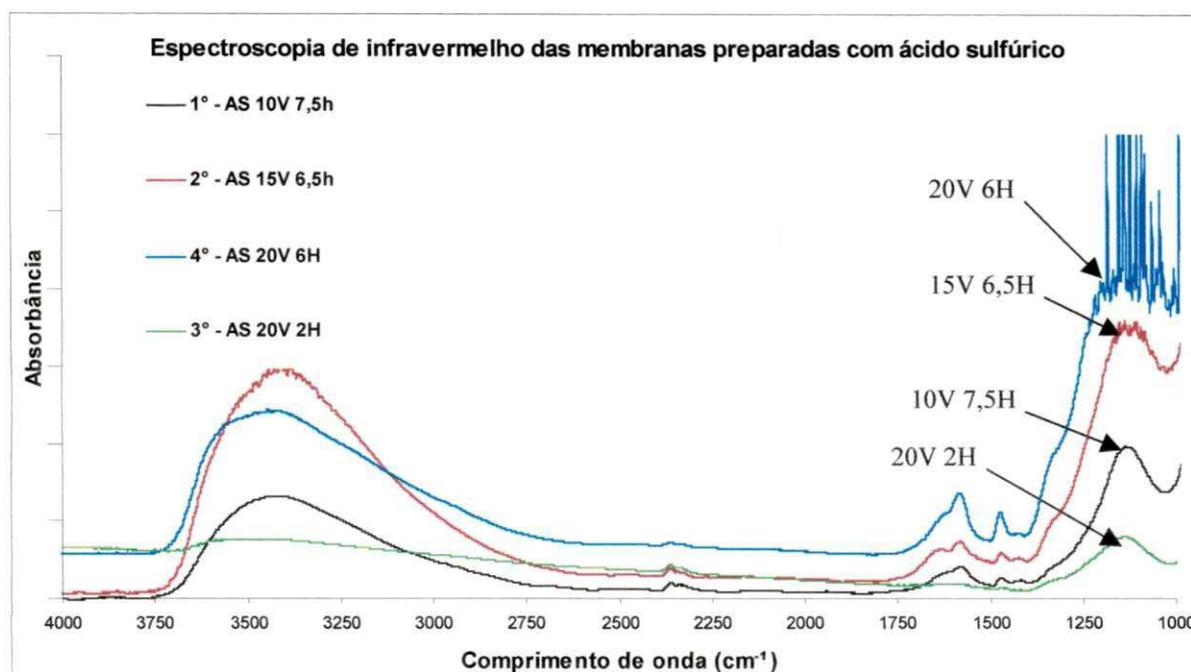


Figura 32 - Espectroscopia de infravermelho das membranas de alumina anódica utilizando o ácido sulfúrico a 10 volts por 7,5 horas, 15 volts por 6,5 horas, 20 volts por 2 horas, 20 volts por 6 horas.

A Figura 32, mostra alguns picos de absorção entre 1350 e 1000 cm^{-1} . Estes picos de absorção é provavelmente devido aos radicais iônicos SO_4^{2-} que apresenta banda intensa na faixa de valores entre 1200 e 1100 cm^{-1} (Lide, 1995).

De acordo com os resultados, a intensidade dos picos também diminuíram com redução da voltagem aplicada, com exceção das amostras preparadas com 20 V a 2 horas, evidenciando uma redução da incorporação dos radicais SO_4^{2-} . A baixa intensidade do pico da amostra preparada com 20 V a 2 horas pode ser explicada pela baixa espessura (ver Tabela II) e pelo baixo tempo de anodização que ocasionou numa menor incorporação de íons sulfatos. Os filmes preparadas com o ácido sulfúrico apresentaram-se transparentes, embora a análise de infravermelho evidencie a formação dos radicais SO_4^{2-} produzido dentro da membrana. De uma maneira geral, verificou-se uma certa relação entre a intensidade da coloração obtida na membrana e a quantidade de radicais incorporados, o que fica bem evidenciado nos resultados das análises de infravermelho, onde se observa que a concentração dos radicais, incorporados a membrana, aumenta com o aumento da voltagem de anodização (Tavares *et al*, 2002).

A Figura 32 também mostra alguns picos de absorção entre 3750 e 2750 cm^{-1} . Estes picos podem ser atribuídos as moléculas de água e os grupos OH^- presentes, que segundo Lide (1995) possuem frequência vibracional entre 3750 e 2500 cm^{-1} .

4.4.3 ANÁLISES TÉRMICAS

A Figura 33 mostra a curva de análise térmica diferencial de uma membrana de alumina anódica preparada com ácido sulfúrico a 20 V por 6 horas.

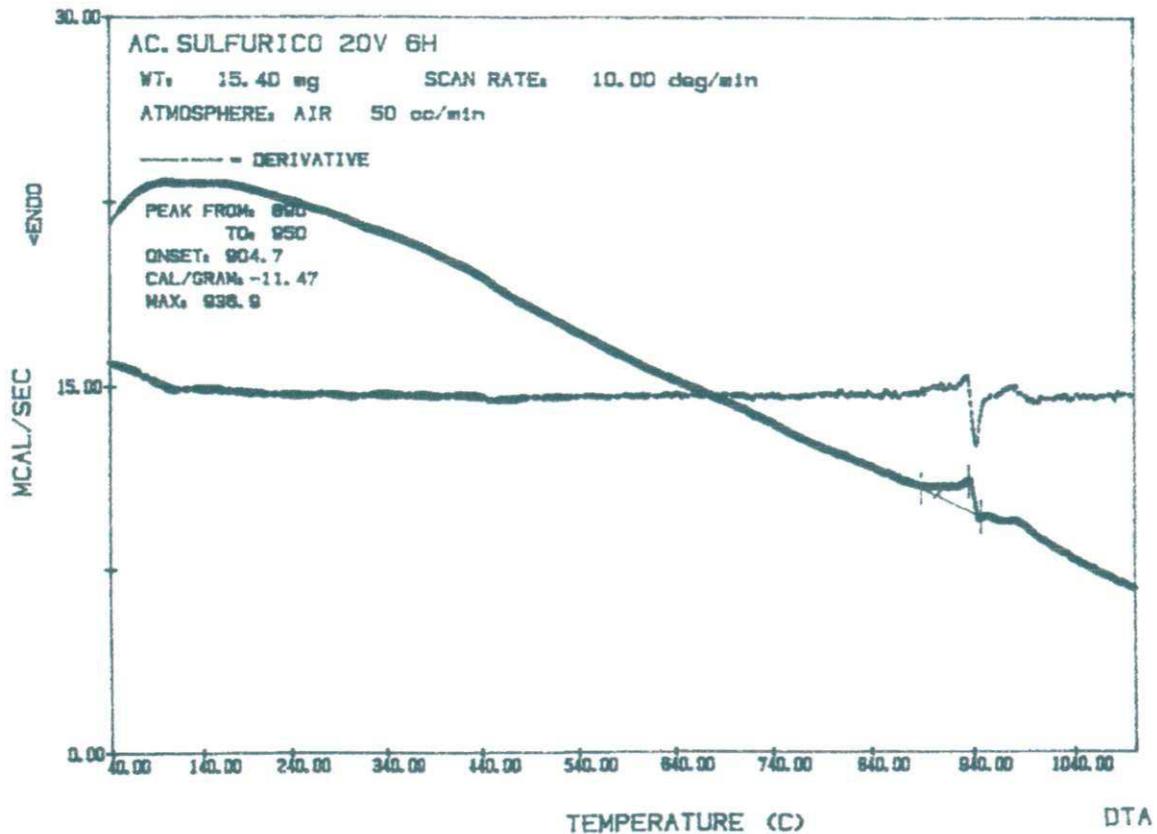


Figura 33 - Curva de análise térmica diferencial da membrana de alumina anódica preparada com ácido sulfúrico a 20 V por 6 hora.

De acordo com a Figura 33, pode-se observar uma larga banda exotérmica, com temperaturas próximas a 190°C, que sugere uma descalibração no aparelho, atenuando uma pequena banda endotérmica, com temperatura próxima a 100 °C, atribuída a desidratação da membrana. Também observa-se um pico exotérmico seguido de um endotérmico, começando a 890 °C e terminando a 950 °C tendo seu ponto exotérmico máximo a 936 °C. Isto pode ser explicado pela mudança de fase da alumina amorfa para γ -Al₂O₃, que segundo Ozaó *et al* (2000) ocorre a temperatura próxima a 950 °C. Segundo Mardilovich *et al* (1995) a alumina passa de uma estrutura amorfa para uma estrutura cúbica de face centrada.

A Figura 34 mostra a curva de uma análise termogravimétrica, com sua respectiva derivada, da membrana de alumina anódica preparada com ácido sulfúrico a 20 V por 6 horas.

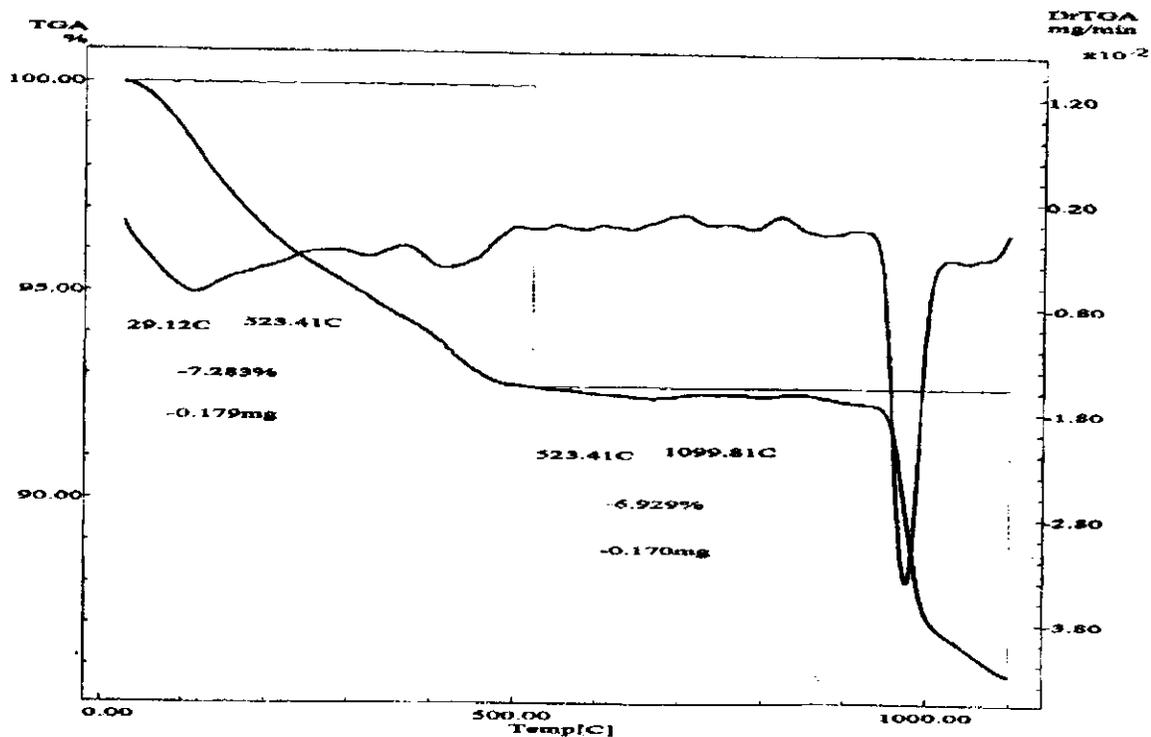


Figura 34 - Curva de uma análise termogravimétrica da membrana de alumina anódica preparada com ácido sulfúrico a 20 V por 6 horas.

De acordo com a Figura 34, pode-se observar uma perda de 7% de massa que começa a temperatura ambiente chegando até 523 °C. Esta perda de massa se deve, possivelmente, a liberação de moléculas de H₂O incorporadas ao filme e das hidroxilas (OH) que hidratam a alumina e originam a boemita (AlO(OH)). O termograma também mostra que a massa da amostra manteve-se relativamente constante até uma temperatura próxima a 920 °C. Ainda pode-se observar uma brusca perda de massa, cerca de 7%, após 920 °C que pode ser atribuída a liberação dos radicais (SO₄²⁻) que só foi eliminado após a cristalização do filme.

Temperaturas inferiores a 800 °C modificam drasticamente a composição das impurezas incorporadas (Mardilovich *et al*, 1995).

4.5 COMPARAÇÕES ENTRE AS MEMBRANAS OBTIDAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO, OXÁLICO E SULFÚRICO

Com os dados fornecidos pelos ensaios, é possível fazer algumas comparações com as membranas obtidas nos três tipos de eletrólito utilizado

4.5.1 QUANTO A OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS

Em princípio percebe-se claramente que as membranas obtidas com ácido fosfórico e oxálico foram obtidas numa faixa de voltagem muito próximas. Com estes eletrólitos pode-se obter membranas numa razoável faixa de voltagem que foi de 20 a 100 Volts. Não foram obtidas membranas com voltagem acima de 100 Volts devido a limitações do sistema utilizado, uma vez que na separação do filme seria necessário uma voltagem de no mínimo 15 Volts superior a voltagem de anodização levando a altas densidades de correntes. Por outro lado, para se obter membranas abaixo de 20 Volts, seria necessário um tempo muito longo tornando-se inviável (Ver Tabela II).

As membranas obtidas com ácido sulfúrico foram anodizadas numa faixa diferente dos demais eletrólitos. Com este ácido, só foi possível obter as membranas em uma estreita faixa de voltagem (10 a 20V) e bem abaixo dos outros eletrólitos. Voltagens acima de 20 volts causaram um aquecimento excessivo localizado entre o eletrólito e o filme formado, ocorrendo conseqüente,

uma dissolução e escurecimento do filme de alumina anódica, embora a solução eletrolítica tenha sido mantida a uma temperatura de 10 °C. As membranas obtidas acima de 20 Volts apresentaram, também, grande dificuldade na separação da placa de alumínio remanescente, quebrando-se em diversos pedaços. Isto se deve provavelmente a formação não-uniforme do filme de alumina anódica, principalmente com relação a barreira (interface) entre o alumínio remanescente e o filme de alumina anódica. Abaixo de 10 Volts, seria necessário um tempo longo para se obter uma membrana com espessura razoável.

Quanto a temperatura, as membranas que utilizaram os ácidos sulfúrico e oxálico, foram obtidas na mesma faixa de temperatura (10°C) enquanto que as membranas obtidas com ácido fosfórico foram obtidas a uma temperatura ambiente, embora na literatura verificou-se a formação de filmes de alumina anódica com ácido sulfúrico com temperatura da ordem de 25 °C. Em nosso sistema não foi possível obter filmes de alumina anódica com ácido sulfúrico com temperatura de 25 °C devido as razões anteriormente citadas.

Foi observado que o ácido fosfórico obteve o melhor comportamento e ofereceu menos dificuldades para a obtenção das membranas. Também foi observado que as membranas obtidas com o ácido fosfórico eram separadas do alumínio com maior facilidade que os outros eletrólitos.

4.5.2 QUANTO AO DIÂMETRO DE POROS E CÉLULAS

As membranas obtidas com ácido fosfórico obtiveram um diâmetro de poro maior que as obtidas com ácido oxálico. A literatura informa que o diâmetro do

poro é proporcional a voltagem aplicada, sendo esperado, portanto, que as membranas com ácido oxálico a 100V tivesse um diâmetro de poro maior que a membrana obtida com ácido fosfórico a 90V. No entanto, existe uma relação entre o diâmetro de poros e células (D/d) para cada eletrólito utilizado que estabelece uma proporção entre o diâmetro de poros e células. Os resultados mostraram que as membranas obtidas com ácido fosfórico obtiveram uma menor relação D/d que as obtidas com ácido oxálico. Por isso, para uma mesma voltagem, as membranas obtidas com ácido fosfórico, muito provavelmente, apresentarão um diâmetro de poro maior e, conseqüentemente, maior porosidade que as obtidas com ácido oxálico. Isto mostra que o eletrólito pode ter exercido uma certa influência no diâmetro dos poros.

Através da microscopia eletrônica de varredura pode-se calcular a razão entre o diâmetro de célula e a voltagem aplicada. Para o ácido fosfórico esta relação foi de $2,41 \text{ nm/V}$, enquanto que para o ácido oxálico esta relação foi de $2,38 \text{ nm/V}$. Por razões anteriormente citadas não foi possível estimar o diâmetro de células e poros das membranas obtidas com ácido sulfúrico. Estes dados mostram uma pequena diferença com Randon *et al* (1995), onde é fornecida uma relação "quase constante" de $2,8 \text{ nm/V}$. Pode-se ver claramente, que a relação entre o diâmetro de célula e a voltagem aplicada, nas condições deste trabalho, apresentou uma pequena variação. Isto significa que provavelmente o eletrólito tem influência no diâmetro das células.

Estes resultados indicam que provavelmente, para eletrólitos diferentes e voltagens iguais teremos um diferente diâmetro de célula e de poros, podendo-se

até, estimar estes diâmetros baseado na voltagem aplicada e o tipo de eletrólito utilizado.

4.5.3 QUANTO A INCORPORAÇÃO DOS ÂNIONS NO FILME DE ALUMINA ANÓDICA

Durante o processo de anodização são incorporados, ao filme de alumina anódica como impurezas, ânions provenientes do eletrólito. Os ensaios realizados mostraram que as membranas obtidas com ácido fosfórico foram incorporadas pelos ânions fosfatos (PO_4^{2-}), as obtidas com ácido oxálico por ânions oxalatos ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e por fim, ânions sulfatos (SO_4^{2-}) nas membranas obtidas com ácido sulfúrico. A diferença de coloração entre as membranas é atribuída provavelmente a incorporação deste ânions. A análise de infravermelho constatou que a incorporação destes ânions nas membranas estudadas foi proporcional a voltagem aplicada.

Estes ânions são incorporados ao filme como contaminantes e foram quantificados pela análise térmica gravimétrica. De acordo com estas análises, pode-se classificar, em ordem crescente, as membranas em termos de porcentagem de impurezas incorporadas ao filme. Foram encontrados 4,8% para o ácido fosfórico, 8,2% para o ácido oxálico e 14,2% para o ácido sulfúrico. Trabalhos realizados por Thompson e Wood (1982 e 1983), classificaram as membranas em ordem crescente, quanto a espessura da região de alumina relativamente pura que poderia ter uma relação com a quantidade de impureza reveladas pelas análises térmicas: ácido sulfúrico \Rightarrow ácido oxálico \Rightarrow ácido fosfórico. Os resultados mostraram que as membranas obtidas com ácido oxálico

e sulfúrico obtiveram uma perda brusca de massa quando se atingiu a temperatura de cristalização, sendo esta perda mais acentuada para a membrana obtida com o ácido oxálico. Segundo Mardilovich *et al* (1995) e Ozao *et al* (2000), este fato pode ser interpretado pela provável retenção das impurezas dentro da rede, liberando-as após a reorganização da rede, que é a transição da forma amorfa para cristalina. Já a membrana obtida com ácido fosfórico obteve um perfil gradativo de perda de massa, mostrando uma certa proporcionalidade com a temperatura. Talvez os ânions fosfatos (PO_4^{2-}) não tenham sido retidos a rede da mesma em que foram retidos os ânions oxalatos ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e sulfatos (SO_4^{2-}).

As curvas de análise térmica diferencial das membranas obtidas com ácido fosfórico, oxálico e sulfúrico, possuem uma certa semelhança entre si. Isto sugere que a transformações de fase de alumina amorfa para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é similar para os eletrólitos estudados. A diferença está na temperatura de cristalização. Provavelmente estes ânions incorporados deslocam os picos endo e/ou exotérmicos que caracterizam a mudança de fase, fazendo com que as membranas preparadas nos diferentes eletrólitos tenham faixas de temperaturas de cristalização diferentes. Com estes dados pode-se então colocar as membranas, em ordem crescente de temperatura de transição da alumina amorfa para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: ácido oxálico (854°C), ácido fosfórico (855°C) e ácido sulfúrico (936°C). Estes resultados estão em acordo com Mardilovich *et al* (1995) e Ozao *et al* (2000).

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

Os estudos realizados no presente trabalho, relativos às membranas de alumina anódica obtidas em diferentes eletrólitos, levaram as seguintes conclusões:

1. As membranas de alumina anódica preparadas com ácido fosfórico, oxálico e sulfúrico, foram todas obtidas com êxito.
2. As membranas de alumina anódica preparadas nos diferentes eletrólitos apresentaram coloração diferente, devido a incorporação dos ânions peculiar ao eletrólito utilizado.
3. A microscopia eletrônica de varredura revelou que as membranas possuem uma estrutura bem organizada com poro central, exceto as membranas obtidas com ácido sulfúrico.
4. A microscopia eletrônica de varredura também revelou que as membranas obtidas com ácido fosfórico apresentaram uma menor relação D/d e, conseqüentemente, uma maior porosidade, sendo este, um bom resultado para utilização da membrana em técnicas de separação.

5. As membranas obtidas com ácido fosfórico apresentaram os melhores resultados e ofereceram um menor grau de dificuldade durante o processo de obtenção.
6. As análises de espectroscopia de energia dispersiva revelaram a presença dos íons específico ao eletrólito utilizado, ou seja, além de Al e O, as membranas apresentaram P para as obtidas com ácido fosfórico, C para as obtidas com ácido oxálico e S para as obtidas com ácido sulfúrico.
7. O eletrólito influenciou o diâmetro dos poros das membranas de alumina anódica.
8. O eletrólito exerceu influência no diâmetro das células, mantendo a relação entre o diâmetro de célula e voltagem aplicada com uma certa diferença.
9. A espectroscopia de infravermelho confirmou que os radicais provenientes do eletrólito estavam incorporados ao filme de alumina anódica e que a concentração destes radicais foi proporcional a voltagem aplicada, para uma mesmo eletrólito.
10. A análise térmica diferencial revelou que as membranas passaram da fase amorfa para policristalina em temperaturas distintas entre si.
11. A análise termogravimétrica revelou que as membranas obtidas com ácido fosfórico obtiveram menor teor de impureza seguidas das obtidas com ácido oxálico e por fim as obtidas com ácido sulfúrico.

CAPÍTULO VI

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo dar continuidade ao trabalho realizado, segue-se as seguintes sugestões:

1. Fazer análises de WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy – Espectroscopia Dispersiva de Comprimento de Onda) para estudar a distribuição das impurezas com relação a espessura da camada de alumina anódica incorporadas pelos radicais.
2. Pesquisar a viabilidade da utilização de uma alumínio com teor de pureza mais baixo com diversos eletrólitos.
3. Pesquisar a obtenção das membranas de alumina anódica utilizando eletrólitos diferentes dos utilizados nesta pesquisa.
4. Realizar tratamentos térmicos para se pesquisar a viabilidade da utilização das membranas de alumina anódica em meios ácidos e básicos.
5. Realizar análises de infravermelho após um tratamento térmico para verificar a remoção dos ânions incorporados após a temperatura de cristalização.
6. Realizar análises de difração de raios-X com aquecimento para verificar o grau de cristalização com o aumento da temperatura.

7. Testar a viabilidade da utilização das membranas de alumina anódica em processos de separação.

CAPÍTULO VII

7 BIBLIOGRAFIA

- 1) ALVEY, C. E., Tese de Doutorado, Universidade de Manchester, Manchester, 1974.
- 2) Anotec Separations Limited. Anopore-A new inorganic membrane unique in the world of microfiltration. Brochure.
- 3) BHAVE, R. R., Inorganic Membranes Syntesis, Characteristics and Applications. Van Nostrand, New York, 1991, Chap. 1 and 2.
- 4) BODDEKER, K. W., Commentary: tracing membrane science, Journal of Membrane Science, 100, 65 (1995).
- 5) BURGGRAAF, A. J., COT, L., Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier, Amsterdan, 1996.
- 6) DIGGLE, J. W., DOOWNIE. T. C., and GOULDING, C. W., Anodic Oxid Films on Aluminum, Chemical Reviews, 69, 3 (1969) 365 – 405.

- 7) FURNEAUX, R. C., PHILIPOT, R. W. and JENKINS, D. M., Controlled pore-size membranes produced by anodizing aluminium, Proceedings of the First International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, 1989, 47-53.
- 8) FURNEAUX, R. C., RIGBY, W. R., and DAVIDSON, A. P., The formation of controlled porosity membranes from anodically oxidized aluminum, Nature, 337 (1989) 147.
- 9) FURNEAUX, R. C. and THORNTON, M. C., Porous "ceramic" membranes produced from anodizing aluminium, Adv. Ceram. Chem. Process Eng., 43 (1988) 93-101.
- 10) GILLOT J., The developing use of inorganic membranes: A historical perspective, in R. Bhave (Ed.), Inorganic Membranes, Van Nostrand, New York, 1991, Chap. 1.
- 11) HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., Processos de Separação com Membranas. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Química, 1997.
- 12) HOWELL, J. A., SANCHES, V., FIELD, R. W., Membrane in Bioprocessing: Theory and Applications, Glasgow, 1993.

- 13)HSIEH, H. P., *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, Elsevier, Netherlands, 1996, Chap. 2.
- 14)KOBAYASHI, K., THOMPSON. G. E. and WOOD, G. C., *Development of Porous Anodic Films on Aluminum*, *Phil. Mag. A*, 66, 4(1992) 643 – 652.
- 15)LIRA, H. de L., PATERSON, R., *Preparation and characterisation of novel small pre size asymmetric anodic alumina membranes*, *Anais do 'Fifth International Conference on Inorganic Membrane'* , Nagoia, Japão, 1988, p. 366-370.
- 16)LIRA, H. de L., PATERSON, R., *Surface Modification of Anodic Alumina Membrane and Characterisation by Gas Permeation*, *Anais do 'Fifth International Conference on Inorganic Membrane'* , Nagoia, Japão, 1988, p. 548-552.
- 17)LIRA, H. de L., *Preparation and Properties of Ceramic and Surface Modified Ceramic Membranes*, *Tese de Doutorado*, Universidade de Glasgow, Glasgow, UK, 1996.
- 18)MARDILOVICH, P. P., GOVYARDINOV, A. N., MAZURENKO, N. I., and PATERSON, R., *New and modified anodic alumina membranes. Part. II. Comparison of solubility of amorphous (normal) and polycrystalline anodic alumina membranes*, *J. Membr. Sci.*, 98 (1995) 143.

- 19) MARDILOVICH, P. P., GOVYARDINOV, A. N., RANDON, J., MCFADZEAN, S. and PATERSON, R., New high temperature chemically resistant anodic alumina membranes: preparation, modification, properties, Proc. 3th Intern. Conf. on Inorg. Membr., Worchester, Massachusetts, USA, 1994, 457.

- 20) MARDILOVICH, P. P., GOVYARDINOV, A. N., MURKUROV, N. I., RZHEVSKII, A. M., and PATERSON, R., New and modified anodic alumina membranes. Part. I. Thermotreatment of anodic alumina membranes, J. Membr. Sci., 98 (1995) 131.

- 21) MARDILOVICH, P. P., GOVYARDINOV, A. N., KOZHARINOV, V., and PATERSON, R., Polycrystalline anodic alumina - New ceramic membranes and matrices, Ceramics: Charting the Future, P. Vincenzini Editor, Techna Srl, (1995), 2763.

- 22) MARTENSSON, M., HOLMBERG, K. E., LOFMAN, C. and ERIKISSON, E. I., Some type of membranes for isotope separation by gaseous diffusion, Proc. 2nd. U. N. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 4 (1958) 395-404.

- 23) O'SULLIVAN, J. P. and WOOD, G. C., Proc. R. Soc. London A317, 511 (1970)

- 24) OZAO, R., OCHIAI, M., ICHIMURA, N., TAKAHASHI, H., INADA, T., DSC study of alumina materials – applicability of transient DSC (Tr-DSC) to anodic alumina (AA) and thermoanalytical study of AA, Thermochemica Acta 352-353 (2000) 91-97.

- 25) PATERSON, R., MARDILOVICH, P. P., GOVYARDINOV, A. N., MAZURENKO, N. I., Permeable anodic alumina film, UK Patent WO 9534371, Dec, 1995. SHIMIZU, K.,
- 26) PARKHUTIK, V. P., SHERSHULKY, V. I., Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminium. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 25 (1992) 1258 – 1263. UK
- 27) RANDON, J. MARDILOVICH, P. P., GORVYADINOV, A. N., PATERSON, R., Computer simulation of inorganic membrane morphology. Part 3. Anodic alumina films and membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, 169 (1995) 335.
- 28) SMITH, A. W., Process for producing an anodic aluminum oxide membrane. U.S. Patent 3,850,762 (1974).
- 29) STRATHMANN, H.; Economic Assessment of Membrane Processes, Proceedings of the CEE-Brazil Workshop on Membrane Separation Processes, Rio de Janeiro, Brazil, pag. 1, 1992.
- 30) SORIA, R., Overview on industrial membranes, *Catalysis Today*, 25 (1995) 285-290.
- 31) TAJIMA, S., BABA, N., MORI, T. and SHIMURA, T., *Electrochim. Acta* 45, 174 (1967).

- 32) TAVARES, A. D., LIMA, M. S., MAIA, J. B.N., LIRA, H. L., Estudo comparativo das membranas cerâmicas de alumina anódica preparadas com ácido oxálico, sulfúrico e fosfórico, 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 26 – 29 de maio, São Paulo – SP, 2002.
- 33) THOMPSON, G. E. and WOOD, G. C., Anodic Films on Aluminum, Treatise on Materials Science and Technology, Edited by Scully, J. C., Academic Press, vol. 23, 205 – 327 (1983).
- 34) SARRAZIN, J., LARBOT, A., KIEFER, C. and PERSIN, M., Preparation of ceramic nanofiltration membranes: Functionality in the filtration of ionic solutions and in the separation of organic mixtures, Proc. XIth Annual Summer School, 12-16 September, Glasgow, 1994.
- 35) THOMPSON, G. E. and WOOD, G. C., Nature, London 290, 230 (1981)

ANEXOS



46^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA
FORMULÁRIO DE AVALIAÇÃO PARA REVISOR

Trabalho Nº: **46CBC-01-16**

ESTUDO COMPARATIVO DAS MEMBRANAS CERÂMICAS DE ALUMINA ANÓDICA PREPARADAS COM ÁCIDO OXÁLICO, SULFÚRICO E FOSFÓRICO

A. D. Tavares*; M. S. Lima**; J. B. M. Neto**; H. L. Lira***

* DEQ-UFPB, Av José Martins 416, Santa Rosa, Campina Grande – PB, CEP
58107-315 adriano.duarte@globocom.com

** Departamento de Engenharia de Matérias – DEMA-UFPB

*** Departamento de Engenharia de Matérias – DEMA-UFPB

RESUMO

As membranas de alumina anódica são obtidas através da oxidação anódica de uma placa de alumínio de pureza elevada (99,997%) e possuem uma excelente regularidade na formação e distribuição de seus poros, sendo estes, controlados pela voltagem aplicada. Durante o processo de anodização, são incorporados à membrana íons provenientes e característicos do eletrólito, que foram detectados através de análises de infravermelho e térmicas. O objetivo deste trabalho é preparar membranas de alumina anódica com três tipos de eletrólitos e estudar a incorporação de íons provenientes das soluções eletrolíticas nessas membranas. De acordo com os resultados obtidos, a concentração dos íons incorporados na membrana, bem como a intensidade da coloração característica das membranas, aumentou com o aumento da voltagem aplicada.

Palavras-chaves: Alumina anódica, anodização, membranas cerâmicas.



INTRODUÇÃO

Membranas cerâmicas foram inicialmente desenvolvidas nos anos de 1940, para aplicação nuclear na separação de isótopos de urânio pelo processo de difusão gasosa aplicado ao UF_6 ⁽¹⁾. Diversos métodos têm sido usados para preparar membranas cerâmicas, no entanto, a técnica de cobertura através da barbotina de partículas finas, obtidas pelo processo sol-gel, é o mais usado ⁽²⁾.

Outro tipo de membrana cerâmica completamente diferente teve, também, sua origem na indústria nuclear e é obtida pela oxidação anódica do alumínio. Estas membranas são denominadas de membranas de alumina anódica. Os filmes de alumina anódica têm sido mais comumente formados em eletrólitos como ácido sulfúrico, oxálico e fosfórico. A microestrutura, destas camadas anódicas, consiste em células hexagonais com um poro situado no centro de cada célula na direção perpendicular à camada macroscópica do metal (alumínio). O filme poroso está colado a uma parte não afetada da folha de alumínio por uma pele não porosa de alumina conhecida como barreira. Para converter este filme poroso em uma membrana com poros conectados em ambos os lados do filme, se faz necessário descolar o alumínio remanescente e a barreira deve ser removida ou modificada para abrir os poros. Existe um modelo que sugere uma explicação para crescimento do filme da alumina anódica na interface eletrólito/filme/metal, baseado na migração dos íons O^{+2} e Al^{+3} pelo mecanismo de troca ⁽³⁾.

A voltagem de anodisação é diretamente proporcional ao tamanho e a densidade dos poros, enquanto a espessura é determinada pelo montante de cargas transferidas ou tempo de anodisação. Esta voltagem aplicada provoca um aquecimento localizado na barreira e no eletrólito provocando a dissolução localizada e um conseqüente crescimento do filme ⁽⁴⁾.

O filme poroso de alumina anódica adere-se fortemente ao metal de alumínio anodizado, com as bases dos poros fechados por uma barreira óxida de difícil remoção. Para criar poros que atravessem a membrana de um extremo ao outro, é necessário destacar o filme de alumina e remover esta barreira. Um método eletroquímico, desenvolvido por Mardilovich e Paterson ⁽⁵⁾, aplica um pulso de alta voltagem, geralmente uma voltagem de 15V, acima da voltagem de anodisação, por um período de 2 a 3 segundos removendo a barreira e separando a membrana instantaneamente, abrindo todos os poros ⁽⁶⁾.



Durante a produção dos filmes de alumina anódica, estes, são contaminados por espécies de ânions provenientes do eletrólito que, conseqüentemente, são incorporados na região oxidada (Al_2O_3). Para efeito de conhecimento, é possível representar os filmes formados pelos principais eletrólitos em termos de taxa de espessura da região da alumina relativamente pura em ordem crescente: ácido sulfúrico \Rightarrow ácido oxálico \Rightarrow ácido fosfórico \Rightarrow ácido crômico. Em termos de porcentagem, foram encontrados 11,1% de sulfato, 7,6% de fosfato, 2,4% de oxalato e 0,1% de cromato ⁽⁷⁾.

O objetivo deste trabalho é preparar membranas com diferentes tipos de eletrólitos e fazer um estudo comparativo, através de análises de infravermelho e térmicas, da incorporação de ions provenientes das soluções eletrolíticas nas membranas de alumina anódica.



METODOLOGIA

Preparação das membranas

As membranas de alumina anódica foram preparadas pela anodização do alumínio com pureza da ordem de 99,997%. Inicialmente o alumínio foi desengordurado com acetona por 30 min, em seguida lavado com álcool isopropílico e finalmente com água destilada. Para a preparação das membranas com formatos precisos foi utilizado um verniz do tipo fotoresistente (OFPR – 800, Dyinachem Corporation, UK) comum na preparação de placas de circuitos eletrônicos. A amostra de alumínio foi coberta com este verniz e em seguida exposta à radiação ultravioleta, usando uma máscara com o formato das membranas. Em seguida, as partes expostas à radiação foram descobertas pela imersão em uma solução de hidróxido de potássio. Neste ponto apenas a área selecionada para produção da membrana ficou exposta. Finalmente a amostra de alumínio foi lavada com água destilada e colocada no sistema de anodização. Após a anodização, a remoção do filme foi realizada pelo método eletroquímico, sendo a membrana lavada com água deionizada e acondicionada para a etapa de caracterização.

Caracterização das membranas

A caracterização das membranas foi feita através de análises termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA) e com infravermelho.

As análises de infravermelho foram feitas utilizando-se um equipamento da marca Avatar 360 ECT, com comprimento de onda variando de 400 a 4000 cm^{-1} . Para as análises térmicas, utilizou-se um aparelho de análise termogravimétrica, da marca Shimadzu TGA-50 com velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura final 950 $^{\circ}\text{C}$, e um aparelho de análise térmica diferencial, da marca Shimadzu DTA-50 com velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura final de 1300 $^{\circ}\text{C}$, para um estudo mais aprofundado das amostras.



RESULTADOS E DISCUSSÕES

Preparação das membranas

As membranas foram preparadas com sucesso obtendo-se as características de acordo com a tabela 1.

Tabela I – Valores obtidos para a espessura das membranas alumina anódica.

Membranas de alumina anódica			
Eletrólito	Tempo de anodização (h)	Voltagem aplicada (V)	Espessura (µm)
Ácido oxálico	17	20	20
	5,5	40	20
	7	40	30
	3	70	50
Ácido Fosfórico	23	40	20
	8	70	20
	4	80	10
	4	90	20
	1,5	100	40
Ácido sulfúrico	7,5	10	20
	6,5	15	30
	6	20	60
	2	20	30

Análise com Infravermelho

Membranas preparadas com ácido oxálico

A oxidação anódica do alumínio é ocorre com densidade de corrente relativamente alta. No caso do ácido oxálico usado como eletrólito, a formação do radical iônico $C_2O_4^{2-}$ e então do ácido glioxílico, $HCOCO_2H$, é observada.

A Figura 1, mostra a espectroscopia de infravermelho da membrana de alumina anódica preparada com ácido oxálico. Inicialmente as faixas principais são atribuídas às frequências vibracionais dos grupos carboxílicos, COO^- , que absorvem entre $1700-1400\text{ cm}^{-1}$ ⁽⁸⁾. Os resultados obtidos estão em acordo com a literatura ⁽⁵⁾. Verifica-se também que houve uma redução na concentração de radicais com a redução da voltagem, embora em alguns casos, a espessura da membrana contribuiu para esta redução. Visualmente, também, verifica-se que a intensidade da coloração amarelada nas membranas foi proporcional à voltagem aplicada devido à incorporação dos íons.

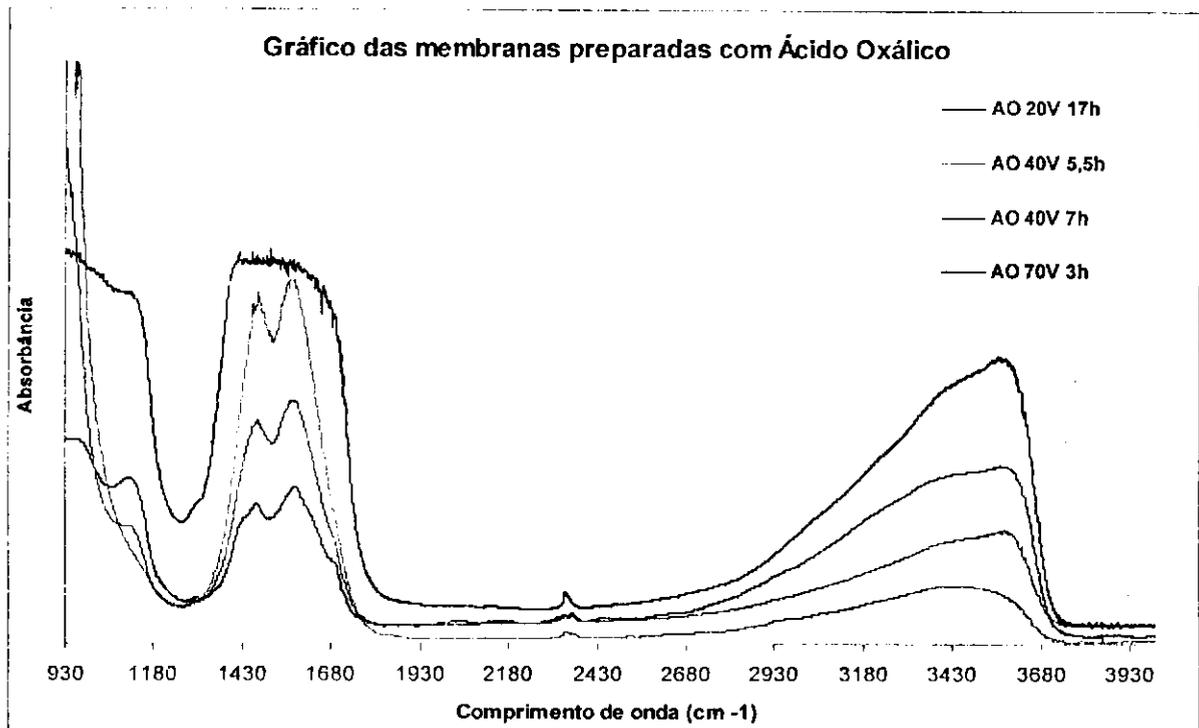


Figura 1 - Espectroscopia da membrana de alumina anódica utilizando o ácido oxálico a 20 volts e 17 horas, 40 volts e 5,5 horas, 40 volts e 7 horas, 70 volts e 3 horas.

Membranas preparadas com ácido fosfórico

A Figura 2 mostra uma espectroscopia de infravermelho da membrana de alumina anódica preparada com ácido fosfórico. Inicialmente verificou-se um pico intenso entre $1100-1200\text{ cm}^{-1}$, provavelmente devido aos radicais iônicos PO_4^{2-} ⁽⁸⁾. As membranas obtidas com ácido fosfórico apresentaram uma coloração esbranquiçada, que pode ser explicada pela formação dos radicais iônicos PO_4^{2-} produzidos dentro da membrana, diferentemente da coloração amarelada dos filmes da alumina anódica formadas em ácido oxálico como eletrólito, cuja explicação já foi feita anteriormente. De acordo com a Figura 2, a intensidade dos picos diminui com a redução da voltagem aplicada, mesmo considerando as membranas com a mesma espessura, como no caso das membranas preparadas com voltagem de anodização 40, 70 e 90 v, onde as mesmas apresentaram espessura de $20\ \mu\text{m}$, revelando um decréscimo na concentração dos radicais PO_4^{2-} .



Figura 2 - Espectroscopia da membrana de alumina anódica utilizando o ácido fosfórico a 40 volts e 23 horas, 70 volts e 8 horas, 80 volts e 4 horas, 90 volts e 4 horas, 100 volts e 1,5 horas.

Membranas preparadas com ácido sulfúrico

A Figura 3 mostra, uma espectroscopia de infravermelho da membrana de alumina anódica obtida com o ácido sulfúrico.

A faixa de valores entre 1100 e 1200 cm^{-1} , que apresenta banda intensa é provavelmente devido aos radicais iônicos SO_3^{2-} (8). De acordo com os resultados, a intensidade dos picos também diminuíram com redução da voltagem, com exceção das amostras preparadas com 20 V a 2 horas. A baixa intensidade do pico da amostra preparada com 20 V a 2 horas pode ser explicada pela baixa espessura (ver tabela I) e pelo baixo tempo de anodização que ocasionou numa menor incorporação de íons sulfatos. Foi observada grande diferença entre a coloração das membranas de alumina anódica obtidas com os três tipos de soluções eletrolíticas utilizadas. A membrana preparada com o ácido sulfúrico apresentou-se transparente, embora a análise de infravermelho evidencie a formação dos radicais SO_4 produzido dentro da membrana. De uma maneira geral, verificou-se uma certa relação entre a intensidade da coloração obtida na membrana e a quantidade de radicais incorporados na mesma, o que fica bem evidenciado nos resultados das análises de infravermelho, onde se observa que quando a tensão de anodização aumenta, a quantidade de radicais incorporados na membrana também aumenta.

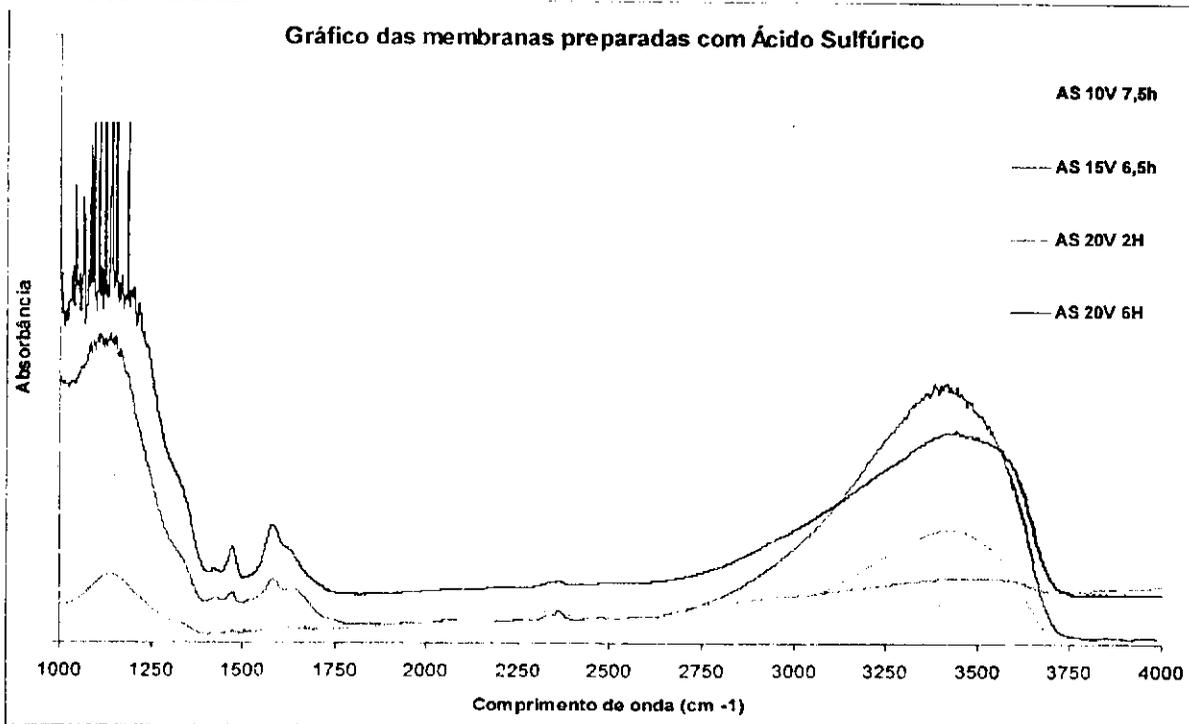


Figura 3 - Espectroscopia da membrana de alumina anódica utilizando o ácido sulfúrico a 10 volts e 7,5 horas, 15 volts e 6,5 horas, 20 volts e 2 horas, 20 volts e 6 horas.

Análises Térmicas

A Figura 4 apresenta o termograma de análise térmica diferencial da membrana produzida com o ácido oxálico. Constatou-se que na faixa de temperatura entre 850° e 950°C, existe um pico endotérmico referente à mudança microestrutural da alumina amorfa para alumina policristalina. No termograma de análise termogravimétrica (Figura 4), a perda inicial de mais ou menos 2% de massa entre 800° e 900 °C, é devida a eliminação das hidroxilas durante o processo de queima. Ultrapassados os 900 °C, vê-se uma perda brusca de aproximadamente 4% de massa, atribuída à eliminação do carbono ainda presente em forma de íons de COO⁻.

Estas observações com base nos termogramas estão em concordância com os estudos relacionados com as modificações das membranas de alumina anódica ocasionados pelo tratamento térmico, realizados por Mardilovich ⁽⁵⁾.

A flexibilidade do filme de alumina anódica diminui nitidamente no decorrer da reorganização do retículo óxido, em particular no início das transições de fase amorfa para policristalina na faixa de temperatura de 820° a 840 °C e na



transformação de reticulado cúbico para hexagonal com empacotamento mais fechado (α - Al_2O_3) entre 1100° e 1150°C. Através de um controle cuidadoso no processo de aquecimento é possível produzir uma membrana de alumina anódica policristalina com flexibilidade aceitável para uma aplicação prática.

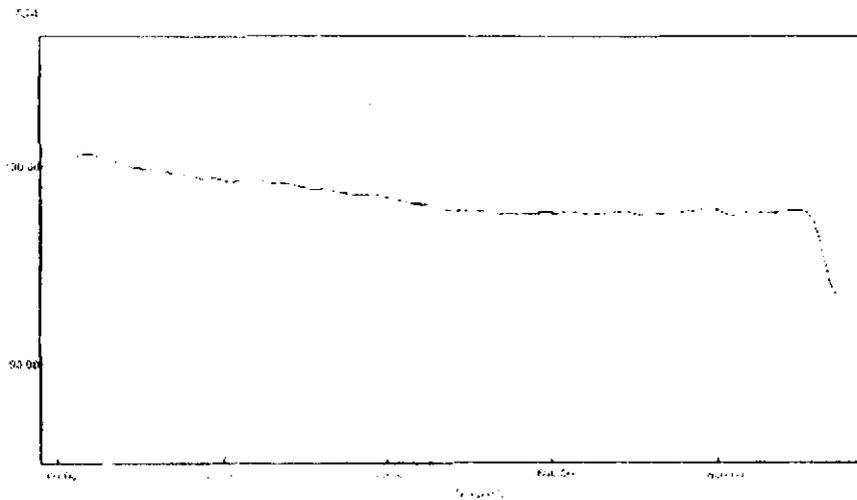


Figura 4 - Termograma da análise térmica diferencial

A Figura 5 mostra resultado de análise termogravimétrica para o caso de membrana com ácido oxálico. Observa-se uma perda de peso da amostra devido a possível perda de OH^- , na forma de H_2O , e/ou CO_2 , na faixa de temperatura de 25° a 850 °C. Na temperatura de transição de fase entre 830° e 840 °C, que corresponde a fase final do primeiro estágio da primeira cristalização, de amorfa a γ - Al_2O_3 , há uma diminuição apreciável na porcentagem de impurezas de carbono.

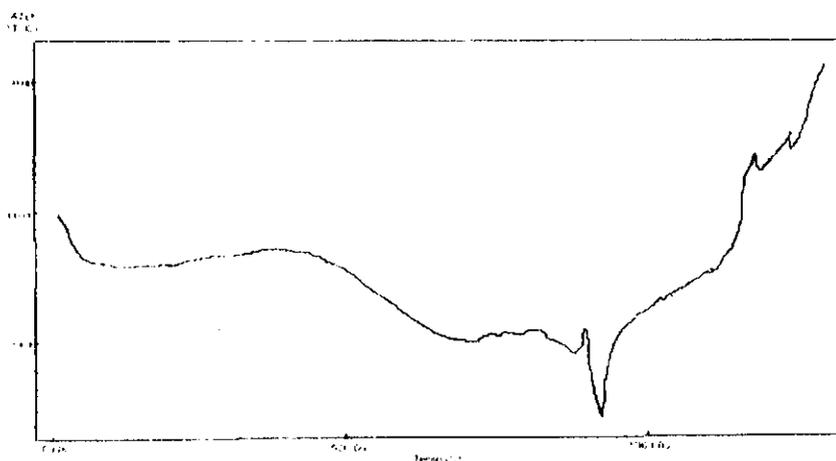


Figura 5 – Termograma da análise termogravimétrica



O carbono residual é retido durante as etapas progressivas da cristalização de 840° até 1075 °C e este só é liberado na última transição para a α -Al₂O₃. A interpretação desta retenção de carbono se deve a retenção do carbono dentro do reticulado cristalino que só é liberado da alumina anódica depois da reorganização dos átomos de oxigênio entre 830°e 840 °C (transição da fase amorfa para a policristalina) e entre 1075°-1150 °C (transformação de reticulado cúbico para hexagonal de empacotamento fechado) ⁽⁵⁾.

CONCLUSÕES

Resultados de análise de espectroscopia de infravermelho em membranas de alumina anódica preparadas com diferentes eletrólitos ácidos, mostraram a composição das possíveis impurezas presentes em sua estrutura amorfa. Dentre elas pode-se citar os íons COOH⁻, PO₄²⁻, SO₃H⁻ devido as soluções eletrolíticas utilizadas na anodização, ou seja, ácido oxálico, ácido fosfórico e ácido sulfúrico, respectivamente. A análise de espectroscopia também revelou que a incorporação destas impurezas é proporcional à voltagem aplicada.

Verificou-se diferenças na coloração das membranas preparadas com os três ácidos, que provavelmente pode ser devida a uma menor quantidade de impurezas presentes na membrana preparada com o ácido sulfúrico, se comparada com as membranas preparadas com ácidos fosfórico e oxálico.

Observou-se uma mudança de fase amorfa para cristalina por volta de 880°, 870° e 950°C para a membrana preparada em ácido oxálico, fosfórico e sulfúrico, respectivamente.



BIBLIOGRAFIA

1. BODDEKER, K. W., Commentary: tracing membrane science, *Journal of Membrane Science*, 100, 65 (1995).
2. GILLOT J., The developing use of inorganic membranes: A historical perspective, in R. Bhawe (Ed.), *Inorganic Membranes*, Van Nostrand, New York, 1991, Chap. 1.
3. SHIMIZU, K., KOBAYASHI, K., THOMPSON. G. E. and WOOD, G. C., Development of Porous Anodic Films on Aluminum, *Phil. Mag. A*, 66, 4(1992) 643 – 652.
4. O'SULLIVAN, J. P. and WOOD, G. C., *Proc. R. Soc. London A317*, 511 (1970)
5. MARDILOVICH, P. P., GOVYARDINOV, A. N., MAZURENKO, N. I., and PATERSON, R., New and modified anodic alumina membranes. Part. II. Comparison of solubility of amorphous (normal) and polycrystalline anodic alumina membranes, *J. Membr. Sci.*, 98 (1995) 143.
6. LIRA, H. de L., Preparation and Properties of Ceramic and Surface Modified Ceramic Membranes, *Tese de Doutorado*, Universidade de Glasgow, Glasgow, UK, 1996.
7. THOMPSON. G. E. and WOOD, G. C., Anodic Films on Aluminum, *Treatise on Materials Science and Technology*, Edited by Scully, J. C., Academic Press, vol. 23, 205 – 327 (1983).
8. LIDE, D. R., *CRC – Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition, 1995, CRC Press.

Abstract

The membranes of anodic alumina are obtained from flat foil of aluminum of high purity (99,997%) and have a excellent regularity and distribution of pores that are controlled by voltage applied. During the process of anodization, some ions are incorporated in the membrana from the eletrolitic solution that was detected by infra-red and thermal analyses. The results obtained show that the concentration of ions increase with increase of voltage of anodisation. The intensity of characteristic color of the membrana increase with increase of voltage applied in accordance with literature.

Key-words; anodic alumina, anodization, ceramics membranes.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA

E.08.01

*Hélio de L. Lira***; Adriano D. Tavares*; Marcílio S. Lima*

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

As membranas de alumina anódica são obtidas através da anodização de uma placa de alumínio de alta pureza (99,997%). Estas membranas foram obtidas utilizando o ácido oxálico como eletrólito. Existe um modelo que sugere uma explicação para o crescimento do filme, baseado na migração dos íons O^{+2} e Al^{+3} pelo mecanismo de troca, formando assim, a alumina (Al_2O_3) (Shimizu et al, 1992). Existe uma relação linear entre o diâmetro dos poros e a voltagem utilizada (O'Sullivan & Wood, 1970). As amostras de alumínio foram cortadas em tamanhos de $5cm^2$, desengorduradas, pré-anodizadas e recobertas com um polímero fotoresistente. Em seguida a amostra foi levada para a câmara de UV com uma máscara onde recebe a forma desejada. Logo após foi removida a camada inicial e anodizadas com ácido oxálico nas voltagens de 20, 40, 70, 100V. Todas as membranas foram obtidas com sucesso e apresentaram uma coloração amarelada, proporcional a voltagem aplicada, devido a incorporação dos íons oxalatos. A espectroscopia de infravermelho mostrou picos de absorvância nos comprimentos de onda atribuídos as vibrações das ligações dos radicais oxalatos. A análise térmica diferencial mostrou um pico endotérmico entre 850 e 950° C devido a mudança da microestrutura amorfa para policristalina. Já a análise termogravimétrica mostrou uma perda de massa de aproximadamente 2 a 4% devido a eliminação das hidroxilas e carbono, o que evidenciou a incorporação do íon oxalato como impureza (Mardilovich et al, 1994 e 1995). Foi também realizado um ensaio de microscopia eletrônica de varredura que revelou uma estrutura bem organizada, com poros uniformemente bem distribuídos sobre a superfície, paralelos entre si e com cerca de $0,07\mu m$ de diâmetro.

Palavras Chaves: Alumina Anódica Membranas Cerâmicas

*Mestrado ** Doutorado *** Orientador(a) Órgão financiador: CAPES

- [2] GILLOT J., The developing use of inorganic membranes: A historical perspective, in R. Bhave (Ed.), *Inorganic Membranes*, Van Nostrand, New York, 1991, Chap. 1.
- [3] SHIMIZU, K., KOBAYASHI, K., THOMPSON, G. E. and WOOD, G. C., Development of Porous Anodic Films on Aluminum, *Phil. Mag. A*, 66, 4(1992) 643 – 652.
- [4] O'SULLIVAN, J. P. and WOOD, G. C., *Proc. R. Soc. London A*317, 511 (1970)
- [5] MARDILOVICH, P. P., GOVYARDINOV, A. N., MAZURENKO, N. I., and PATERSON, R., New and modified anodic alumina membranes. Part. II. Comparison of solubility of amorphous (normal) and polycrystalline anodic alumina membranes, *J. Membr. Sci.*, 98 (1995) 143.
- [6] LIRA, H. de L., Preparation and Properties of Ceramic and Surface Modified Ceramic Membranes, Tese de Doutorado, Universidade de Glasgow, Glasgow, UK, 1996.
- [7] THOMPSON, G. E. and WOOD, G. C., Anodic Films on Aluminum, *Treatise on Materials Science and Technology*, Edited by Scully, J. C., Academic Press, vol. 23, 205 – 327 (1983).

ESTUDO DAS MUDANÇAS DE FASES DAS MEMBRANAS CERÂMICAS DE ALUMINA ANÓDICA SUBMETIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO

** M. S. Lima, * A. D. Tavares, ** D. M. A. Melo, * H.L. Lira*

Rua Maria Arruda de Figueiredo, 733, Monte Santo, Campina Grande/PB, CEP: 58102-020

** Universidade Federal da Paraíba*

*** Universidade Federal do Rio Grande do Norte*

marciliosl@zipmail.com.br

Centro de Ciências e Tecnologia

Departamento de Engenharia de Materiais

Palavras-Chaves: Alumina Anódica, Membranas Cerâmicas, Membranas, Anodização

As membranas de alumina anódica são obtidas através de um processo de anodização que consiste na oxidação anódica de uma placa de alumínio de pureza elevada (99,997%) na presença de um eletrólito apropriado, onde são obtidas membranas constituídas basicamente de alumina (Al_2O_3) amorfa e que apresentam características como tamanho de poros da ordem de nanômetros com uma excelente distribuição e regularidade na formação. Durante o processo de anodização, são incorporados, à membrana, íons provenientes do eletrólito que foram detectados através de análises de infravermelho e análises térmica. O objetivo deste trabalho é estudar através de infravermelho, análise térmica e difração de raios X, as modificações na estrutura atômica e incorporação dos íons provenientes dos eletrólitos nas membranas de alumina anódica preparadas com diferentes tipos de eletrólitos, antes e após o tratamento térmico das membranas em diferentes temperaturas de calcinação. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que houve uma mudança na estrutura da membrana passando de amorfa para policristalina e quanto à concentração dos íons incorporados na membrana, verificou-se uma diminuição das impurezas com o aumento da temperatura de calcinação.