



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS



ESTER PIRES DE ALMEIDA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES COMBUSTÍVEIS NA REAÇÃO DE
COMBUSTÃO PARA PREPARAÇÃO DE TITÂNIA VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS ASSIMÉTRICAS**

Campina Grande – PB
2010

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES COMBUSTÍVEIS NA REAÇÃO DE
COMBUSTÃO PARA PREPARAÇÃO DE TITÂNIA VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS ASSIMÉTRICAS**

ESTER PIRES DE ALMEIDA

Tese apresentada ao Programa de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande-PB, em cumprimento às exigências necessárias para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos, na área de desenvolvimento de processo.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientadores: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Campina Grande – PB
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A447a Almeida, Ester Pires de.
Avaliação do efeito de diferentes combustíveis na reação de combustão para preparação de titânia visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas assimétricas/Ester Pires de Almeida. — Campina Grande, 2010.
143 f.: il. col.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Prof^o. Dr. Hélio de Lucena Lira.

Referências.

1. Dióxido de Titânio - TiO_2 . 2. Reação de Combustão. 3. Combustíveis. 4. Membranas Cerâmicas. I. Título.

CDU 661.882.22-14(043)

Ester Pires de Almeida

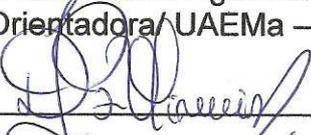
**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES COMBUSTÍVEIS NA REAÇÃO
DE COMBUSTÃO PARA PREPARAÇÃO DE TITÂNIA VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS ASSIMÉTRICAS**

Tese apresentada ao Programa de
Doutorado em Engenharia de Processos
da Universidade Federal de Campina
Grande-PB, em cumprimento às
exigências necessárias para obtenção
do grau de Doutor em Engenharia de
Processos, na área de desenvolvimento
de processo.

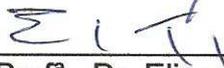
BANCA EXAMINADORA



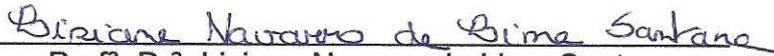
Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora/UAEMa – UFCG



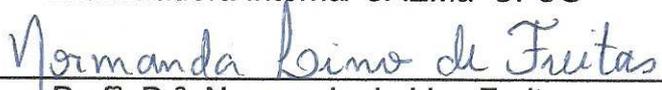
Prof^a. Dr^a. Djane de Fátima Oliveira
Examinadora externa/ DQ-UEPB



Prof^a. Dr. Elias Fagury Neto
Examinador externo/ FEMAT-UFPA



Prof^a. Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana
Examinadora Interna/ UAEMa-UFCG



Prof^a. Dr^a. Normanda de Lino Freitas
Examinadora Interna/ UATEC- UFCG

Campina Grande – PB

2010

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar eu agradeço a Deus por ter me proporcionado mais esta conquista.

A minha mãe, filha e familiares pelo incentivo e atenção.

Ao meu noivo Netário Xavier Barbosa pelo apoio e compreensão.

A minha orientadora Professora Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e o co-orientador Professor Dr. Hélio de Lucena Lira pelos ensinamentos.

As Professoras Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira e Dra. Normanda Lino de Freitas.

A Tatiany Cabral de Sousa, Laédna Souto, Christiane Henrique da Silva, Pollyana Caetano Ribeiro, Valéria Vital Cordeiro, Juliana Cartaxo e Juliana P. Coutinho pela contribuição com os ensaios no LabsMac – Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da UFCG.

A Patrícia Tatiana Araújo dos Santos pela contribuição nas análises de difração de raios-X.

A Juliana Cartaxo pelas análises de distribuição granulométrica realizadas no efluente sintético.

A Laédna Souto Neiva pela contribuição nas discussões das análises das curvas de adsorção/dessorção.

A Fernando Almeida Silva pelos apoios na preparação dos suportes de membranas tubulares e no tratamento dos dados dos fluxos das membranas.

Ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande – PB, pela etapa de preparação dos pós.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMa/UFSCar, pela etapa de caracterização dos pós por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES, pelas análises de fluxos das membranas cerâmicas assimétricas.

Ao Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises de difração de raios-X.

A todos com quem tive o prazer de conviver e que certamente contribuíram para este momento.

RESUMO

A obtenção de pós cerâmicos com tamanho de partícula e poros controlados para preparação de membranas cerâmicas tem levado a um grande impulso no desenvolvimento de métodos de síntese química. Entre os vários métodos estudados nas últimas décadas para preparação de pós, o método por reação de combustão tem se destacado como promissor para obtenção de pós com boa cristalinidade e nanométricos. Neste método o combustível utilizado desempenha um papel importante nas características físico-químicas dos pós obtidos. Assim, este trabalho teve como objetivo estudar o processo de síntese por reação de combustão convencional avaliando o efeito dos diferentes combustíveis (ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazida, dihidrazida oxálica, glicina e uréia) nas características físico-químicas dos pós de titânia (óxido de titânio), visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas assimétricas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A metodologia foi dividida em três etapas. A Etapa I consistiu na preparação dos pós, e está dividida em dois estágios: síntese por reação de combustão e a caracterização desses pós por difração de raios-x, adsorção de N_2 , microscopia eletrônica de Varredura e distribuição granulométrica. A Etapa II consistiu na preparação do suporte de membranas e a Etapa III que consistiu na caracterização das membranas. Os resultados referentes à Etapa I mostraram que todos os combustíveis com exceção da anilina levaram a formação da fase rutilo como fase majoritária e anatásio como fase secundária e que o tamanho de cristalito variou de 26 a 65nm. As curvas de adsorção /dessorção e histerese apresentaram isotermas que caracterizam materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 2-50 nm) e esse tipo de histerese indica a presença de poros estreitos em forma de fenda. A temperatura da chama de combustão foi maior para anilina e glicina (900 e 881°C). Os espectros de infravermelho indicaram a presença de vibrações características da ligação O-Ti-O. O maior diâmetro médio equivalente de aglomerados foi para o pó preparado com o ácido cítrico monohidratado ($D_{\text{mediano}} = 16,36 \mu\text{m}$) e menor para dihidrazida oxálica ($D_{\text{mediano}} = 1,91 \mu\text{m}$). A amostra do pó de uréia foi que apresentou a maior área superficial (23,8 m^2/g) e menor estado de aglomeração. As membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 que apresentaram os melhores resultados foram as preparadas com as amostras uréia, carbohidrazida e glicina. No processo de separação com água contaminada as membranas assimétricas de TiO_2 mostraram grande eficiência em termos de separação, rendimento acima de 95%, e todos os permeados apresentaram baixa turbidez, menor que 1,49 NTU, valor permitido para água potável.

Palavras-chave: TiO_2 , reação de combustão, membranas cerâmicas, assimétricas, combustíveis.

Abstract

The obtainment of ceramic powders with particles size and controlled pores to the preparation of ceramic membranes has led to a great impulse on the development of proper chemical synthesis methods to the preparation of the powders. Among the various methods studied on the last decades to the preparation of the powders, the combustion reaction method has stood out as promising to the obtainment of powders with good crystallinity and nanometric. In this method the fuel used plays an important role on the physicochemical characteristics of the obtained powders. Thus, this work has as main objective to study the synthesis by conventional combustion reaction evaluating the effects of different fuels (citric acid, aniline, carbohidrazide, oxalic dihidrazide, glycine and urea) in the physicochemical characteristics of the titania powders (titanium oxide), and, for the development of ceramic membranes asymmetric of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. The methodology was divided within three stages. Stage I consisted on the preparation of the powders, and it is divided in two steps: synthesis by combustion reaction and the characterization of these powders by XRD, adsorption of N_2 , SEM and granulometric distribution determination. Stages II consisted in the preparation of the membranes and the Stage III consisted in the characterization. The results concerned to Stage I showed that all fuels, with exception of aniline, led to the formation of the rutile phases as major phases and anatase as secondary phases and that the size of the crystallite varied between 26 to 65nm. The curves of adsorption/ desorption and hysteresis presented isothermals that characterizes as mesopores intered (dimension of the pores between 2-50 nm) and this kind of hysteresis indicates the presence of narrow pores cleft shaped. The temperature of the combustion flame was higher to aniline and glycine (900° and 881°). The infrared spectrum indicated the presence of characteristic vibrations of the O-Ti-O connection. The largest diameter of clusters is equivalent was the due to the citric acid ($D_{\text{mean}} = 16.36 \mu\text{m}$) and smaller oxalic dihidrazide ($D_{\text{mean}} = 1.91 \mu\text{m}$). The results for the Phase II found that better interaction between support / membrane was with the support calcined at 600 ° C, also the dust that had the best adhesion was obtained with urea. The asymmetric TiO_2 ceramic membranes that showed the best result was that prepared with urea, glycine and carbohidrazide. Separation processes in contaminated water with asymmetric TiO_2 membranes showed great efficiency in terms of separation, above 95%, and all permeate showed low turbidity, less than 1.49 NTU value allowed for drinking water.

Keywords: TiO_2 , combustion reaction, asymmetric ceramic membranes, fuels.

VITAE DA CANDIDATA

- Engenheira Química pela Universidade Federal de Campina Grande –UFCG;
- Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG;
- Doutorado em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

LISTA DE PUBLICAÇÕES

- ALMEIDA, E. P. ; SILVA, C. H. ; COUTINHO, J. P. ; FREITAS, N. L. ; KIMINAMI, R. H. G. A. ; LIRA, H. L. ;Costa A. C. F. M. **Synthesis of the TiO₂ by combustion reaction: evaluation of different fuels.** Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, PTECH 2007, Búzios, RJ.
- ALMEIDA, E. P. ; FREITAS, N. L. ; LIRA, H.L.; COSTA, A.C.F.M. **Structural and morphologic characterization of TiO₂ powders by combustion reaction.** 6th Brazian MRS Meeting, SBPMat at 2007, Natal, RN.
- FREITAS, N. L. ; ALMEIDA, E. P.; COUTINHO, J. P; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. **Síntese de TiO₂ por reação de combustão usando dihidrazida oxálica como combustível.** XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ 2008, Recife, PE.
- ALMEIDA, E.P.; COUTINHO, J.P.; FREITAS, N.L., KIMINAMI, R.H. G.A.; COSTA, A. C. F. M. **Nanopowders of TiO₂ by combustion reaction: effects of fuels.** TechConnect World Conference and Expo 2010, Nanotech 2010, Anaheim, Califórnia, U.S.A.
- ALMEIDA, E. P. ; COSTA, A. C. F. M. ; FREITAS, N.L.; RIBEIRO, P. C. ; KIMINAMI, R. H. G.A.; LIRA, H. L. **Síntese de TiO₂ por reação de combustão utilizando anilina e carbohidrazida como combustível.** VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, CONEM 2010, Campina Grande, PB.
- RIBEIRO, P. C.; ALMEIDA, E. P.; TAVARES, M. M.; SASAKI, J.M.; KIMINAMI, R. H. G.A.; COSTA, A. C. F. M. ; LIRA, H. L **TiO₂ sintetizado pelo método Pechini: caracterização estrutural e morfológica.** VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, CONEM 2010, Campina Grande, PB.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação esquemática da temperatura T , zona de reação δ , grau de conversão η , taxa de geração de calor ϕ , em uma onda de combustão ideal (a) e (b) na presença de pós-queima.....	31
FIGURA 2 – (a) Estrutura química do ácido cítrico e (b) Modelo de Stuart.....	34
FIGURA 3 – Reação química para obtenção da anilina.....	35
FIGURA 4 – (a) Estrutura química da anilina (b) Representação esquemática da cadeia orgânica.....	36
FIGURA 5 - (a) Estrutura química da carbohidrazida (b) Modelo de Stuart.....	37
FIGURA 6 - (a) Estrutura química da dihidrazida oxálica (b) Modelo de Stuart.....	37
FIGURA 7 – (a) Estrutura química da glicina e (b) Modelo de Stuart	38
FIGURA 8 – (a) Estrutura química da uréia e (b) representação esquemática da cadeia orgânica.	39
FIGURA 9 – Tipos de poros (a) algumas variações de aberturas em poros tipo gargalo de garrafa (b) poros em forma cilíndrica e (c) poros tipo fenda vistos em planos diferentes	44
FIGURA 10 – Isotermas do tipo I ao tipo VI.	45
FIGURA 11 – Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.	47
FIGURA 12 - Fluxograma para a obtenção do TiO_2 por reação de combustão.	54
FIGURA 13 - Fluxograma da preparação dos substratos em forma de tubos obtidos por extrusão.....	62
FIGURA 14 – Suportes tubulares de alumina para deposição do TiO_2	63
FIGURA 15 - (a) Sistema de fluxo com escoamento tangencial e (b) saída do fluxo da membrana.....	67

FIGURA 16 – Imagens das cores da chama durante a reação de combustão capturada digitalmente para os diferentes combustíveis utilizados.72

FIGURA 17 - Representação gráfica da temperatura da chama de combustão durante a síntese de TiO_2 preparados com ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazida, dihidrazida oxálica, glicina e uréia.....73

FIGURA 18 - Representação gráfica do tempo de duração da chama de combustão durante a síntese de TiO_2 preparados com ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazida, dihidrazida oxálica, glicina e uréia.....74

FIGURA 19 - Difrátogramas de raios-X para os pós obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis, calcinados a $700^\circ C$: (a) Eac – ácido cítrico, (b) Ean – anilina, (c) Ecb – carbohidrazida, (d) Eox – dihidrazida oxálica, (e) Eg – glicina e (f) Eu – uréia.....75

FIGURA 20 - Espectroscopia na região do infravermelho para os pós obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis. (a) Eac – ácido cítrico, (b) Ean – anilina, (c) Ecb – carbohidrazida, (d) Eox – dihidrazida oxálica, (e) Eg – glicina e (f) Eu – uréia.....79

FIGURA 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos pós de TiO_2 obtidos por reação de combustão com os seguintes combustíveis: (a) ácido cítrico, (b) anilina, (c) carbohidrazida, (d) glicina (e) dihidrazida oxálica e (f) uréia.....82

FIGURA 22 - Diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para os pós de TiO_2 , obtidos por reação de combustão.83

FIGURA 23 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Eac, (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.....85

FIGURA 24 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Ean, (a) aumento de 5000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.....86

FIGURA 25 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Ecb, (a) aumento de 5000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.....87

FIGURA 26 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Eox, (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.....88

FIGURA 27 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Eg, (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.....89

FIGURA 28 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Eu, (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.....90

FIGURA 29 - Suportes de Al_2O_3 calcinados a 300, 600 e 1200°C/2h e com deposição por dip-coating nas pastilhas sintetizadas a 300, 600 e 1200°C/2h com as barbotinas dos pós Ean, Eu, Eg e Eac.....93

FIGURA 30 – MEV da superfície fraturada do filme no suporte em forma de discos e da seção longitudinal com o combustível Eac, com aumento de (a) 200X e (b)1000X.....94

FIGURA 31 – MEV da superfície fraturada do filme no suporte em forma de discos e da seção longitudinal com o combustível Ean, com aumento de (a) 200X e (b)1000X.....95

FIGURA 32 – MEV da superfície fraturada do filme no suporte em forma de discos e da seção longitudinal com o combustível Eg, com aumento de (a) 200X e (b)1000X.....96

FIGURA 33 – MEV da superfície fraturada do filme no suporte em forma de discos e da seção longitudinal com o combustível Eu, com aumento de (a) 200X e (b)1000X.....97

FIGURA 34 – MEV da membrana assimétrica MEac: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.....98

FIGURA 35 - MEV da membrana assimétrica MEan: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.....101

FIGURA 36 - MEV da membrana assimétrica MEcb: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.....103

FIGURA 37 - MEV da membrana assimétrica MEg: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.....104

FIGURA 38 - MEV da membrana assimétrica MEox: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.....105

FIGURA 39 - MEV da membrana assimétrica MEu: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.....107

FIGURA 40 - Valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa do efluente sintético.....108

FIGURA 41 - Fluxo das membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 (a) MEac, (b) MEan, (c) MEcb, (d) MEG, (e) MEox e (f) MEu com as pressões de 0,05, 1,0 e 2,0 kgf/cm².110

FIGURA 42 - Fluxo de água contaminada com as membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 , (a) MEac, (b) MEan, (c) MEcb, (d) MEG, (e) MEox e (f) MEu.....111

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Tipos de chama.....	29
TABELA 2 – Características dos combustíveis: massa molecular, nº de nitrogênio, nº de carbono, nº de hidrogênio e ponto de fusão.....	43
TABELA 3 - Classificação dos poros segundo a classificação da IUPAC.....	44
TABELA 4 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós de TiO ₂	52
TABELA 5 – Quantidade em mol e grama de cada combustível utilizado na reação de combustão para preparação das composições de TiO ₂	53
TABELA 6 – Dados de aquecimento para sinterização dos suportes tubulares cerâmicos.....	64
TABELA 7 - Cor, tempo e temperatura da chama de combustão.....	70
TABELA 8 - Características estruturais obtidos a partir dos dados de difração de raios-X dos pós de TiO ₂ preparados por reação de combustão utilizando diferentes combustíveis.....	76
TABELA 9 - Resultados da área superficial obtida pelo método de BET, volume do poro, tamanho de partícula e diâmetro do poro para os pós de TiO ₂ preparados por reação de combustão utilizando diferentes combustíveis.....	80
TABELA 10 – Fluxo relativo e rendimento das amostras de água contaminada.....	113

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALCOA	Alcoa Indústria de Alumínio S/A.
CAULISA	Caulisa Indústria de Caulim S/A.
BET	Braunauer, Emmet e Teller
C_{ALIM}	Turbidez na alimentação
CPERM	Turbidez no permeado
CCEN	Centro de Ciências Exatas e da Natureza
DRX	Difração de raios - X
DBET	Diâmetro esférico equivalente (nm)
D_t	Densidade teórica (g/cm^3)
D_p	Diâmetro do poro
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P	Pressão absoluta
P_0	Pressão de saturação
S_{BET}	Área superficial (m^2/g)
V	Volume
V_p	Volume do poro
r_p	Raio do poro
γ	Tensão superficial do líquido (mercúrio)
θ	Ângulo de contato entre o líquido (mercúrio) e o sólido
Eac	pó resultante utilizando como combustível ácido cítrico monohidratado
Ean	pó resultante utilizando como combustível anilina
Ecb	pó resultante utilizando como combustível carbohidraizda
Eox	pó resultante utilizando como combustível dihidrazina oxálica
Eg	pó resultante utilizando como combustível glicina
Eu	pó resultante utilizando como combustível uréia
EacP1	pastilha calcinada 300°C com deposição da barbotina de ácido cítrico monohidratado (10 mergulhos)

EanP1	pastilha calcinada 300 °C com deposição da barbotina de anilina (10 mergulhos)
EgP1	pastilha calcinada 300 °C com deposição da barbotina de glicina (10 mergulhos)
EuP1	pastilha calcinada 300 °C com deposição da barbotina de uréia (10 mergulhos)
EacP2	pastilha calcinada 600 °C com deposição da barbotina de ácido cítrico monohidratado (10 mergulhos)
EanP2	pastilha calcinada 600 °C com deposição da barbotina de anilina (10 mergulhos)
EgP2	pastilha calcinada 600 °C com deposição da barbotina de glicina (10 mergulhos)
EuP2	pastilha calcinada 600 °C com deposição da barbotina de uréia (10 mergulhos)
EacP3	pastilha calcinada 1200 °C com deposição da barbotina de ácido cítrico monohidratado (10 mergulhos)
EanP3	pastilha calcinada 1200 °C com deposição da barbotina de anilina (10 mergulhos)
EgP3	pastilha calcinada 1200 °C com deposição da barbotina de glicina (10 mergulhos)
EuP3	pastilha calcinada 1200 °C com deposição da barbotina de uréia (10 mergulhos)
Eu20P2	pastilha calcinada 600 °C com deposição da barbotina de uréia (20 mergulhos)
MEac	membrana TiO ₂ , obtida com ácido cítrico monohidratado
MEan	membranas TiO ₂ , obtida com anilina
MEcb	membranas TiO ₂ , obtida com carboidrazida
MEg	membranas TiO ₂ , obtida com glicina
MEox	membranas TiO ₂ , obtida com dihidrazida oxálica
MEu	membranas TiO ₂ , obtida com uréia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Objetivos.....	21
1.1.1 <i>Objetivo geral</i>	21
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1 Óxido de titânio.....	23
2.2 Processo de Síntese por Reação de Combustão.....	25
2.2.1 <i>Mecanismos e conceitos termoquímicos</i>	26
2.2.2 <i>Parâmetros de combustão</i>	29
2.2.3 <i>Combustíveis</i>	32
2.2.3.1 <u>Ácido cítrico monohidratado</u>	34
2.2.3.2 <u>Anilina</u>	35
2.2.3.3 <u>Carbohidrazida</u>	36
2.2.3.4 <u>Dihidrazida oxálica</u>	37
2.2.3.5 <u>Glicina</u>	37
2.2.3.6 <u>Uréia</u>	39
2.3 Materiais Porosos.....	43
2.4 Membranas cerâmicas assimétricas.....	47
2.5 Processos de recobrimento de membranas cerâmicas.....	49
2.6 Propriedades das membranas cerâmicas.....	50
3 METODOLOGIA.....	52
3.1 Materiais.....	52
3.2 Métodos.....	53
3.2.1 Etapa I – Preparação e caracterização dos pós.....	53
3.2.2 <i>Preparação dos pós</i>	53
3.2.3 <i>Reações químicas</i>	56
3.3 Caracterização dos pós.....	58
3.3.1 <i>Caracterização estrutural</i>	58
3.3.1.1 <u>Difração de Raios - X</u>	58
3.3.1.2 <u>Espectroscopia do Infravermelho</u>	58

3.3.2 Caracterização Morfológica.....	59
3.3.2.1 <u>Área Superficial</u>.....	59
3.3.2.2 <u>Microscopia Eletrônica de Varredura</u>.....	60
3.3.2.3 <u>Distribuição Granulométrica</u>.....	60
3.4 Etapa II – Preparação dos suportes e das membranas cerâmicas assimétricas.....	60
3.4.1 Preparação dos suportes em forma de discos.....	60
3.4.1.1 <u>Materiais</u>.....	60
3.4.1.2 <u>Método</u>.....	61
3.4.2 Preparação dos suportes em forma de tubos.....	61
3.4.2.1 <u>Materiais</u>.....	61
3.4.2.2 <u>Métodos</u>.....	62
3.4.3 Preparação das barbotinas e das membranas cerâmicas assimétricas..	64
3.4.3.1 <u>Preparação das barbotinas</u>	64
3.4.3.1.1 Materiais.....	64
3.4.3.1.2 Métodos.....	64
3.4.4 <u>Preparação da membranas cerâmicas assimétricas</u>.....	65
3.5 Etapa III - Caracterização das membranas cerâmicas assimétricas.....	65
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura	65
3.5.2 Teste de bancada para medidas de fluxo com água dessalinizada.....	66
3.5.3 Avaliação dos suportes no pré-tratamento de água.....	68
3.5.3.1 <u>Produção de água contaminada (fluente sintético)</u>.....	68
3.5.3.2 <u>Análise granulométrica</u>.....	68
3.5.3.3 <u>Fluxo das membranas utilizando água contaminada de argila</u>.....	68
3.5.3.4 <u>Fluxo relativo dos suportes</u>.....	68
3.5.3.5 <u>Rendimento do suportes</u>.....	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 Preparação e caracterização dos pós.....	70
4.1.1 Cor, característica da chama, temperatura e tempo da chama de combustão	70
4.1.2 Análise estrutural	75
4.1.2.1 Difração de raios - X	75

4.1.2.2 Espectroscopia do Infravermelho.....	78
4.1.3 Análise Morfológica	80
4.1.3.1 Área superficial	80
4.1.3.2 Curvas de absorção/Dessorção	81
4.1.3.3 Distribuição granulométrica	83
4.1.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
4.1.4 Conclusões parciais da Etapa I	91
4.2 Etapa II – Preparação dos suportes e das membranas	92
4.2.1 Avaliação da interface membrana/suporte.....	92
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos suportes em forma de discos.....	94
4.2.3 Conclusões parciais da Etapa II.....	98
4.3 Etapa III – Caracterização das membranas cerâmicas assimétricas.....	99
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas cerâmicas assimétricas.....	99
4.3.2 Análise granulométrica do efluente sintético.....	107
4.3.3 Medida de fluxo (água dessalinizada).....	108
4.3.4 Medida de fluxo (efluente sintético).....	111
4.3.5 Fluxo relativo, rendimento das membranas e turbidez.....	112
4.3.6 Conclusões parciais da Etapa III	113
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	114
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
REFERÊNCIAS.....	116
ANEXO I.....	125
ANEXO II.....	131

1. INTRODUÇÃO

As membranas estão presentes em todos os sistemas biológicos, onde desempenham as mais variadas funções, tais como transportar nutrientes e água, estocar e converter energia, ou possibilitar a transferência de informações. As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular, quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade (HABERT et al., 2006).

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de materiais: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos, e os inorgânicos, como metais e cerâmicas. Geralmente, as membranas de natureza orgânica são mais baratas do que as membranas inorgânicas. No entanto estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes (HABERT et al., 2006).

As membranas cerâmicas podem ser usadas em temperaturas elevadas, superior a 500°C, o que é uma das vantagens sobre as tradicionais membranas poliméricas, as quais possuem uso limitado a temperaturas inferiores a 250°C, além de sofrer degradação acelerada em pH extremamente ácido ou na presença de solventes orgânicos (SANTOS et al., 1995).

As matérias-primas utilizadas para fabricação das membranas cerâmicas são limitadas. Na prática, pelo menos quatro óxidos insolúveis típicos para a preparação de membranas são bastante utilizados, ou seja: sílica, alumina, titânia e zircônia (HABERT et al., 2006). A superfície das partículas destes óxidos tem um mapeamento do ponto de vista químico, bem documentado e podem atuar como catalisadores e/ou adsorventes, principalmente quando se tem partículas muito finas ou mesmo nanométricas e uniformes, que podem levar a formação de poros regulares com uma distribuição estreita de tamanho o que ocasiona a produção de pós com altas áreas superficiais e estabilidade termo-química e física.

Dos quatro óxidos citados por Habert et al. (2006), utilizados para preparar as membranas cerâmicas, o óxido de titânio, TiO_2 (titânia) se destaca, principalmente por apresentar excelente resistência química e boas propriedades fotoquímicas e catalíticas. Esta propriedades e possibilidade de uso em diferentes aplicações tecnológicas do TiO_2 , tem atraído a atenção de vários pesquisadores, para a

preparação de nanopartículas de TiO_2 por métodos de síntese química, de forma a otimizar suas propriedades.

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de nanopós de sistemas cerâmicos tem sido de grande relevância nas últimas décadas, e tem despertado o interesse de Químicos, Físicos, Engenheiros, etc. nos dias atuais. Isto, porque as propriedades importantes em um produto cerâmico dependem, em grande parte, das características físico-químicas dos pós (matéria-prima) utilizados, as quais são dependentes do tipo de método de processamento utilizado.

O processamento de pós de TiO_2 , industrialmente, é feito pelo método cerâmico de mistura de óxidos convencional, que apesar de ser um método econômico, não possibilita o controle da homogeneidade e pureza, principalmente por utilizar processos de mistura e moagem (SOUTO et al., 2005).

Entre os principais métodos de síntese química utilizados para obtenção do TiO_2 , tem-se: coprecipitação, reação de combustão, sol-gel, mistura de óxidos, síntese hidrotérmica, e o método Pechini. Entre estes métodos, a síntese por reação de combustão espontânea tem se destacado, e tem sido empregada com sucesso para obtenção de diversos tipos de materiais cerâmicos.

A reação de combustão, é um método de processamento por meio do qual uma reação exotérmica e rápida é usada para produzir pós cerâmicos de forma fácil, segura e econômica. Para a maioria dos sistemas cerâmicos, possibilita a obtenção de uma única fase de interesse, partículas nanométricas (elevada reatividade), poros de tamanho controlados com excelente controle da pureza e homogeneidade química, aglomerados pequenos (inferior a $5 \mu\text{m}$), precursores de baixo custo e não necessita de equipamentos sofisticados. Além de todas as vantagens citadas, ainda leva a obtenção de pós sem necessitar de etapas de calcinação posterior e possibilita a produção em escala piloto com boa reprodutibilidade dos pós (COSTA et al., 2008).

No processo de combustão a temperatura e o tempo de reação são dois fatores importantes que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese. As condições de temperatura/tempo ótimas variam de material para material, e são determinadas primariamente pela transição de fase que é uma característica intrínseca de cada sistema (SOUSA et al., 2000; COSTA et al., 2001).

As características morfológicas e estruturais dos pós obtidos por reação de combustão em morfologias diferentes, constitui algumas das características que irão definir o tipo de aplicação e a eficiência de um determinado produto. No caso, da utilização dos pós com características bem controladas e uniformes irão definir o processo de separação de uma membrana. Desta forma, a aplicação da membrana cerâmica será função de sua microporosidade ou mesoporosidade, as quais poderão ser utilizadas em processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, sendo aplicada desde o tratamento de efluentes, separação de água e óleo, separação de proteínas, separação de bactérias, etc. Estes processos são extensões do processo de filtração clássico que utilizam, nesta seqüência, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, ou seja, com poros cada vez menores e controlados. O tipo de processo onde as membranas cerâmicas são utilizadas é definido a partir do tamanho dos poros, porosidade, espessura da camada ativa, característica química e elétrica da superfície obtida, etc. (HARBERT et al, 1997).

Desta forma, pretendeu-se utilizar o processo de síntese por reação de combustão espontânea por fase líquida para a preparação de pós de titânia (óxido de titânio), e avaliar a influência de diferentes combustíveis (ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia) na síntese e nas características estruturais e morfológicas do pós, visando sua viabilidade econômica e eficiência, para preparar membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2/Al_2O_3 .

2.1. Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito dos combustíveis ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia, na reação de combustão para preparação de titânia (óxido de titânio), visando o desenvolvimento e caracterização de membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2/Al_2O_3 .

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Estudar ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia, como combustíveis para obtenção de pó de titânia por reação de combustão.
2. Caracterizar estruturalmente os pós resultantes por difração de raios-X (DRX) e morfológicamente por adsorção de nitrogênio (BET); distribuição granulométrica; e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
3. Avaliar as condições de processamento (compactação e temperatura de calcinação) do suporte de Al_2O_3 para deposição da camada de TiO_2 .
4. Depositar a barbotina sobre o suporte cerâmico pelo método de “dip-coating” para obtenção das membranas.
5. Caracterizar as membranas obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de investigar o tamanho e distribuição de grãos e poros.
6. Testar as membranas em escala laboratorial em processos de separação para avaliar sua eficiência.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Óxido de Titânio

O óxido de titânio é um polimorfo, é encontrado na forma de três fases cristalinas: rutilo (estrutura tetragonal, parâmetros de rede $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$) (GRANT, 1959), anatásio (estrutura tetragonal, parâmetros de rede $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) e bruquita (estrutura ortorrômbico, parâmetros de rede $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$) (SANSONOV et al., 1982).

Das fases cristalinas, geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse tecnológico. A fase rutilo é formada em altas temperaturas ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), enquanto a fase anatásio é formada a partir de baixas temperaturas (cerca de $450 \text{ }^\circ\text{C}$) (CASTAÑEDA et al., 2003). Das três fases cristalinas da titânia, a fase anatásio é a mais investigada tanto cientificamente e tecnologicamente, devido à possibilidade de ser utilizada como semicondutora e apresentar atividade fotocatalítica (BERTONI et al., 2006). A fase anatásio pode ser usada para descolorir águas residuais ou para oxidação de componentes orgânicos. A atividade catalítica da amostra de titânia depende conseqüentemente da quantidade de anatásio presente na amostra (SÖKMEN e ÖZKAN, 2002 e CHEN et al., 2003).

O TiO_2 é um pigmento branco de constituição inorgânica, quimicamente inerte e termicamente estável, possui alto poder de reflectância e opacidade, utilizado principalmente para melhorar o brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas. Filtros, suporte de catalisadores, cerâmicas, indústria de papel, alimentação, cosméticos e fibras são exemplos de outras aplicações comerciais para o TiO_2 (SANTOS e OGASAWARA, 2007).

O TiO_2 por ser um material atóxico e quimicamente inerte, vem sendo usado em várias aplicações industriais, tais como, em catálise heterogênea, como fotocatalisador, em células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, como sensor de gás, como o pigmento branco (ex. em tintas e produtos cosméticos), como revestimento de proteção contra a corrosão, como um revestimento óptico, em cerâmica, e em dispositivos elétricos tais como varistores (DIEBOLD, 2003).

Fox e Dulay (1993), utilizaram o TiO_2 para decomposição do gás carbônico, devido as suas atividades catalíticas, e que também foi usado na geração de gás hidrogênio. O TiO_2 também é utilizado como: fotocatalizador, material em sistemas de geração de energia, eletrodos de células fotovoltaicas, condutor de prótons (FILHO, 2007).

O TiO_2 apresenta algumas propriedades como: (a) alta fotosensibilidade, (b) natureza não-tóxica, (c) valor de “band-gap” ideal para utilização com radiação UV, inclusive luz solar, (d) elevada estabilidade química, (e) bactericida, (SAKTHIVEL et al., 2004; ALBERICI e JARDIM, 1997).

De uma maneira geral, o TiO_2 possui massa específica média de $4,25 \text{ g/cm}^3$ e limite de cisalhamento variando entre 69 e 103 MPa. Além disso, apresenta módulo de elasticidade de aproximadamente 283 GPa e condutividade térmica de $8,8 \text{ W/mK}$, a 400 K. Em termos de características físicas, possui ponto de fusão em torno de $1855 \text{ }^\circ\text{C}$ e ligações predominantemente iônicas (SANTOS, 2002).

Em torno de 85% dos concentrados provenientes dos minérios de titânio são direcionados para a produção TiO_2 . Atualmente, os consumidores de pigmentos de titânio no país encontram-se divididos nos seguintes setores: tintas e vernizes (70%), plásticos (20%), celulose e outras aplicações (10%). Os 15% restantes são utilizados na fabricação de titânio metálico, eletrodos, soldas outros (MAIA, 2009).

O Brasil possui as maiores reservas de TiO_2 na forma de anatásio concentradas nos Estados de Minas Gerais e Goiás. Já os depósitos mais importantes de rutilo situam-se nos Estados da Paraíba (Mataraca), Rio de Janeiro (São Francisco de Itaboapoana) e Rio Grande do Sul (São José do Norte) (MAIA, 2009).

A Millenium Mineração Ltda, na Paraíba é responsável pela extração do minério de titânio do grupo Cristal no Brasil. É o segundo maior produtor mundial de TiO_2 , detêm aproximadamente 45% do mercado nacional, onde sua principal concorrente é a Dupont. Sua controladora, Cristal, é a segunda maior empresa de TiO_2 no mundo. A National Titanium Dioxide Company Ltd. (Cristal) e a Millennium Inorganic Chemicals (MIC) se juntaram para formar a segunda maior produtora mundial de dióxido de titânio e um produtor líder de especialidades de titânio. Cristal

e MIC operam nove fábricas em seis países e empregam mais de 3.700 pessoas no mundo. A MIC é uma subsidiária integral da Cristal. A Millennium Mineração Ltda é subsidiária da Millennium Inorganic Chemicals do Brasil SA.

2.2 Processo de Síntese por Reação de Combustão

O processo de “Síntese de Combustão” originada da tecnologia dos propelentes e explosivos consiste em um processo técnico pelo qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (JAIN et al., 1981).

Na reação de combustão existe uma grande influência dos parâmetros de aquecimento e dos precursores, tais como: aquecimento externo (se é em placa aquecedora, resistência espiral, forno mufla, forno microondas, manta aquecedora, bico de busen); tipo de recipiente (se em cadinho de sílica vítrea, cadinho de porcelana, cadinho de platina, cadinho de aço inox, becker pirex); tipo de precursor (nitratos, acetatos, sulfatos, isopropóxidos, carbonatos); e tipo de combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, anilina). Na verdade, o mecanismo de reação de combustão é bastante complexo, os parâmetros que influenciam as reações são diversos.

No processo convencional de combustão, por exemplo, “Combustão Forçada”, a ignição ocorre devido à adição da energia local de uma fonte externa tal como eletricidade, uma faísca ou uma chama, etc. (KIMINAMI, 2001; KANARY, 1975). Uma zona de combustão é iniciada perto da fonte de ignição e propagada durante toda mistura. Por outro lado, a combustão espontânea ocorre quando a temperatura de um volume considerável de uma mistura do gás é elevada contendo limites quentes ou sujeitando a compressão adiabática, fazendo com que a taxa da geração exceda a taxa da perda, que conduz por sua vez à ignição espontânea, sendo denominada assim de “Auto Ignição”. Apesar de muitas diferenças, todas as reações de combustão chegam a um denominador comum, isto é, o calor requerido

para que ocorra a reação química é fornecido pela própria reação. Os alcanos de cadeia ramificada, os alcenos e os hidrocarbonetos aromáticos têm geralmente excelentes propriedades ao que diz respeito à capacidade de explosão (MORRISON e BOYD, 1981).

Diversos pós de óxido são sintetizados por este processo de “Auto Ignição”. A técnica é geralmente fácil, segura e rápida para produzir pós cerâmicos, e suas vantagens potenciais são: 1) requerer menos energia do que processos cerâmicos convencionais de síntese e 2) o tempo de obtenção do pó ser reduzido há alguns minutos. A alta temperatura da combustão pode evaporar as impurezas, tornando o produto com pureza mais elevada (MANOHARAN e PATIL, 1992; KEAR e MCCANDLISH 1993).

Além do mais, este processo pode ser usado para produzir pós cerâmicos nanométricos, homogêneos, de alta pureza e óxidos cristalinos. O método usa uma reação exotérmica, geralmente rápida e auto-sustentável, entre o sal desejado do metal e um combustível orgânico apropriado. Tipicamente, o recipiente que contém a solução (nitrato do metal e combustível) é aquecido diretamente em uma placa quente em temperatura de $350^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, e em seguida inserido em uma mufla (fornalha) pré-aquecida a $500^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ou em um forno de microondas (COSTA et al 2008).

2.2.1 Mecanismos e Conceitos Termoquímicos

O método de combustão é auto-sustentável após o início da reação, e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Sendo assim considerado simples, o método de combustão não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em escala nanométrica (MIMANI, 2001 e COSTA et al, 2001).

Este material apresenta interessantes características de emissão, que podem estar relacionadas com a presença de poros e também com o tamanho das partículas (ZAWADZKI, et al., 2001)

Enquanto as reações de redução são exotérmicas por natureza e conduzem a uma explosão não controlada, a combustão da mistura de nitratos metálicos com um combustível, como por exemplo, a uréia geralmente ocorre por meio de autopropagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formada pode influenciar na aparência da chama, que pode alcançar temperaturas elevadas, superiores a 1000 °C (KIMINAMI et al., 2000).

No campo de propelentes e explosivos, a mistura de combustão composta pelo combustível (agente redutor) e o precursor (oxidante) comumente é caracterizada pelos parâmetros razão de mistura, \emptyset_m (relação combustível/oxidante na mistura); razão equivalente, \emptyset e coeficiente estequiométrico dos elementos, \emptyset_e . A deficiência ou excesso de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, que é definida pela expressão:

$$\emptyset = \frac{\emptyset_s}{\emptyset_m} \quad (1)$$

Onde \emptyset_s é a razão estequiométrica (relação estequiométrica redutor/oxidante). Para valores de $\emptyset > 1$, a mistura é considerada deficiente em combustível; para $\emptyset < 1$ a mistura é rica em combustível; e $\emptyset = 1$ para sistemas misturados estequiometricamente (JAIN et al. 1981).

Segundo Backman (1968), a expressão que define \emptyset não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, Backman (1968) propôs outro parâmetro, \emptyset_e , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\emptyset_e = \frac{\text{composição em elementos oxidantes}}{\text{composição em elementos redutores}} \quad (2)$$

ou

$$\emptyset_e = \frac{\sum \text{coeficiente do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{coeficiente do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}} \quad (3)$$

Observa-se que nas equações 2 e 3, o coeficiente \varnothing_e considera tanto a massa molecular (fórmula específica) como também a valência dos elementos presentes. O combustível (reductor) e o oxidante (precursor) estão misturados em uma relação estequiométrica quando $\varnothing = \varnothing_e = 1$. Então, o cálculo de \varnothing_e pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão, isto é, a relação estequiométrica entre o combustível (reductor) e o precursor (oxidante), em misturas com excesso ($\varnothing_e < 1$) ou com deficiência de combustível ($\varnothing_e > 1$) (JAIN et al. 1981).

Com a intenção de simplificar o método proposto por Backman (1968), Jain et al., (1981), propuseram um método simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, desta forma pode-se concluir que a mistura será estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como se pode observar nas equações 4 e 5:

$$\varnothing_e = 1 = \frac{\sum \text{coeficiente do elementos oxidantes x valência}}{(-1) \sum \text{coeficiente do elementos oxidantes x valência}} \quad (4)$$

$$\sum (\text{coeficiente do oxidante x valência}) + (\text{coeficiente do reductor x valência}) = 0 \quad (5)$$

Para a resolução dos cálculos das equações 4 e 5, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO_2 , H_2O e N_2 . Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2. A valência do nitrogênio não é considerada na reação, visto todo o nitrogênio presente nos reagentes ser liberado na forma de gás, não participando diretamente da formação do produto de combustão. Os valores de parâmetros de mistura calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Backman.

Jain et al. (1981), demonstraram que, na mistura estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e reductora total e o calor da reação, calculada a partir

dos calores de formação dos reagentes e produtos de reação quando se tem uma mistura estequiométrica. A exploração destes conceitos para a síntese de óxidos cerâmicos se verifica quando se consideram os cátions metálicos com as valências que apresentarão nos óxidos finais.

2.2.2 Parâmetros de combustão

Os principais parâmetros de combustão, difundidos pela literatura, que têm sido investigados são: tipo de chama, temperatura, gases gerados, atmosfera, razão combustível-oxidante, composição química e pureza dos reagentes precursores (TONIOLO, 2009).

A formação de chama na combustão origina-se através da liberação de calor proveniente da transformação química de queima das substâncias. A combustão gera tipos de chama característicos como ilustrado na Tabela 1.

A síntese por combustão em solução, em geral, sob condições controladas, gera um tipo de chama incandescente relativamente quente ou uma chama do tipo *smoldering* (chama lenta e branda ou sem chama), dependendo do combustível e da razão combustível-oxidante empregados. A chama incandescente pode demorar segundos, ou inclusive, minutos, enquanto que no *smoldering* a chama não surge ou se extingue em poucos segundos. O tipo de chama na combustão exerce um papel importante no controle do tamanho de partícula dos pós, como sinterizados (LI et. al, 2003).

Tabela 3– Tipos de chama.

Tipos de chamas gerados	Temperatura	Taxa de queima
Chama incandescente (fase gasosa)	Temperatura > 1000°C	-
<i>Smoldering</i> (fase sólido-gasosa)	Temperatura < 1000°C	1 – 100 cm/s
Explosiva	Elevada temperatura e pressão	4000 – 8000 m/s

Fonte: Minami, 2000.

Há uma dependência do tipo de chama, vinculado ao combustível empregado. A reatividade na reação de combustão é dependente dos grupos

ligantes da molécula de combustível e a razão composicional dos combustíveis e oxidantes (JUNG et al., 1998).

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora do combustível e da quantidade de gases que se forma. Estas condições influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sintetização das partículas do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sintetização e cristalização e formação da fase desejada o que requer mais oxigênio da atmosfera para combustão (FUMO, 1997).

Durante a reação de síntese por combustão, há quatro temperaturas importantes que podem afetar o processo de reação e propriedades finais do produto:

- Temperatura inicial (T_0) é a temperatura média da solução reagente medida antes da reação sofrer ignição no modo de propagação;
- Temperatura de ignição (T_{ig}) representa o ponto em que a reação de combustão é dinamicamente ativada sem um fornecimento adicional de calor externo;
- Temperatura de chama adiabática (T_{ad}) é a máxima temperatura de combustão alcançada sob condições adiabáticas;
- Temperatura de chama máxima ($T_{máx}$) é a temperatura máxima alcançada sob configuração real, isto é, sob condições que não sejam adiabáticas.

A mistura dos reagentes, em geral, sofre ignição localizada onde o início da combustão dá passagem para a formação dos produtos de reação. A Figura 1(a) ilustra uma representação idealizada, a tendência macroscópica de ocorrência do processo de combustão em condição adiabática. O símbolo ϕ representa a taxa de liberação de calor, correspondente à taxa existente no processo químico. A Figura 1(b) representa os processos reais, quando a zona de reação pode ser mais larga com uma limitação cinética. Nesse caso, a reação química continua após a passagem da frente de combustão produzindo o fenômeno de pós-queima (MUNIR e ANSELMINI, 1998).

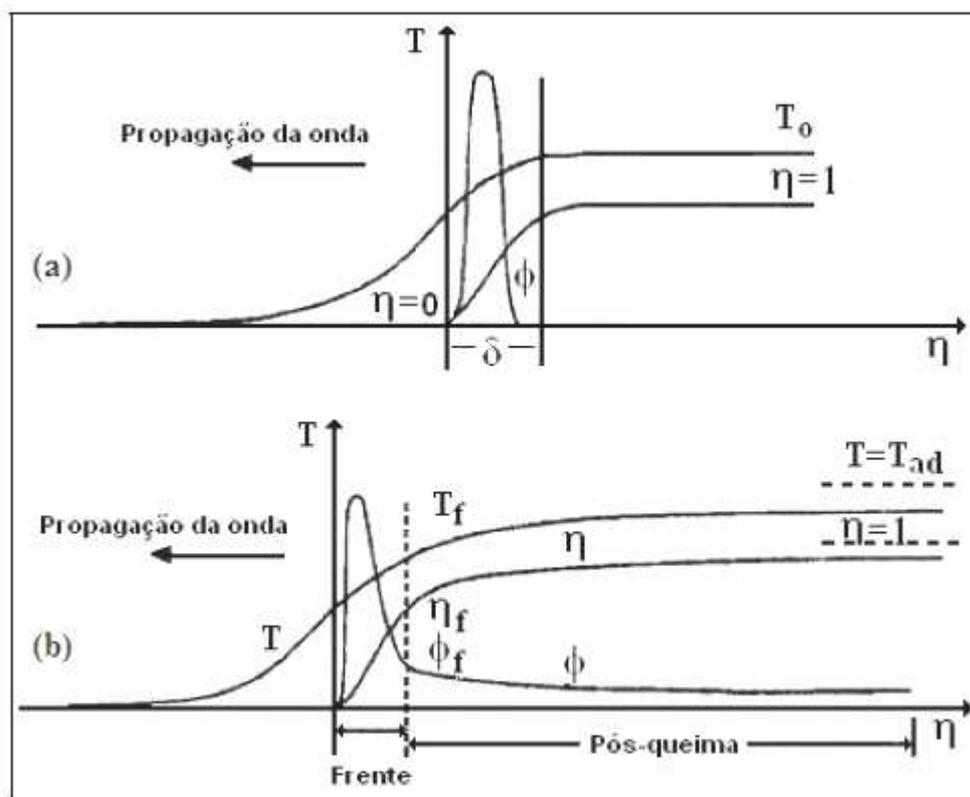


Figura 2 – Representação esquemática da temperatura T , zona de reação δ , grau de conversão η , taxa de geração de calor ϕ , em uma onda de combustão ideal (a) e (b) na presença de pós-queima.

Fonte: Munir e Anselmi, 1998.

O cálculo da temperatura de ignição não é tão simples como o da temperatura de chama adiabática. A temperatura de ignição representa uma quantidade complexa, estritamente relacionada não somente à termodinâmica e à termofísica do sistema, mas também aos detalhes do mecanismo de reação. Como regra geral, a ignição do processo é obtida com uma pequena, mas significativa quantidade de solução reagente. Essa solução, que é aquecida rapidamente acima da temperatura, onde a taxa de reação química é alta o suficiente, obtém uma liberação de calor maior do que a taxa de dissipação desse calor (BENDER e GONZALEZ, 2002).

As temperaturas de chama adiabáticas podem ser calculadas através da capacidade calorífica dos produtos, da temperatura de ignição, e do calor da combustão, assumindo que nenhum calor seja perdido no sistema. As temperaturas de chama medidas são quase sempre muito menores do que os valores adiabáticos calculados. As perdas radiativas, combustão incompleta e o aquecimento do ar

contribuem para uma diminuição da temperatura de chama real (KINGSLEY e PEDERSON, 1993).

Na síntese por combustão, a morfologia do pó, o tamanho da partícula e a área superficial são diretamente relacionados à quantidade de gases que escapam durante a combustão (GANESH et al., 2002). Os gases quebram grandes aglomerados e criam poros entre as partículas. De fato, os aglomerados são desintegrados à medida que é elevada a geração de gases e mais calor é liberado do sistema, dificultando o crescimento das partículas (McCRITTRICK et al., 1999).

A composição e as propriedades do produto sintetizado por combustão em solução sofrem interferência do meio ambiente (O_2 e CO_2 do ar). Este efeito foi verificado por Deshpande (2005) quando estudou a obtenção de nanomaterias avançados usando a síntese por combustão líquida. O autor observou o efeito da interferência da atmosfera, quando obteve a magnetita (Fe_3O_4) na fase única, em atmosfera inerte de argônio, que reagiu com o O_2 atmosférico, resultando na fase (Fe_2O_3), fazendo com que o O_2 do ar tenha exercido um papel significativo nas reações investigativas.

A razão composicional do combustível e do oxidante é considerada um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades dos pós sinterizados obtidos por combustão (DESHPANDE, 2005). As propriedades do produto, tais como tamanho de cristalito, área superficial, morfologia, fase, grau e natureza da aglomeração, são geralmente controladas pelo ajuste da razão combustível-oxidante.

2.2.3 Combustíveis

Os combustíveis são substâncias que em contacto com um agente oxidante, normalmente oxigênio, sofre uma reação química que libera energia térmica. Embora muitas substâncias possam apresentar esta característica, apenas algumas delas podem ser consideradas na prática como combustíveis com importância comercial e industrial.

A queima ou combustão é uma reação química na qual os constituintes do combustível se combinam com o oxigênio do ar, com a produção de calor e luz

(GARCIA, 2002). Para iniciar a queima de um combustível é necessário que ele atinja uma temperatura definida, chamada de temperatura de ignição.

Os compostos orgânicos são formados a partir de forças intermoleculares, que são forças externas que existem para conectar as moléculas orgânicas, não são tão fortes como as ligações iônicas e covalentes, porém são importantes por direcionar as propriedades físicas das substâncias. As moléculas conectadas através de forças intermoleculares formam as substâncias que existem em três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. No estado gasoso as forças intermoleculares são praticamente inexistentes. As forças intermoleculares podem ocorrer através das formas denominadas de íon-íon, ligação hidrogênio e forças de Van der Waals (SILVEIRA, 2009).

Vários combustíveis têm sido empregados na síntese de óxidos, entre eles a anilina (PAULO, 2006), ácido cítrico e acetato de amônia (HWANG et al., 2004; ARUNA e RAJAM, 2004) hidrazina na forma de hidrazina maléica ($C_4H_4N_2O_2$) (ZHANG e STANGLER, 1994), a carboamida, mais conhecida como uréia ($CO(NH_2)_2$) (COSTA et al, 2002), etilenoglicol (SMITHA et al., 2008), entre outros.

A escolha do combustível ideal para a preparação de um pó cerâmico, depende de fatores como: força de ligação entre as moléculas, ressonância, o grupo lateral, tipo de estabilidade, se é saturado ou insaturado; outros pontos são também importantes tais como a valência, tamanho da cadeia orgânica (massa molecular), quantidade de agente oxidante e/ou redutor, facilidade de utilização, comercialização e custo (COSTA et al., 2008a).

Os combustíveis utilizados nesse trabalho são compostos orgânicos que diferem de acordo com o seu grupo funcional, de um conjunto característico de propriedades físicas e químicas, que controlam a reatividade como um todo. Os combustíveis também variam de acordo com o seu poder calorífico, ou seja, apresentam ou não um bom potencial para conversão de energia.

2.2.3.1 Ácido Cítrico Monohidratado

O ácido cítrico monohidratado ou citrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1, 2,3-propanotricarboxílico, é um ácido orgânico fraco, da família dos ácidos carboxílicos, que se pode encontrar nos citrinos. É usado como conservante natural (antioxidante), aplicado em numerosos produtos alimentares e bebidas em geral, sendo conhecido também como acidulante INS 330, dando um sabor ácido e refrescante na preparação de alimentos e de bebidas. Na bioquímica, é importante o seu papel como intermediário do ciclo do ácido cítrico, de forma que ocorre no metabolismo de quase todos os seres vivos. É ainda usado como produto de limpeza ecológico. É um ácido orgânico tricarboxílico presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos como o limão e a laranja. Sua fórmula química é $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, como apresentado na Figura 2 (LIDE, 1995).

As propriedades físicas e químicas do ácido cítrico monohidratado são: massa molar 210,14 g/mol; aparência cristalina sólida e branca; densidade de 1,542 g/ml; ponto de fusão 100 °C; temperatura de ignição 500 °C. A acidez é devida aos três grupos carboxilas (- COOH) que podem perder um próton em soluções. Como conseqüência forma-se um íon citrato. Os íons citratos são bons controladores de pH de soluções ácidas (LIDE, 1995).

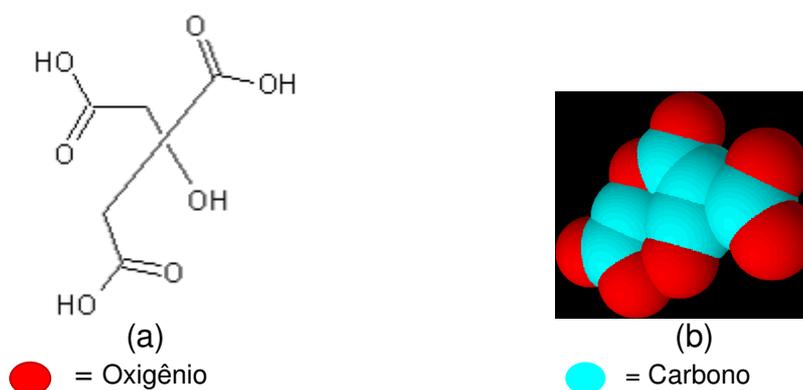


Figura 3 – (a) Estrutura química do ácido cítrico monohidratado (b) Modelo de Stuart.

Fonte: Software Advanced Chemistry Development (ACDLABS, 2009)

Sua força de interação molecular, por apresentar o grupo carboxila é muito polar e pode fazer o dobro de ligação de hidrogênio que as moléculas do álcool. Na temperatura ambiente, o ácido cítrico monohidratado é um pó cristalino branco.

Pode existir na forma anidra (sem água), ou como monohidrato que contém uma molécula de água para cada molécula de ácido cítrico. A forma anidra se cristaliza em água quente, enquanto a forma monohidratada do ácido cítrico se cristaliza em água fria. O ácido cítrico monohidrato pode ser convertido na forma anidra aquecendo-se acima de 74 °C

Quimicamente, o ácido cítrico compartilha as características de outros ácidos carboxílicos. Quando aquecido acima de 175 °C, se decompõem produzindo dióxido de carbono e água (MORRISON e BOYD, 1981).

2.2.3.2 Anilina

A anilina pertence à classe orgânica das aminas, descoberta em 1826 por *Otto Unverdorben* (1806-1873) e foi inicialmente preparada a partir da destilação seca do anil ou do índigo. Sua fórmula molecular é: C₆H₇N, massa molar 93,126 g/mol, aparência de líquido incolor, com densidade 1,0217 g/ml, líquido, ponto de fusão -6,3 °C, ponto de ebulição 184,13 °C, sua solubilidade em água é de 3,6 g/100 mL a 20 °C e viscosidade 3,71 cP a 25 °C, (KAHL e SCHRÖDER, 2007) e sua valência é + 31.

A anilina é levemente solúvel em água e se dissolve facilmente na maioria dos solventes orgânicos. A anilina é usada para fabricar uma ampla variedade de produtos como, por exemplo, a espuma de poliuretano, produtos químicos agrícolas, pinturas sintéticas, antioxidantes, estabilizadores para a indústria do látex, herbicidas e vernizes e explosivos. É usada, entre diversas outras funções, como matéria prima para inúmeros corantes, advindo daí, exatamente, o uso até errôneo deste termo como sinônimo de corante. Consistindo de um grupo fenila ligado a um grupo amino, a anilina é normalmente produzida industrialmente em dois passos a partir do benzeno como apresentado na Figura 3 (KAHL e SCHRÖDER, 2007).

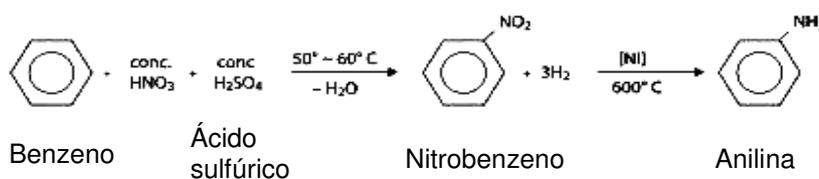


Figura 4 – Reação química para obtenção da anilina.

Fonte: Kahl e Schröder, 2007.

Primeiro o benzeno passa por um processo de nitração usando uma mistura concentrada de ácido nítrico e ácido sulfúrico a 50°C a 60 °C, o qual resulta em nitrobenzeno. No segundo passo, o nitrobenzeno é hidrogenado, tipicamente a 600°C em presença de um catalisador de níquel obtendo a anilina. Como alternativa, anilina é também preparada do fenol e amônia, o fenol sendo derivado do cumeno 1 (Isopropil benzeno) (MORRISON e BOYD, 1981). A Figura 4 apresenta a estrutura química e imagem 3D da anilina.

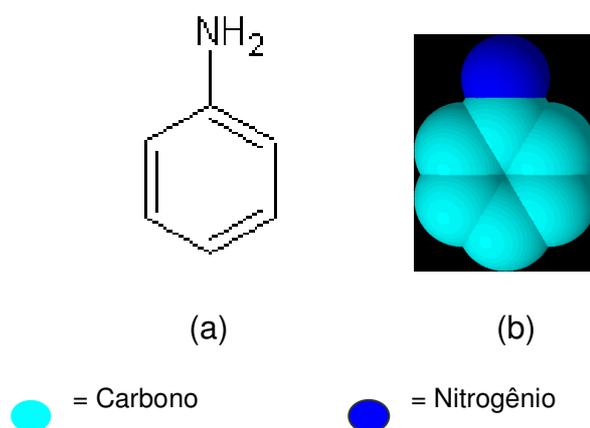


Figura 5 – (a) Estrutura química da anilina (b) Modelo de Stuart.
 Fonte: Software Advanced Chemistry Development (ACDLABS, 2009).

2.2.3.3 Carbohidrazina

Carbohidrazina é um derivado da uréia, também chamado de 1,3 diaminourea, onde ambos os grupos amida e uréia foram substituídos por resíduos de hidrazina. É um cristal branco; com ponto de fusão 153°C; muito solúvel em água e álcool, massa molar 90,08 g/mol, densidade 1,02 g/ml, fórmula química (CH₆N₄O). Carbohidrazina pode ser usada como um auxiliar na indústria fotográfica para evitar a descoloração, como intermediário para os farmacêuticos e como estabilizadores no tratamento da água e produtos químicos (PERRY e CHILTON, 1986). A Figura 5 apresenta a estrutura química da carbohidrazina e o Modelo de Stuart do composto químico.

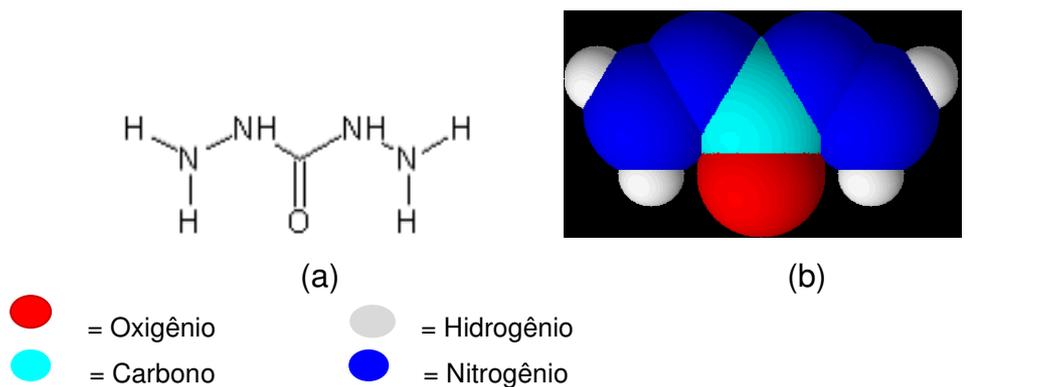


Figura 6 - (a) Estrutura química da carbodrazina (b) Modelo de Stuart.
Fonte: Software Advanced Chemistry Development (ACDLABS, 2009).

2.2.3.4 Dihidrazina oxálica

A dihidrazina oxálica é um composto orgânico também chamado de ácido oxálico de dihidrazina, com fórmula molecular ($C_2H_6N_4O_2$), peso molecular de 118,10 g/mol, densidade 1,458 g/cm³, ponto de fusão 240 °C, a Figura 6 ilustra a estrutura química e o Modelo de Stuart do composto químico (PERRY e CHILTON 1986).

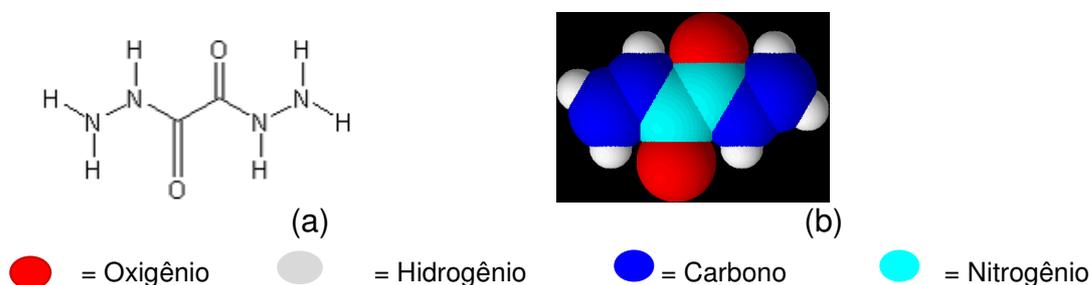


Figura 7 = (a) Estrutura química da dihidrazina oxálica (b) Modelo de Stuart.
Fonte: Software Advanced Chemistry Development (ACDLABS, 2009).

2.2.3.5 Glicina

A glicina (NH_2CH_2COOH) é um ácido amino de baixo custo e é conhecida como um agente complexante capaz de ligar-se a íons metálicos. A molécula de glicina tem um grupo ácido carboxílico situado em uma das extremidades da cadeia e um grupo amino situado na outra, ambos os grupos podem participar na complexação de íons metálicos. Cátions alcalinos e alcalinos terrosos são mais

efetivamente complexados pelos grupos ácidos carboxílicos, enquanto diversos metais de transição são complexados de forma mais efetiva através do grupo amino. A alta solubilidade dos íons metálicos em questão, assim como a elevada viscosidade relativa da solução precursora, tende a inibir a precipitação heterogênea de forma prévia à combustão, (CHICK et al., 1990).

Possuí massa molar 75,07 g/mol, com densidade 1,114 g/ml e ponto de ebulição 166 °C e fusão é 233°C. A Figura 7 ilustra a estrutura química da glicina e o Modelo de Stuart do composto orgânico.

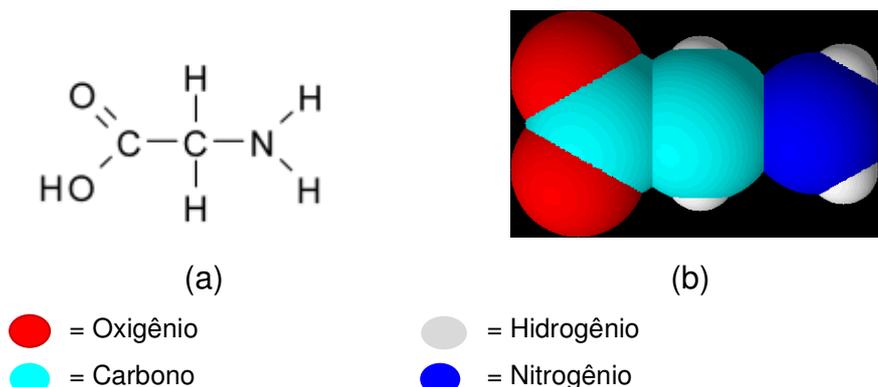


Figura 8 - Estrutura química da glicina e (b) Modelo de Stuart.
 Fonte: Software Advanced Chemistry Development (ACDLABS, 2009)

Os ácidos amino apresentam um caráter anfótero, ou seja, reagem tanto com ácidos como com bases formando sais orgânicos. Quando dissolvidos em água dissocia-se ficando em forma de íons. O caráter da molécula da glicina pode efetivamente formar complexos de íons metálicos de diferentes tamanhos. É preciso manter a homogeneidade de seus constituintes para não haver precipitação seletiva. A glicina também serve como combustível durante a reação de combustão, oxidada por íons nitratos (PUROHIT et al., 2001).

Segundo Chick et al. (1990) citado por Wu et al. (2006) devido à pirólise explosiva rápida e a temperatura alta de chama, o combustível glicina produz partículas com maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade, deste modo possui uma intensidade maior que os demais.

2.2.3.6 Uréia

A uréia por ser um ácido amino de fórmula química $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, possui na sua estrutura os mesmos grupos funcionais da glicina. Ponto de fusão de $132,7\text{ }^\circ\text{C}$, tóxica, é solúvel em água e em álcool, e ligeiramente solúvel em éter. Massa molecular $60,06\text{ g/mol}$. A Figura 8 ilustra a estrutura química da uréia e o Modelo de Stuart do composto orgânico.



Figura 9 - a) Estrutura química da uréia e (b) Modelo de Stuart.
Fonte: Software Advanced Chemistry Development (ACDLABS, 2009)

A uréia é expelida na urina como o principal produto final de nitrogênio, resultante do metabolismo das proteínas, também está presente no sangue. Utiliza-se em grande escala como adubo e como matéria-prima, na fabricação de polímeros e de produtos farmacêuticos (MORRISON e BOYD, 1981).

Do ponto de vista químico, é interessante notar que a grande maioria dos explosivos modernos são substâncias orgânicas que contêm o elemento nitrogênio. Nesse trabalho, todos os combustíveis utilizados, com exceção do ácido cítrico monohidratado, possuem em sua composição o elemento nitrogênio.

Diante das características diferenciadas dos combustíveis, será apresentado resumos, de alguns trabalhos importantes que reportam o uso destes combustíveis na síntese por reação de combustão de diferentes sistemas cerâmicos, com o intuito de se entender, principalmente, o comportamento destes na síntese de reação de combustão e sua influência nas características físico-químicas do pó de TiO_2 obtido.

Ramanathan et al. (1997), quando estudaram o sistema da alumina a partir do nitrato e sulfato de alumínio e a uréia como combustível, observaram a influência da

uréia sobre o tamanho das partículas dos pós obtidos. Os pós de alumina, obtidos com a utilização de sais de nitratos, deram origem a um precipitado gelatinoso, havendo necessidade de maior tempo e pH para a obtenção de pós. Os pós apresentaram tamanho submícron (0,3 - 0,8 μm), com morfologia na forma de agulhas fibrilares alongadas. Por outro lado, pós granulares bem maiores (2-7 μm) foram obtidas diretamente, quando se utilizou o sulfato.

Estes pós inicialmente apresentaram a forma de esfera aglomeradas e após a cristalização subsequente, ocorrem o crescimento da boemita na superfície. Segundo os autores quanto menor o teor de uréia em excesso, maior o tamanho das partículas, pois quanto maior o teor da uréia, maior a liberação de gases e menor será a temperatura alcançada com a reação, e, portanto, menor o crescimento de partículas.

Costa et al. (2001), em seus trabalhos mostraram que este comportamento depende do sistema a ser preparado e do tipo de precursores utilizados. A avaliação do teor de uréia na obtenção de ferritas Ni-Zn preparadas por reação de combustão observaram um comportamento inverso ao relatado por Ramanathan et al. (1997), ou seja, para o teor de uréia em excesso, a liberação dos gases foi menor resultando em maior temperatura e tempo de chama de combustão, o que levou a obtenção de pós com partículas maiores, com início de pré-sinterização, o que ocasionou a formação de aglomerados mais densos.

Gomes et al. (2002), prepararam o luminóforo azul (material luminescente) Sr_2CeO_4 a partir dos precursores nitratos de estrôncio e de cério (III) pelo método de reação de combustão. Os autores avaliaram a utilização do ácido cítrico e glicina como combustível na síntese. Os autores reportaram que as amostras dos pós preparados a partir da combustão com ácido cítrico apresentaram a formação da mistura de quatro fases (Sr_2CeO_4 , SrCeO_3 , CeO_2 , e SrCO_3), com picos de reflexão mais intensos das fases Sr_2CeO_4 e SrCeO_3 . Enquanto, que as amostras dos pós preparados com o combustível glicina levaram a formação da fase predominante do óxido de cério, CeO_2 , com traços discretos da fase secundária Sr_2CeO_4 . Portanto, os autores atribuíram que o ácido cítrico favorece a uma combustão mais eficiente para a formação das fases Sr_2CeO_4 e SrCeO_3 . Após o tratamento térmico a 950 °C as amostras dos pós apresentaram padrões de difração idênticos, característicos da

mistura das quatro fases (Sr_2CeO_4 , SrCeO_3 , CeO_2 , e SrCO_3) com predominância da fase majoritária Sr_2CeO_4 . Assim, os autores concluíram que o método de combustão foi apropriado para preparação de luminóforos azuis, requerendo apenas um estudo mais sistemático na temperatura de formação da fase luminescente para evitar o aparecimento das fases secundárias.

A carbohidrazina é mais um combustível que tem sido bastante utilizado nas reações de combustão. Rao et al., 2004 obteve CuO finamente disperso, Cu e partículas da liga de CuNi por reação de combustão em solução, utilizando a carbohidrazina e n-terc-butoxi-carbonilpiperazina como combustíveis. O teor de combustível na mistura de combustão foi um fator crucial no controle da formação de óxidos e partículas metálicas. Começando com trihidrato de nitrato de cobre como oxidante carbohidrazina e como combustível, obteve CuO ($F / S = 0,75-1$), misturado de valências de óxidos de cobre, $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ ($F / S = 1,0-1,5$) e Cu metálico ($F / S = 2$). No teor de combustível muito baixo ($F / S = 0,5$), uma fase de polímero de nitrato de hidróxido de cobre foi isolada do resíduo de combustão. Relataram também a utilização de um novo combustível orgânico n-terc-butoxi-carbonilpiperazina - para a preparação de Cu , Ni e CuNi partículas bimetálicas.

Hwang et al. (2005) quando estudaram a influência do balanço de oxigênio (OB) na preparação de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão utilizando glicina como combustível (agente redutor) e nitratos metálicos e de amônia (como agente oxidante), observaram que para $\text{OB} = 0$ (mistura estequiométrica, $\Phi_e = 1$), o teor de oxigênio proveniente dos nitratos reage completamente oxidando a quantidade de glicina equivalente de acordo com os conceitos da química dos propelentes. Para $\text{OB} > 0$ (mistura pobre em combustível, $\Phi_e > 1$) a mistura apresenta oxigênio em excesso proveniente dos nitratos. Para $\text{OB} < 0$ (mistura rica em combustível, $\Phi_e < 1$), existe deficiência de oxigênio, visto o combustível ter característica redutora e requer oxigênio da atmosfera para a combustão ocorrer entre a glicina e os nitratos metálicos. De acordo com os autores, quando as ferritas foram preparadas para valor de $\text{OB} < 0$, $\text{OB} = 0$ e $\text{OB} > 0$, a temperatura máxima da combustão foi em torno de 700°C , 1250°C , 995°C , resultando em valores de tamanho de cristalito, área superficial e teor de carbono de 27,8 nm, $39,1 \text{ m}^2/\text{g}$, 9,25 % em peso; 34,5 nm, $30,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e 1,53 % em peso; e 25,3 nm, $44,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e 2,15 % em peso, respectivamente. O

tamanho de partícula determinado por MET foi de 20-25 nm e 35-40 nm para $OB > 0$ e $OB = 0$, respectivamente. Os autores observaram que uso da glicina com combustível propiciou pós nanométricos, com boa área superficial, bom tamanho de cristalito e com magnetização elevada.

Wu et al. (2006) investigaram nanocompósitos de ferrita de Ni-Zn dopada com a sílica gel obtida pelo processo sol-gel, em seguida foram sintetizados por reação de combustão com diferentes agentes complexantes como glicina, hidrazina e ácido cítrico. Os autores observaram que todos os combustíveis apresentaram a fase majoritária do espinélio (d_{311}), sendo que o nanocompósito utilizando glicina apresentou uma maior intensidade, porém um menor alargamento dos picos de difração de raios-X, quando comparados com os demais combustíveis utilizados. Maior alargamento do pico indica a característica mais nanométrica do nanocompósito, no entanto o nanocompósito utilizando, glicina, apresentou tamanho de cristalito maior 34 nm. Para os demais o tamanho de cristalito foi: 22 e 18 nm para o nanocompósito utilizando hidrazina e ácido cítrico, respectivamente.

Choi et al. (2007) obtiveram nanopós de TiO_2 , dopados com Al para sensores de gás, através da reação de combustão, utilizando o ácido nítrico concentrado (HNO_3) e o ácido fluorídrico (HF), com o objetivo de medir seletividade e sensibilidade CO e O_2 ambiental. Uma relação otimizada de citrato e nitrato foi utilizada para produzir pós de TiO_2 . Dados de difração de raios-x mostraram que a síntese dos nano-pós puro de TiO_2 , bem como dopado com Al tinha fase anatásio estável até $800^\circ C$. Fluorescência de raios-x confirmou a concentração de Al na síntese dos nano-pós. A área superficial BET analisada, mostrou a redução de 5 % em peso com a adição do % de Al, seguido por um aumento de 7,5 % em peso na área superficial média. Análise granulométrica apresentou partículas abaixo de 100 nm de TiO_2 , puro e dopado com Al, mesmo após calcinação de $800^\circ C$. A resistência da amostra de TiO_2 , dopado com Al foi menor do que o TiO_2 , puro em ambientes de CO e O_2 . Os sensores a gás do TiO_2 , dopados com Al, foram mais seletivos e sensíveis ao CO e O_2 operando a uma temperatura de $600^\circ C$ do que o TiO_2 , puro.

Com base nos trabalhos citados sobre os combustíveis, verificou-se que estes apresentam características físico-químicas bastante diferenciadas uns dos outros, e essas características influenciaram no comportamento da reação de combustão e

conseqüentemente nas características finais dos pós produzidos, tais como: cor da chama, temperatura da chama, tempo de combustão e quantidade de gases gerados. Como também quantidade de carbono e hidrogênio, massa molecular, ponto de fusão e ebulição, que pode ser verificado na Tabela 2.

Tabela 4 – Características dos combustíveis: massa molecular, número de nitrogênio, número de carbono, número de hidrogênio e ponto de fusão.

Combustíveis	Massa molecular (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	Nº de carbono (C)	Nº de nitrogênio (N)	Nº de hidrogênio (H)
Ácido cítrico monohidratado	210	100	6	0	10
Anilina	93	-6,3	6	1	7
Carbohidrazina	90	153	1	4	6
Glicina	75	233	2	1	5
Dihidrazina oxálica	118	240	2	4	6
Uréia	60	133	1	2	4

2.3 Materiais Porosos

Materiais porosos podem ser definidos como sendo substâncias que permitem a separação de moléculas a partir de suas dimensões e de seu formato. Um dos exemplos mais comuns de materiais porosos são as peneiras moleculares por serem capazes de selecionar as moléculas pelo tamanho das mesmas. Dentre as peneiras moleculares, os materiais mais estudados são sem dúvida, os chamados zeólitos. Esses são sólidos microporosos, cristalinos, compostos principalmente por uma rede tridimensional de tetraedros de silício e/ou alumínio que apresentam vértices compartilhados. No estudo de materiais porosos é importante classificar os poros quanto ao tamanho e tipo. Num mesmo sólido podem existir poros com grande variedade de formas e tamanhos. Na Tabela 3 estão relacionados os tipos de poros existentes e seus respectivos diâmetros, de acordo com a classificação da IUPAC, (VIANA, 2008).

Tabela 5- Classificação dos poros segundo a classificação da IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*).

Tipo de poro	Diâmetro
Macroporo	Maior que 500 Å (50 nm)
Mesoporo	Entre 20 e 500 Å (2 até 50 nm)
Microporo	Entre 6 e 20 Å (2 nm)
Ultramicroporos	Menor que 0,06 Å nm (0,6nm)

Fonte: Viana, 2008.

A Figura 9 apresenta os diferentes tipos de poros (modelos teóricos) existentes nos materiais porosos. Eles se diferenciam pelo formato e pode diminuir suas dimensões à medida que se aprofundam ou aumentam, formando poros tipo pescoço de garrafa, cilíndricos ou no formato de fendas.

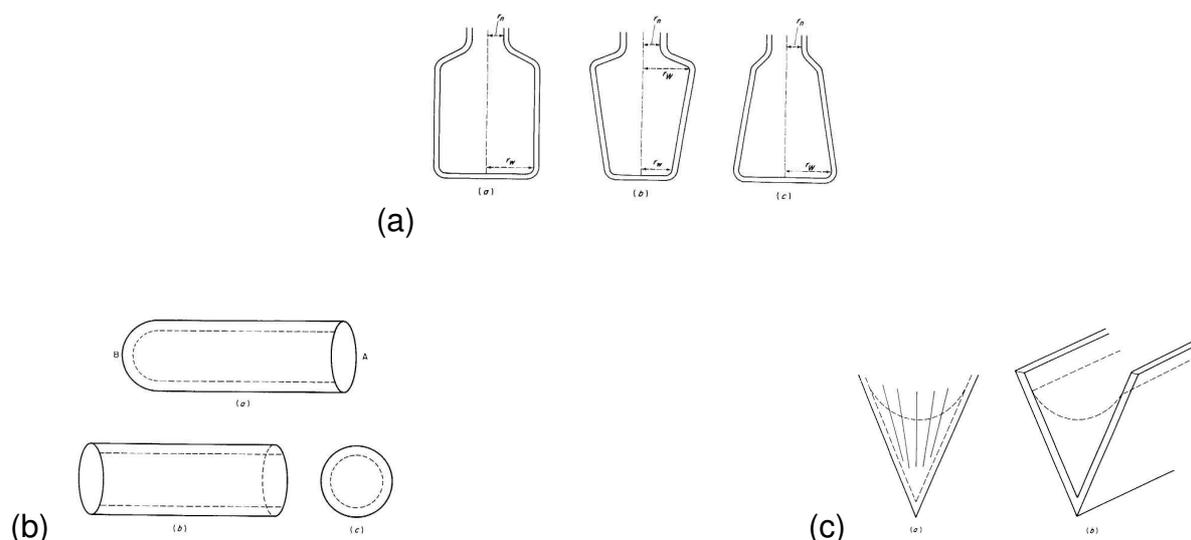


Figura 10 - Tipos de poros (a) algumas variações de aberturas em poros tipo gargalo de garrafa (b) poros em forma cilíndrica e (c) poros tipo fenda vistos em planos diferentes.

Fonte: Meyer (1994).

Várias técnicas são utilizadas para caracterizar materiais porosos, as mais importantes são: porosimetria de mercúrio e a técnica desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller (BET) - adsorção gasosa de N_2 . O método Braunauer, Emmet e Teller (BET) é o que determina o volume adsorvido a partir das isotermas de adsorção, como apresentado pela Figura 10.

A adsorção gasosa de N_2 a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos com diâmetros de poros entre 2-50 nm, classificados como

mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados de microporos (FLORY, 1953).

Figueiredo e Ribeiro (1987), após o exame de numerosos resultados experimentais permitiram a classificação das isotermas de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 10, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido (BRAUNAUER et al., 1940; GREGG e SING, 1982). Para obtenção das curvas são construídos gráficos de volume (V) em função da pressão relativa (P/P_0), onde V é o volume do gás adsorvido, P_0 é a pressão de saturação e (P/P_0) representa a pressão relativa.

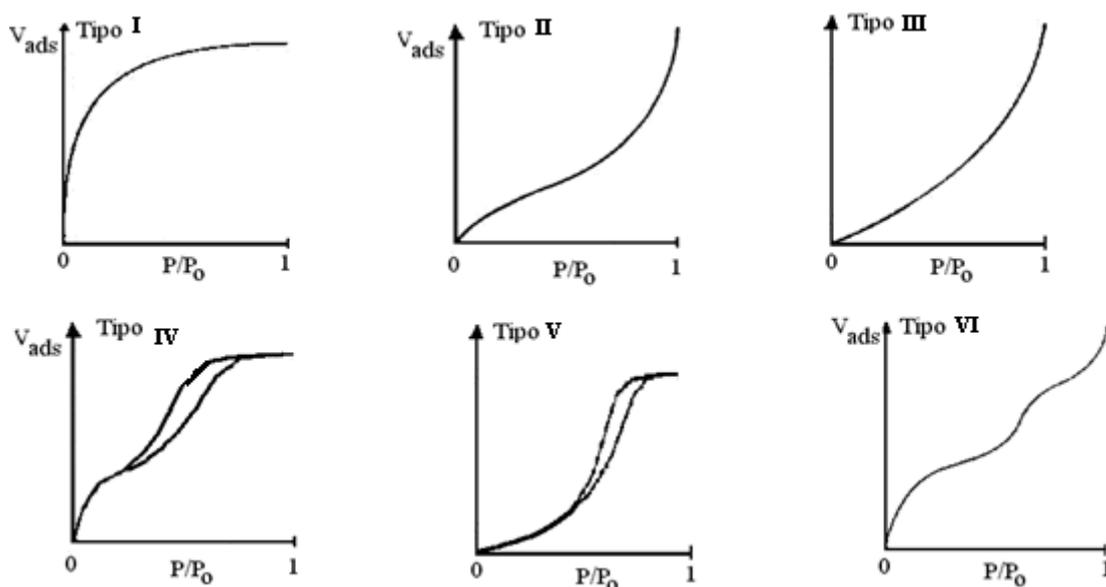


Figura 11 – Isotermas do tipo I ao tipo VI.
Fonte: Figueiredo e Ribeiro (1987).

De acordo com essa classificação os tipos de isotermas representam:

Isoterma tipo I: são características de sólidos microporos com superfícies externas relativamente pequena (por exemplo, carvões ativos e peneiras moleculares). A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $P/P_0 \rightarrow 1$, dependente do volume de microporos. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida.

Nas isotermas de tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporos.

As isotermas do tipo IV e V correspondem respectivamente à isoterma II e III quando o sólido apresenta mesoporos (2 – 50 nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido.

A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorrem em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

A isoterma do tipo III e V são poucos freqüentes.

O fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade, como se indica na Figura 10 para as isotermas de tipo IV e V (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1985).

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Tanto o perfil das isotermas, quanto a da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido (SANTILLI e PULCINELLI, 1993).

Os tipos mais freqüentes de histereses, observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo IUPAC, em quatro tipos (BRAUNAUER et al., 1940; SANTILLI e PULCINELLI, 1993; STORCK et al. 1998; GREGG E SING, 1982) representados pela Figura 11.

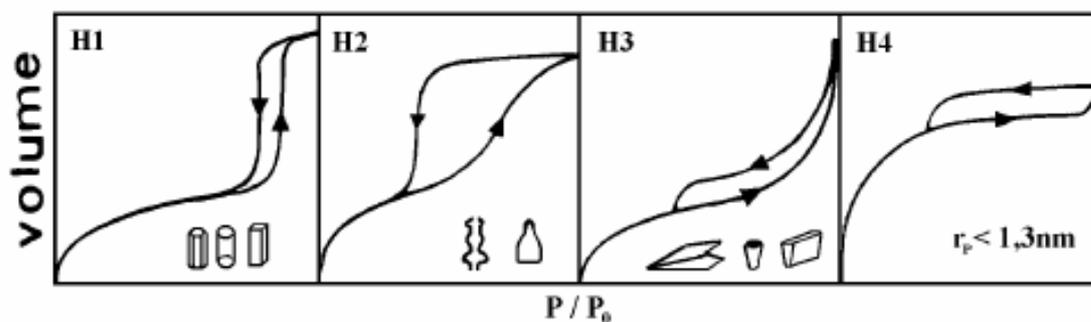


Figura 12 – Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.
Fonte; Rodella (2001).

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida (RODELLA, 2001).

2.4 Membranas cerâmicas assimétricas

As membranas cerâmicas apresentam propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas (BHAVE, 1991). O uso de filtros cerâmicos altamente porosos apresenta grande aplicação nos diversos setores industriais, principalmente em processos para refino e purificação de metais fundidos, filtração de gases quentes, combustão catalítica, recuperação de vapor e no reaproveitamento de energia solar. O material utilizado neste caso deve ser refratário, permeável, resistente ao choque térmico e eficiente quanto à retenção de impurezas (GIBSON et al., 1988; FREITAS et al., 2002; INNOCENTINI, 1997).

O grande avanço tecnológico alcançado na área de cerâmica permitiu obter uma considerável diminuição dos tamanhos dos poros, tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltrações e mais recentemente em nanofiltrações.

Membranas em geral são amplamente empregadas em processos de separações por ultrafiltração em áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, processos biomédicos, têxteis e químicos. Tradicionalmente as membranas poliméricas são utilizadas para essas aplicações, porém seu uso encontra-se limitado para temperaturas inferiores a 250°C e estas sofrem degradação acelerada em pH extremamente ácido ou na presença de solventes orgânicos (SANTOS et al., 1995).

Desta forma, as membranas cerâmicas têm tido destaque nestas aplicações visto que às mesmas apresentam propriedades interessantes, tais como resistência química, refratariedade, entre outras. A desvantagem principal das membranas cerâmicas é a sua fragilidade, a qual pode ser contornada suportando-a em um substrato poroso, (COT, 1991; OLIVEIRA, 1996).

Em geral, a membrana cerâmica é constituída de várias camadas depositadas sobre este suporte. Estas camadas são filmes extremamente finos contendo poros abertos, de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto. O tamanho dos poros varia com as camadas depositadas.

As membranas assimétricas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), 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 assimétrica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo assimétrica composta (HABERT et al., 2006).

O material do qual é feito o elemento filtrante (membrana cerâmica) deve ser física e quimicamente estável nas condições previstas para sua utilização. Este requisito primordial dos filtros nem sempre é fácil de ser atendido. Em algumas aplicações o meio a ser filtrado é extremamente agressivo e as condições em que se dá a filtração são incompatíveis com um grande número de materiais tradicionalmente utilizados. Isto torna difícil a escolha do material adequado para

confeção do filtro. Por outro lado, encontrado o material adequado resta ainda desenvolver com ele um filtro com as características desejadas (DIAS et al., 1995).

A principal função de uma membrana é separar componentes solúveis da solução baseando-se no tamanho, carga, forma e interações moleculares entre soluto e superfície da membrana. Dependendo destas condições, para o caso de separação óleo/água, as membranas utilizadas neste processo são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF). Membranas cerâmicas para processos de nanofiltração são de grande interesse na tecnologia de separação por apresentar alta estabilidade química, térmica e mecânica, comparadas com membranas orgânicas. É possível realizar a filtração com membranas cerâmicas a altas temperaturas (acima de 500 °C) e em valores extremos de pH (pH 1-14) (BENFER et al., 2001).

2.5 Processos de Recobrimento de Membranas Cerâmicas

Dentre os processos utilizados como recobrimento têm-se as seguintes técnicas: “sputtering”, deposição química de vapor (CVD), “plasma spray”, “flame spray”, “dip coating” e “spin coating”. Entre as técnicas de deposição utilizada, àquela por “dip coating” apresenta algumas vantagens como: i) obtenção de depósitos sobre substratos com dimensões e formas variadas; ii) razoável controle de espessura; iii) custo operacional baixo; iv) reprodutibilidade dos filmes obtidos; v) quantidades reduzidas de reagentes e vi) controle da estequiometria, (NIYAMA et al., 2004) em relação às demais e, por isso foi utilizada neste trabalho.

Na técnica de *dip coating* ou deposição por imersão, o substrato é inicialmente imerso na solução e em seguida é retirado à velocidade constante, geralmente a temperatura ambiente. O filme obtido é constituído de camada úmida. A etapa seguinte envolve o aquecimento do sistema (substrato + filme) a fim de secar o filme (aproximadamente 100°C), eliminar os produtos orgânicos e reforçar a aderência do filme ao substrato (aproximadamente 400°C) (HSIEH, 1996; BURGGRAFF, 1996; COT, 1991).

Para obter uma camada homogênea é importante que a solução molhe e recubra completamente o substrato com uma fluidez adequada e que o filme depositado se solidifique uniformemente, por isso o substrato deve estar limpo e sem contaminação (HSIEH, 1996; BURGGRAFF, 1996; COT, 1991).

A técnica de *dip coating* não é limitada à deposição de uma só camada. Uma vez que o filme é seco e densificado, o processo pode ser repetido com a mesma solução para aumentar a espessura do filme, ou em outra solução para depositar um material de composição diferente. O processo *dip coating* permite a deposição simultânea de filmes sobre os dois lados do substrato (HSIEH, 1996; BURGGRAFF, 1996; COT, 1991).

No processo de recobrimento é fundamental o controle da espessura da camada do filme, uma vez que as camadas mais espessas durante o processo de sinterização podem trincar inviabilizando a utilização do substrato recoberto. As imperfeições e trincas são decorrentes das tensões desenvolvidas durante a secagem (HSIEH, 1996). Para minimizar estes problemas, ligantes orgânicos são adicionados à suspensão coloidal. Esses aditivos promovem a formação de pontes orgânicas entre as partículas coloidais, diminuindo assim a quantidade de trincas (SANTOS et. al., 1996). Por exemplo, a adição de álcool polivinílico (PVA) ou hidroxietilcelulose (HEC) minimiza a formação de trincas durante a secagem de membranas suportadas a base de zircônia e alumina.

2.6 Propriedades das membranas cerâmicas

As membranas cerâmicas geralmente apresentam boa inércia química, resistência à abrasão elevada e considerável refratariedade. Com essas combinações de propriedades, as cerâmicas têm sido cada vez mais utilizadas para confecções de vários tipos de membranas filtrantes. É importante que se conheçam alguns aspectos em relação ao desempenho do filtro, tais como: sua eficiência, (capacidade de separar o que deve ser separado) e a sua produtividade (volume filtrado por unidade de tempo) (COT, 1991).

As membranas cerâmicas podem ser usadas em temperaturas altas, acima de 500°C. A estabilidade térmica e química significa que tais membranas podem ser esterilizadas por reagentes químicos sem prejuízo. Isto é de grande importância em aplicações alimentícias, biotecnológicas e farmacêuticas onde há sérios problemas em encontrar membranas orgânicas que possam resistir a repetitivas e rotineiras esterilizações, usualmente por tratamento com cloro (SANTOS et.al., 1996).

No caso de membranas porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição de tamanhos irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através de seus poros (HABERT et al., 2006).

Os processos de separação com membranas têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por esse motivo, essas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação, as membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais.

O conhecimento da estrutura da membrana e a sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura adequada para uma determinada separação. Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana é necessária à caracterização, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina (HABERT et al., 2006).

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade como, na indústria química, na área médica, passando pela biotecnologia, nas indústrias alimentícias e farmacêuticas e no tratamento de águas industriais e municipais (HABERT et al., 2006).

3. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida em três etapas: A etapa I se refere a preparação e caracterização dos pós; a etapa II, consiste na preparação dos suportes e das membranas; e a etapa III é referente a caracterização das membranas cerâmicas.

3.1 Materiais

O reagente precursor utilizado para obtenção do TiO_2 por reação de combustão foi o isopropóxido de titânio $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$. O ácido cítrico monohidratado $[C_6H_8O_7 \cdot H_2O]$, anilina $[C_6H_7N]$, carbohidrazina $[CH_6N_4O]$, dihidrazina oxálica $[C_2H_6N_4O_2]$, glicina $[C_2H_5NO_2]$ e uréia $[CO(NH_2)_2]$, foram os combustíveis utilizados.

Tabela 6 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós de TiO_2 .

Combustível	Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido Cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210,14	99,5	Nuclear
Anilina	C_6H_7N	93,13	99,5	Aldrich
Carbohidrazina	CH_6N_4O	90,09	98	Aldrich
Dihidrazina Oxálica	$C_2H_6N_4O_2$	118,10	98	Aldrich
Glicina	$C_2H_5NO_2$	75,06	98	Aldrich
Uréia	$CO(NH_2)_2$	60,07	99,98	Vetec
Isopropóxido de titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	284,26	97	Aldrich

Os combustíveis utilizados nesse trabalho foram escolhidos com base em trabalhos reportados na literatura para síntese por reação de combustão de outros óxidos (KINGSLEY e PEDERSON, 1993) e também na utilização de combustíveis que não são comuns seu uso em reação de combustão, visando como estes combustíveis podem afetar as características estruturais e morfológicas do TiO_2 .

3.2 Métodos

3.2.1 Etapa I - Preparação e caracterização dos pós

Nesta etapa os pós foram preparados pelo método de síntese por reação de combustão convencional com diferentes combustíveis, visando avaliar a influência dos mesmos, na estrutura e morfologia dos pós de TiO₂. A Tabela 5 apresenta os códigos, quantidade em mol e em gramas de cada combustível utilizado na reação de combustão para preparação das composições de TiO₂.

Tabela 7 - Quantidade em mol e grama de cada combustível utilizado na reação de combustão para preparação das composições de TiO₂.

Códigos	Combustível	Concentração dos combustíveis (mol)	Concentração total dos combustíveis (g)	Concentração dos combustíveis/40 (g)
Eac	Ácido cítrico monohidratado	4,0	840,56	21,01
Ean	Anilina	2,32	216,06	5,40
Ecb	Carbohidrazina	9,0	810,81	20,27
Eox	Dihidrazina Oxálica	7,2	850,25	21,25
Eg	Glicina	8,0	600,56	15,01
Eu	Uréia	12,0	720,72	18,02

3.2.2 Preparação dos pós

Os pós foram obtidos pelo processo de síntese por reação de combustão via fase líquida. Todas as reações de combustão foram realizadas em um cadinho de sílica vítrea como recipiente, com 200 ml de capacidade. Como fonte de aquecimento externo para todas as reações foi utilizada um forno tipo mufla EDG3000 na temperatura fixa de 700°C, por ser favorável para a formação da fase rutilo em todos os combustíveis, quando foram avaliadas várias temperaturas no início desse trabalho, que se encontra no Anexo I.

A proporção de cada combustível na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos (oxidante e redutor) de modo a favorecer a relação: precursor oxidante/combustível redutor = 1, ou seja, na estequiometria (JAIN et al., 1981). O

fluxograma para a obtenção dos pós de TiO_2 por reação de combustão pode ser visto na Figura 12.

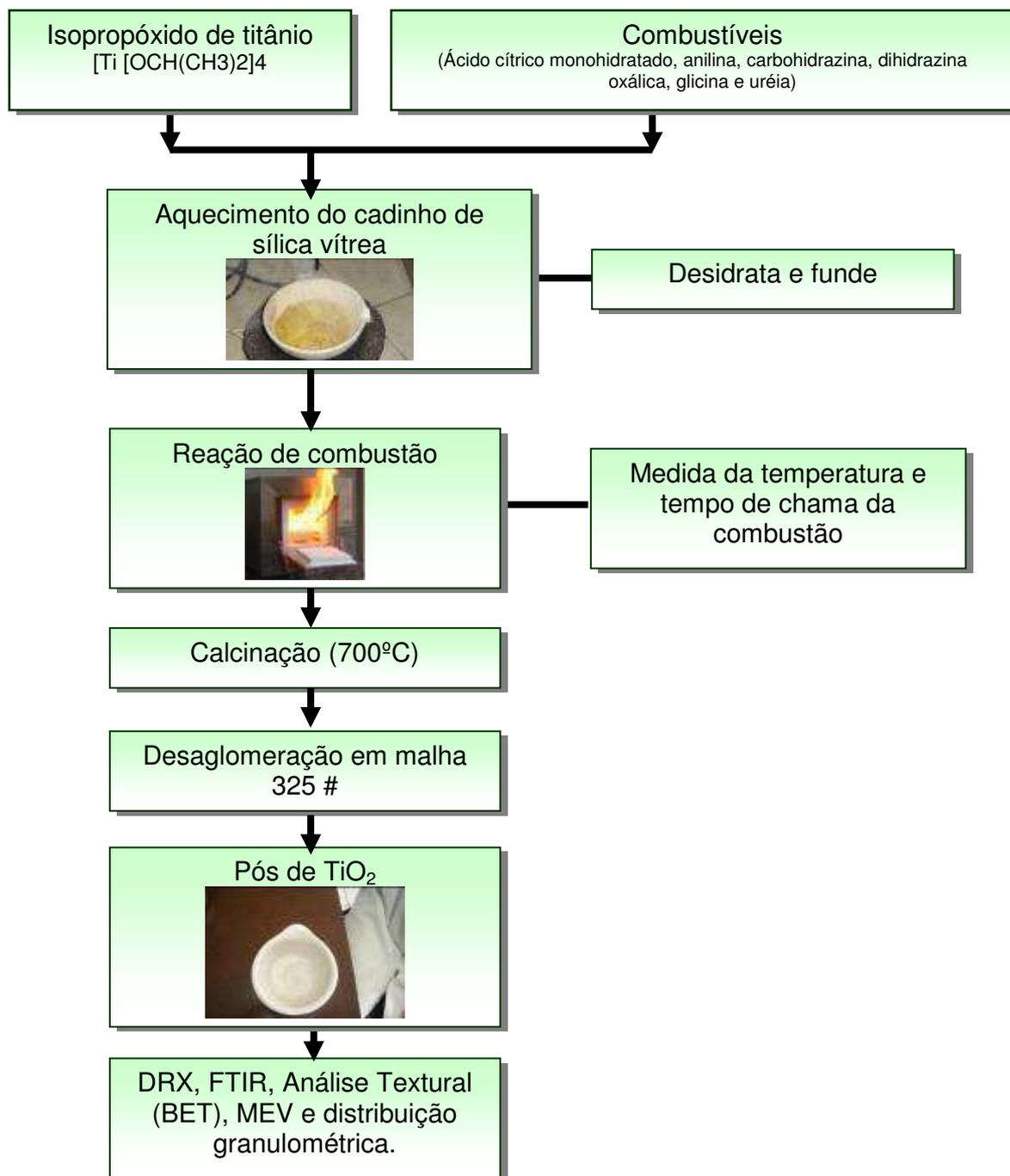


Figura 13 – Fluxograma para a obtenção do TiO_2 por reação de combustão.

Para cada composição, de acordo com o tipo de combustível utilizado a estequiometria foi calculada por meio das valências dos componentes e os

coeficientes numéricos foram encontrados pelo balanço estequiométrico. A quantidade de combustíveis empregada em cada composição estequiométrica foi determinada com base na quantidade (em mol) do elemento metálico e na valência do isopropóxido de titânio e dos combustíveis utilizados.

A valência total dos reagentes utilizada foi:

- Ácido cítrico monohidratado $[C_6H_8O_7.H_2O] = +18$
- Anilina $[C_6H_7N] = +31$
- Carbohidrazina $[CH_6N_4O]$, = +8
- Dihidrazina oxálico $[C_2H_6N_4O_2] = +10$
- Glicina $[C_2H_5NO_2] = +9$
- Uréia $[CO (NH_2)_2] = +6$
- Isopropóxido de titânio $Ti[OCH(CH_3)_2]_4 = +72$

Para determinação das quantidades de reagentes empregados nas sínteses, foi utilizada a equação proposta por Jain et al. (1981). Considerando uma concentração de óxido de titânio de 1 mol, e tomando como exemplo, o combustível ácido cítrico monohidratado, de acordo com a Eq. (5) proposta por Jain et al. (1981), temos:

$(1,0 \text{ mol de titânio} \times \text{valência total do isopropóxido de titânio}) + (-n \text{ mols de ácido cítrico monohidratado} \times \text{valência total da ácido cítrico}) =$

$$[1,0 \times (-72)] + (n18) = 0 \Rightarrow 72 = n18 \Rightarrow n = 72/18$$

$n = 4$ moles de ácido cítrico monohidratado

Para determinar a quantidade estequiométrica (em grama) do ácido cítrico, e do isopropóxido de titânio multiplica-se a quantidade (em mol), dos mesmos, pelo seu peso molecular.

- Acido cítrico monohidratado: $4 \text{ moles} \times 210,14 \text{ g/mol} = 840,5672\text{g}$
- Isopropóxido de titânio: $1,0 \text{ mol} \times 284,26 \text{ g/mol} = 284,26\text{g}$

Após o cálculo da concentração em mol e em grama de cada combustível, foi necessário dividir cada concentração pelo valor numérico 40, para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido à capacidade do

cadinho de sílica vítrea ser de 200 ml. A concentração em gramas do isopropóxido de titânio foi de 7,1065g, após divisão por o valor numérico 40, utilizado também para economia de reagente químico.

Os combustíveis separadamente foram pesados e colocados em cadinho de sílica vítrea, os quais foram submetidos ao aquecimento direto em uma resistência espiral até entrar em ebulição. Em seguida foi adicionado o isopropóxido de titânio ao combustível líquido em estudo, onde ocorre uma grande liberação de gases voláteis (produtos da decomposição dos reagentes).

No momento que se observou a diminuição dos gases, a mistura foi transferida para uma mufla pré-aquecida a 700°C (Modelo: EDG3000) até o início da ignição ocorrer. A temperatura da mufla foi definida com base em estudos preliminares que se encontra detalhado no Anexo I. Após a ignição foi realizada a medição da temperatura máxima da chama de combustão com um pirômetro infravermelho (Raytec Modelo-Raynger 3i), todas as temperaturas foram medidas com uma inclinação de 45°, de forma que incidisse no centro do cadinho e o tempo de chama com o cronômetro digital (modelo Technos).

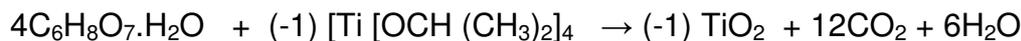
Os recursos de filmagem e fotografia digital (máquina modelo Sony DSC-S600) foram utilizado como forma de capturar as imagens da chama da combustão observada para as diferentes tipos de combustíveis utilizados e poder a partir da cor e a intensidade da chama observada ter um indicativo do calor gerado durante a combustão.

Concluída a obtenção dos pós com cada combustível, estes foram desaglomerados em almofariz e peneirados em malha ABNT nº 325 (44 µm) para posterior caracterização estrutural e morfológica.

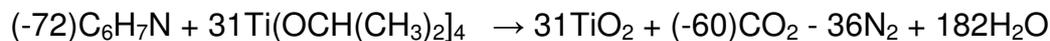
3.2.3 Reações químicas

As reações químicas que provavelmente ocorrem na reação de combustão com os combustíveis avaliados e o isopropóxido de titânio para obtenção dos pós de TiO₂, foram obtidas por balanceamento (WEBQC, 2009) e estão apresentadas a seguir:

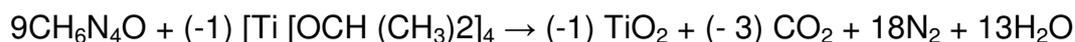
- Para o **ácido cítrico monohidratado**:



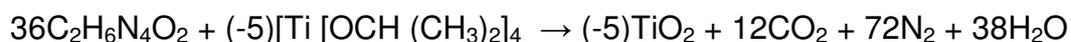
- Para **anilina**:



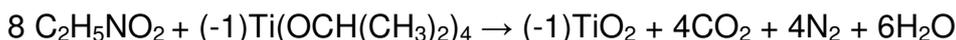
- Para **carbohidrazina**:



- Para **dihidrazina oxálica**:



- Para **glicina**:



- Para **uréia**:



Todas as reações obtiveram o produto desejado, TiO_2 , e como subproduto o CO_2 , N_2 e H_2O , exceto o ácido cítrico monohidratado que não obteve o N_2 , por não conter nitrogênio em sua composição. A produção de gases foi mais intensa com o combustível, anilina, e também obteve maior temperatura, por ser um nitro-composto aromático. O comportamento de cada combustível varia de acordo com o seu poder calorífico.

De acordo com o químico Ademar Ushima (1998), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, a ligação entre o carbono e o hidrogênio, têm um poder calorífico maior e produzem uma chama mais quente do que a da ligação de carbono com oxigênio. Também é possível elevar a temperatura de uma chama sem mudar o material em combustão: basta aumentar a concentração de oxigênio no ar.

3.3 Caracterização dos pós

Os pós de TiO_2 preparados por reação de combustão foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X (medida do tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetro de rede), espectroscopia de infravermelho e morfologicamente por análise de área superficial específica por meio do método de adsorção de nitrogênio (BET), distribuição de tamanho de aglomerados por análise granulométrica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.1 Caracterização Estrutural

3.3.1.1 Difração de Raios X

Os dados de difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro marca SHIMADZU modelo 6000, com radiação monocromática de cobre. Para identificação das fases foram utilizadas as fichas padrões cristalográficas (JCPDF) do banco de dados fornecido pelo programa da SHIMADZU. Os tamanhos de cristalito foram calculados a partir do alargamento dos picos de reflexão basal (d_{110}), (d_{101}), (d_{111}), (d_{211}), (d_{220}), (d_{002}), (d_{301}) e (d_{112}) para a fase rutilo e reflexões basais (d_{101}) e (d_{200}) para a fase anatásio usando a equação de Scherrer (KLUNG e ALEXANDER, 1962).

Os parâmetros de rede foram obtidos por meio da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER et al., 1993). A cristalinidade dos pós obtidos por reação de combustão foi determinada por meio da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, usando-se o software Crystallinity fornecido pelo fabricante do difratômetro.

3.3.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de FTIR das amostras foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro AVATAR 360 - NICOLET, entre 4000 e 400cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} e 20 varreduras do Laboratório de Engenharia de Materiais da

Universidade Federal de Campina Grande-PB. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio inverso. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para atestar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre uma molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula.

3.3.2 Caracterização Morfológica

3.3.2.1 Área superficial

As determinações da área superficial completa e as isotermas de adsorção/dessorção foram feitas por meio da adsorção de gases, utilizando um porosímetro modelo ASAP 2000, marca Micromeritics Modelo CCEN. Para a análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller (BET). A partir desta técnica também foi determinado o tamanho médio da partícula por meio da equação (6) a seguir:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{D_t \times S_{\text{BET}}} \quad (\text{REED, 1995}) \quad (6)$$

onde,

D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm);

D_t = densidade teórica (g/cm^3);

S_{BET} = área superficial (m^2/g).

A densidade teórica utilizada foi $4,26 \text{ g}/\text{cm}^3$ obtida a partir da literatura (REED, 1995).

Os resultados das análises foram apresentados na forma gráfica ou tabelas de valores do tipo de BET com área superficial específica (m^2/g) bem como a curva de distribuição dos tamanhos de poros. Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a

área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros (GREGG e SING, 1982)

3.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados das partículas avaliando o aspecto e formas dos pós de TiO_2 , utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.2.3 Distribuição Granulométrica

Para a realização deste tipo de caracterização, os pós obtidos foram desaglomerados, peneirados por meio de malha ABNT nº 325, dispersos em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, em uma fase líquida usando a equação de Stokes. Foi utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD. Realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.4 Etapa II – Preparação dos suportes e das membranas

Esta etapa corresponde a preparação dos suportes em forma de discos para se obter uma melhor avaliação visual das membranas e a preparação dos suportes em forma de tubos, para preparação das membranas.

3.4.1 Preparação dos suportes em forma de discos

3.4.1.1 Materiais

- 95% Alumina calcinada APC moída - proveniente da ALCOA, com 99,7% de pureza.

- 5% Caulim fornecido pela CAULISA
- 1,5% Silicato de sódio fornecido pela VETEC
- 1% Álcool polivinílico (PVA) fornecido pela VETEC

3.4.1.2 Método

Inicialmente o pó de alumina calcinada, foi passado em malha ABNT nº 325 (0,045 mm) e retido na malha ABNT nº 400 (0,037 mm) em peneira vibratória. Em seguida misturou-se a alumina e o caulim, na proporção de 95% em peso de alumina para 5% em peso de caulim. A esta mistura adicionou-se o PVA e o silicato de sódio, nas proporções em peso de 1% e 1,5% respectivamente. Foi adicionada água na proporção de 30% em peso em relação à massa seca. A mistura foi agitada por duas horas e posteriormente seca a 100°C, passada em malha 200 (abertura 75 µm) e, então, prensada, na forma de discos e sinterizados a 300, 600 e 1200°C.

Para compactação dos suportes, na forma de discos utilizou-se aproximadamente 4g de pó (mistura de alumina + silicato de sódio + caulim + PVA). Os pós foram conformados na forma de discos com diâmetro de 25 mm e espessura em torno de 4 mm usando um molde de aço tratado termicamente. A compactação foi realizada em uma prensa uniaxial com 50 MPa. O valor de pressão utilizado foi obtido com base em estudos preliminares que se encontra no Anexo I.

3.4.2 *Preparação dos suportes em forma de tubos*

A preparação dos suportes em forma de tubos foi obtida por extrusão a partir de uma massa composta por alumina e aditivos previamente preparados de acordo com a metodologia proposta por Freitas e Costa (2007), com apresentado a seguir.

3.4.2.1 Materials

Para confecção dos substratos microporosos foram utilizados os seguintes materiais com a seguinte composição:

- 70,94% - Alumina Calcinada S4G moída, com $D_{\text{mediano}} = 5 \mu\text{m}$, proveniente da Alcoa.

- 3,55% - Amido fornecedor VETEC
- 7,09% - Bentonita chocolate proveniente da cidade de Boa Vista-PB
- 2,81% - Óleo diesel automotivo, adquirido em postos de combustíveis, na cidade de Campina Grande, PB
- 15,61% - Água.

3.4.2.2 Método

A preparação dos suportes porosos em forma de tubo por extrusão foi feita de acordo com fluxograma apresentado pela Figura 13.

A seguir estão discriminadas as etapas de preparação dos substratos em forma de tubos.

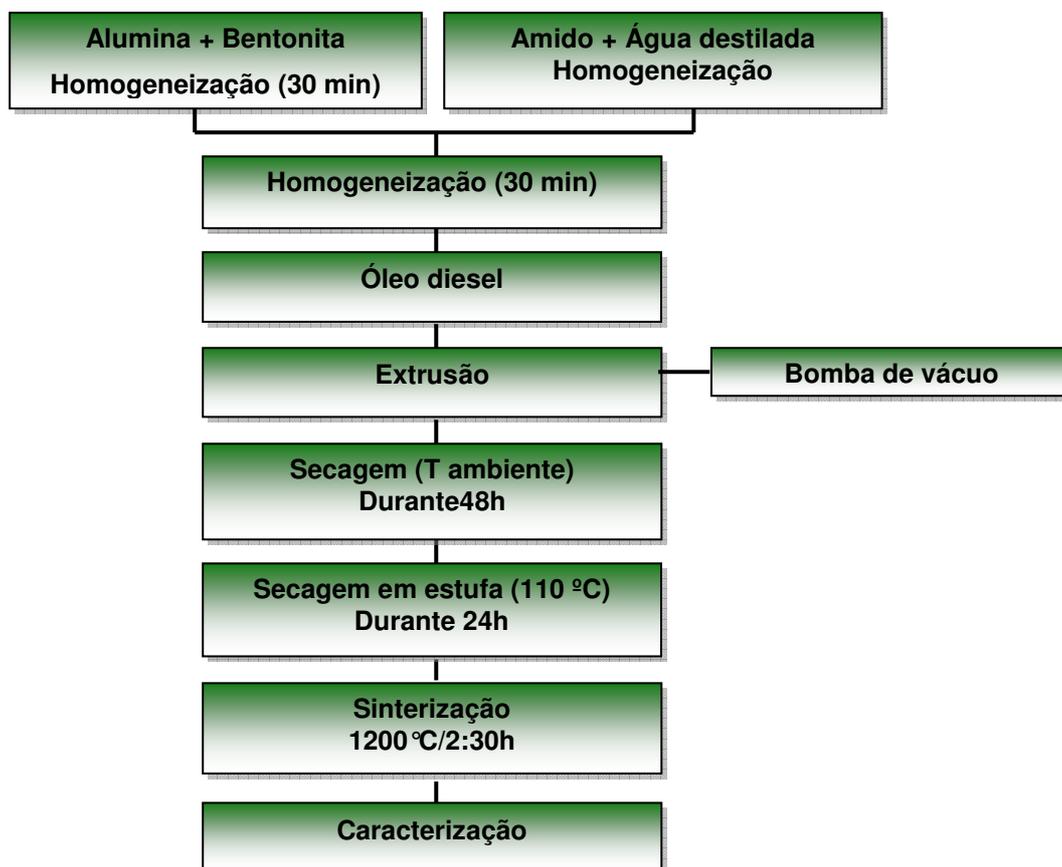


Figura 14 - Fluxograma da preparação dos substratos em forma de tubos obtidos por extrusão (Freitas e Costa (2007)).

Homogeneização: foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: misturou-se a alumina e bentonita chocolate durante trinta minutos num misturador da marca

METVISA, separadamente do amido com água. Posteriormente, as duas composições foram misturadas e homogeneizadas por mais trinta minutos. Ao final adicionou-se o lubrificante (*óleo diesel*) e misturou-se por mais trinta minutos para completa homogeneização.

Extrusão: com uma bomba de vácuo conectada ao sistema com o objetivo de retirar o ar existente na massa, o qual provocaria defeitos no produto final.

Secagem: os suportes tubulares foram primeiramente submetidos à secagem natural. Após 48h, foram submetidos à secagem em estufa com temperatura controlada em 110°C onde ficaram durante 24 h.

Corte: Após a secagem, as peças cerâmicas tubulares foram cortadas com comprimento aproximado de 100 mm, como apresentado na Figura 14.



Figura 15 - Suportes tubulares de alumina para deposição do TiO_2 .

Sinterização: foi realizada segundo a programação apresentada na Tabela 6, em forno elétrico laboratorial modelo LF0914, dos Fornos Jung Ltda, com programador N1100.

Tabela 8 – Dados de aquecimento para sinterização dos suportes tubulares cerâmicos.

Temperatura	Taxa de aquecimento (°C/min)	Patamar (min)
T _{amb.} a 150°C	2	30
150°C a 300°C	2	60
300°C a 1200°C	5	60

Fonte: Freitas e Costa (2007).

3.4.3 Preparação das barbotinas e das membranas cerâmicas assimétricas

As membranas cerâmicas assimétricas a base de TiO₂ foram depositadas em suportes de Al₂O₃ (tubos) obtidos por extrusão conforme apresentado no item 3.4.2.2. Para deposição das camadas de TiO₂ pelo método de *dip coating* foi preparado barbotinas com os os pós obtidos por reação de combustão com os combustíveis.

3.4.3.1 Preparação das barbotinas

As barbotinas (suspensão aquosa de pós cerâmicos) a base de TiO₂, foram preparadas de acordo com a metodologia proposta por Burgraff (1996), descrita a seguir:

3.4.3.1.1 Materiais:

- 50 mL de água;
- 8% de sólidos (Eac, Ean, Ecb, Eg, Eox e Eu);
- 10% de ligante (álcool polivinílico-PVA); e
- 0,1% de defloculante (poli-acrilato de amônio – DREW).

3.4.3.1.2 Método:

Para 50 mL de água, usou-se 4 g de TiO₂, 5,4 g de PVAL (álcool polivinílico) e 0,054 g de poli-acrilato de amônio. Inicialmente adicionou-se o PVAL na água sob

agitação constante por 15 minutos a temperatura de 80 °C. Posteriormente, foi adicionado o pó de TiO₂, seguido pelo DREW, sob constante agitação e mantendo-se por mais 15 minutos a temperatura ambiente e em seguida feita a deposição por dip-coating.

3.4.4 Preparação das membranas cerâmicas assimétricas

As membranas foram obtidas por meio da deposição da camada de TiO₂ na parte interna do tubo cerâmico, pelo método *dip coating*. A barbotina a base de TiO₂ foi colocada dentro do suporte, com agitação em movimentos de 180° durante 1 min, durante dez vezes, em seguida os tubos foram suspensos por uma garra até que fosse escorrida todo o excesso da borbotina. Após a etapa de deposição, a membrana foi seca em estufa 100°C/24h, e sintetizada a 1200°C/2:30h. As membranas resultantes passaram a ter a denominação diferente dos pós sintetizados com os diferentes combustíveis (MEac, MEan, MEcb, MEg, MEox e Meu) e foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de separação em escala de laboratório.

3.5 Etapa III – Caracterização das membranas cerâmicas assimétricas

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como caracterização morfológica das membranas assimétricas, procurando analisar a presença de defeitos superficiais, espessura das camadas bem como tamanho de poros. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, Jeol LV 5600, operando-se em 15 kV.

3.5.2 Teste de bancada para medidas de fluxo com água dessalinizada

As membranas obtidas foram analisadas em escala de laboratório para avaliar o fluxo e sua permeabilidade. Foram realizados testes iniciais com água dessalinizada. Este ensaio foi feito por meio de fluxo com escoamento tangencial.

A metodologia utilizada para este ensaio foi a mesma utilizada por Silva (2009): para cada composição. Foram realizadas análises inicialmente com seis membranas cerâmicas assimétricas com filme depositado na parte interna dos tubos com as barbotinas de Eac, Ean, Ecb, Eg, Eox e Eu, nas pressões de $P_0 = 0,05 \text{ kgf/cm}^2$, $P_1 = 1 \text{ kgf/cm}^2$ e $P_2 = 2 \text{ kgf/cm}^2$. Usando-se o tempo total de teste de 60 minutos para cada membrana, foi observado o comportamento do fluxo para as seis membranas. Em cada amostra de membrana foi realizado a variação das três pressões.

O sistema utilizado para medição do fluxo consistiu de uma bancada contendo os seguintes componentes:

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

A Figura 15 ilustra o sistema de fluxo com escoamento tangencial utilizado para medir a quantidade de água permeada pela membrana cerâmica.

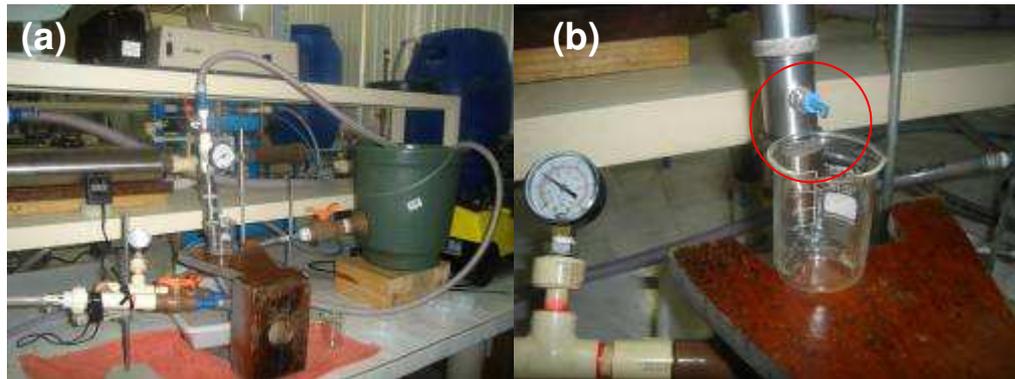


Figura 16 - (a) Sistema de fluxo com escoamento tangencial e (b) saída do fluente da membrana

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

Para determinação do fluxo permeado em função do tempo foi considerada a área interna da membrana, com o desconto da parte impermeabilizada. O cálculo da área útil das membranas (A) foi feito conforme equação 7:

$$A = \pi \times d \times l \quad (7)$$

Onde:

d – diâmetro interno da membrana (m).

l – comprimento útil da membrana: $l = 50 \text{ mm}$ (0,05 m)

Para o cálculo do fluxo permeado através das membranas (J_0) foi utilizada a equação 8:

$$J_0 = \frac{m_{\text{água}}}{t_c \times A} \quad (8)$$

Onde:

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

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

A – área útil da membrana.

3.5.3 Avaliação das membranas cerâmicas no pré-tratamento de água

3.5.3.1 Produção da água contaminada (efluente sintético)

Para analisar o desempenho das membranas cerâmicas assimétricas, MEac, MEan, MEcb, MEG, MEox e MEu, foi produzida uma água com materiais sólidos em suspensão, para simular uma água contaminada. Essa água foi produzida adicionando-se 0,1g de argila bentonítica Chocolate para cada litro de água, obtendo-se uma água com turbidez de aproximadamente 30 NTU.

3.5.3.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica das partículas em suspensão na água contaminada, antes e depois do tratamento com o suporte, foi realizada por meio do sistema analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro), marca Cilas, modelo 1064 LD.

3.5.3.3 Fluxo das membranas utilizando a água contaminada de argila

Este ensaio foi feito por meio de fluxo tangencial utilizando à mesma metodologia feita para água dessalinizada, conforme descrito no item 3.4.2

3.5.3.4 Fluxo relativo dos suportes

O fluxo relativo das membranas foi determinado comparando-se o fluxo dos suportes em água destilada e na água contaminada, conforme equação 9:

$$J_R = \frac{J}{J_0} \quad (9)$$

Onde:

J_R - o fluxo relativo;

J - fluxo utilizando a água contaminada permeada pelas membranas ($m^3/m^2.dia.bar$); J_0 - fluxo utilizando água destilada permeada pelas membranas ($m^3/m^2.dia.bar$).

3.5.3.5 Rendimento dos suportes

O rendimento das membranas foi determinado em função dos valores obtidos de turbidez da água contaminada antes e depois da passagem pelos suportes. O equipamento utilizado para medir a turbidez foi o turbidímetro da marca Hanna Instruments. Para o cálculo do rendimento foi utilizada a equação 10:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \times 100 \quad (10)$$

Onde:

R - rendimento da membrana (%);

T - turbidez da água permeada pelo suporte;

T_0 - turbidez da água contaminada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa I – Preparação e caracterização dos pós

4.1.1 *Cor, característica da chama, temperatura e tempo da chama de combustão*

As características da síntese com relação à cor, tempo, temperatura da chama de combustão e intensidade foram observados experimentalmente no decorrer das reações, pois são parâmetros importantes que influenciam diretamente nas características finais estruturais e morfológicas.

A Tabela 7 apresenta as características da síntese por reação de combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão.

Tabela 9 - Cor, tempo e temperatura da chama de combustão.

Combustíveis	Cor e característica da chama	Tempo de chama (segundos)	Temperatura da chama (°C)
Ácido cítrico monohidratado (C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O)	Amarelo intenso e vermelho na extremidade	172	798
Anilina (C ₆ H ₇ N)	Amarelo intenso muito forte na extremidade e vermelho no centro	54	900
Carbohidrazina (CH ₆ N ₄ O)	Vermelho, com chama espalhada	65	699
Dihidrazina oxálica (C ₂ H ₆ N ₄ O ₂)	Laranja no centro, amarelo nas extremidades	175	852
Glicina (C ₂ H ₅ NO ₂)	Amarelo no centro e extremidade pouco vermelha	255	881
Uréia CH ₄ N ₂ O	Chama fraca, vermelho no centro e amarelo nas extremidades	120	850

Em todas as reações de combustão, após o término da chama, os pós permaneceram na mufla por 15min/700°C, exceto o pó obtido com Eg que necessitou de 1h/700°C, para total calcinação e consumo do carbono.

Observa-se a Tabela 8 que as amostras dos pós de Ean e Eg apresentaram maiores temperaturas (900 e 881°C), comparadas com as demais, isto foi comprovado pela intensidade da chama e coloração. Enquanto que as amostras restantes apresentaram temperaturas em média de 800°C, com exceção da Ecb que apresentou menor temperatura de combustão (699°C).

Durante a reação foi utilizado os recursos de filmagem e fotografia digital como forma de capturar as imagens da chama da combustão observada com os diferentes combustíveis para comparação das cores das chamas obtidas. Segundo Vanim (1999), a cor da chama depende basicamente do elemento químico em maior abundância do material que está sendo queimado, assim como a temperatura depende da constituição química e da quantidade de material que está sendo queimado, mas não tem relação com a cor.

Foi comprovado experimentalmente pelo cientista Robert Krampt (2010), que a cor da chama também depende da quantidade de carbono e oxigênio encontrado no meio, pois quando ocorre combustão completa a coloração da chama é azulada, ou seja, existe oxigênio suficiente para que ocorra a combustão completa, e quando a cor da chama é amarelada, não existe oxigênio suficiente para haver a combustão completa.

A Figura 16 apresenta as imagens das cores da chama das reações de combustão com os combustíveis: Eac, Ean, Ecb, Eox, Eg e Eu observadas durante os experimentos. Observando a intensidade das chamas, percebe-se que a chama mais intensa e amarela, é da Ean, em seguida da Eox e Eg, todas apresentaram coloração amarela. Eac apresentou chama amarela com as extremidades em vermelho, não muito intensa, esta característica é um indicativo de maior temperatura de chama, no entanto isso não ocorreu, pois a diferença na temperatura da chama entre as amostras Eac e Eu foi de apenas 52°C, que é um valor não muito significativo considerando o erro experimental da medida com o pirômetro infravermelho.

Ecb foi o único combustível que formou chama espalhada, com intensidade fraca e de cor vermelha. A amostra Eu apresentou a chama fraca com vermelho no centro e amarelo nas extremidades.

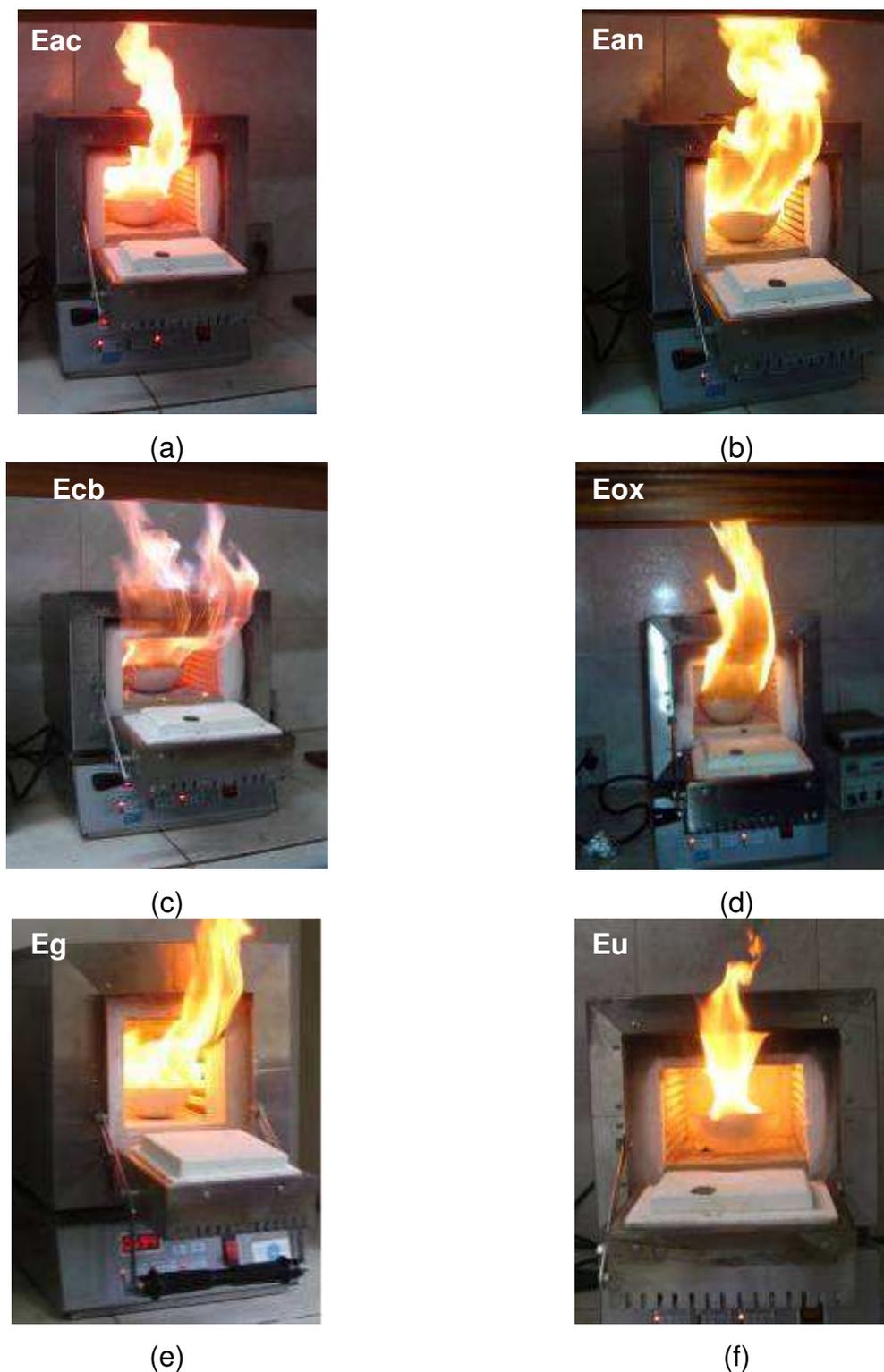


Figura 17 - Imagens das cores da chama durante a reação de combustão capturada digitalmente para os diferentes combustíveis utilizados (a) Eac, (b) Ean, (c) Ecb , (d) Eox, (e) Eg e (f) Eu.

Na Figura 16 verifica-se que a cor da chama, com Ecb como combustível, apresentou a coloração mais vermelha, comparadas com as cores do espectro visível, possui menor energia (calor), o que resultou em menor temperatura da

chama. Enquanto, que os pós Ean, Eox, Eg e Eu apresentaram coloração laranja, tendendo para o amarelo intenso, o que também comparando com as cores do espectro visível, possuem maior energia (calor) e conseqüentemente resultou em uma chama mais quente.

A Figura 17 apresenta as temperaturas máximas de chama de combustão alcançadas durante a síntese de TiO_2 preparados com Eac, Ean, Ecb, Eox, Eg e Eu.

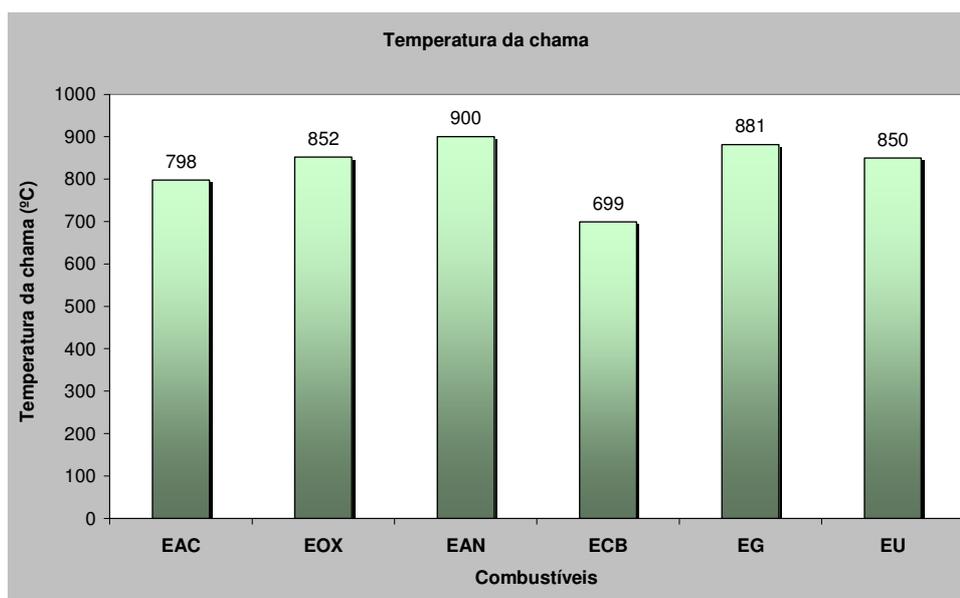


Figura 18 - Representação gráfica da temperatura da chama de combustão durante a síntese de TiO_2 preparados com Eac, Ean, Ecb, Eox, Eg e Eu.

De acordo com a Figura 17, pode-se observar que apenas o pó preparado com a Ecb apresentou menor temperatura (699 °C), comparado com os outros combustíveis que apresentaram temperatura de chama entre 800 e 900°C.

Os combustíveis são substâncias que reagem com oxigênio produzindo, chama, calor e gases. Comparando-se a fórmula química dos combustíveis: anilina (C_6H_7N), glicina ($NH_2CH_2CO_2H$), dihidrazina oxálica ($C_2H_6N_4O_2$), uréia ($CO(NH_2)_2$), ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) e carbohidrazina (CH_6N_4O), verifica-se que os mesmos se diferenciam quanto ao número de carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, duplas ligações, tipo de radical, grupo funcional, entre outras características. Então, comparando as temperaturas geradas durante a síntese, percebe-se que a menor temperatura foi obtida para a síntese com a carbohidrazina (Ecb), e que isso foi possivelmente devido inexistência da ligação (C-H).

Ushima (1998), reportou este comportamento ao estudar que o calor da chama depende do material queimado. O autor verificou que combustíveis com maior número de ligações (C-H), levam a temperaturas maiores de combustão. Por outro lado, a anilina que possui em sua estrutura química seis ligações (C-H), alcançou a maior temperatura de combustão (900°C). A anilina também é um composto aromático e por isso é uma substância estável, enquanto que os outros combustíveis possuem cadeia aberta, a qual apresenta baixa estabilidade.

A Figura 18 apresenta o tempo médio da chama de combustão para cada reação obtida com os diferentes combustíveis.

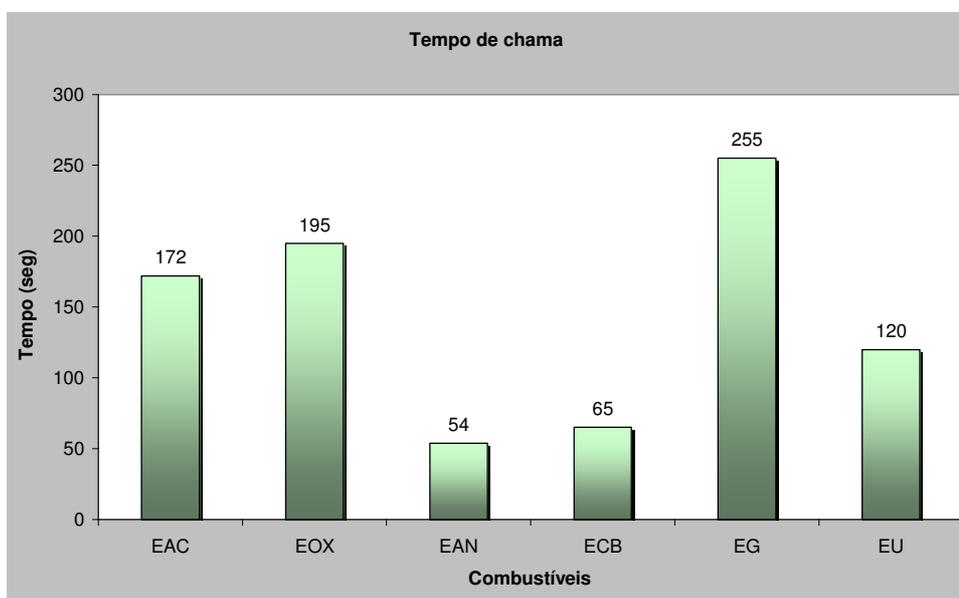


Figura 19 - Representação gráfica do tempo de duração da chama de combustão durante a síntese de TiO_2 preparados com os combustíveis: Eac, Ean, Ecb, Eox, Eg e Eu .

De acordo com a Figura 18, observa-se que o intervalo de tempo total até a temperatura máxima da chama de combustão variou de acordo com o tipo de combustível utilizado, o maior tempo de chama de 255 segundos obtido, foi com o combustível Eg, isso deve ter ocorrido provavelmente pela característica do grupo funcional, necessitando de uma maior quantidade de oxigênio para que ocorresse a combustão completa. Já para a síntese com o combustível Ean, obteve o menor tempo da reação de combustão, 54 segundos, apesar de ter obtido uma chama mais intensa e vigorosa, mas se caracterizando pelo seu grupo funcional, com maiores quantidades de ligações C-H.

4.1.2 Análise Estrutural

4.1.2.1 Difração de raios-X

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios-X para os pós obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis: Eac, Ean, Ecb, Eg, Eox e Eu.

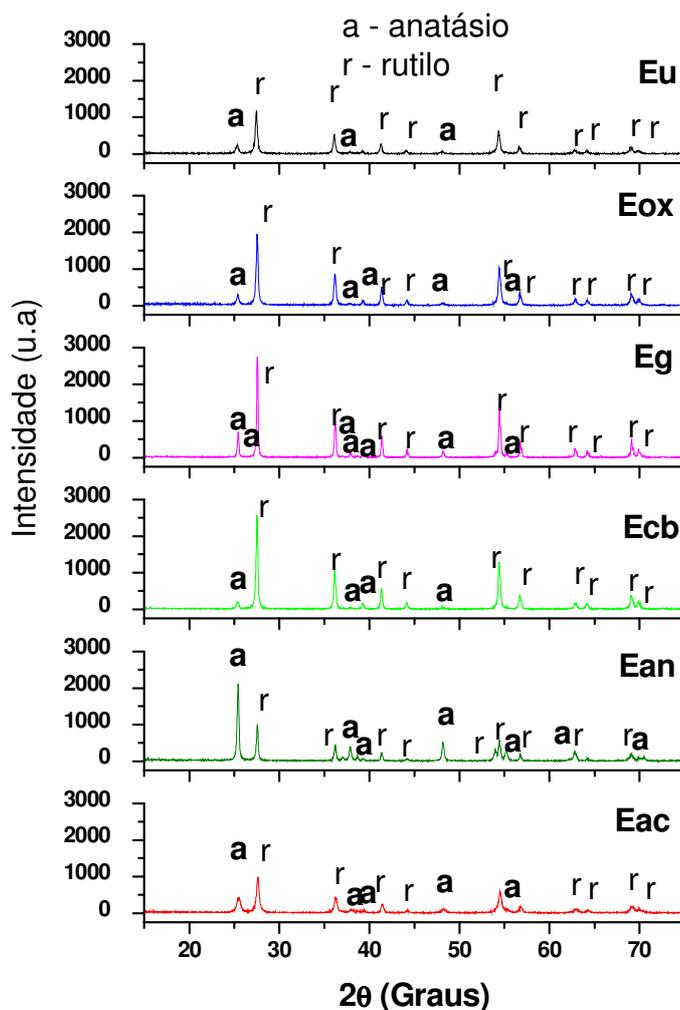


Figura 20 - Difratogramas de raios-X para os pós obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis, calcinados a 700°C: Eac – ácido cítrico, Ean – anilina, Ecb – carbohidrazina, Eox – dihidrazina oxálica, Eg – glicina e Eu – uréia.

De acordo com os difratogramas de raios-X da Figura 19, pode-se observar que para todos os combustíveis utilizados para preparação do pó de TiO_2 por reação de combustão foi observada a presença das fases cristalinas rutilo (ficha padrão JCPDF 65-0190) e anatásio (ficha padrão JCPDF 21-1272). Todos os combustíveis

analisados, com exceção da anilina (Ean), apresentaram como fase majoritária rutilo (fase estável a altas temperaturas $>1000^{\circ}\text{C}$) e traços de anatásio, (fase estável em baixas temperaturas $< 450^{\circ}\text{C}$) como fase secundária.

Qualitativamente, observa-se pelos difratogramas de raios-X que os combustíveis mais favoráveis para a formação da fase rutilo em maior proporção foram a Ecb, Eox e Eu. Isto provavelmente deve ter ocorrido, de acordo com a intensidade das imagens da chama (Figura 16), esses combustíveis apresentaram chama menos intensa, fazendo com que o calor gerado durante a reação fosse consumido para a combustão, não havendo dissipação de calor, e formando a fase desejada, rutilo.

Verificou-se nas linhas dos espectros de difração de raios-X que todos os pós obtidos com os seis combustíveis por reação de combustão, possivelmente apresentaram considerável alargamento do pico, indicando assim característica nanométrica das partículas dos pós preparados.

A Tabela 8 apresenta os resultados da cristalinidade, do tamanho de cristalito, e microdeformação calculado a partir dos dados de difração de raios-X para os pós de TiO_2 preparados por reação de combustão utilizando diferentes combustíveis.

Tabela 10 - Características estruturais obtidos a partir dos dados de difração de raios-X dos pós de TiO_2 preparados por reação de combustão utilizando diferentes combustíveis.

Combustível	Cristalinidade (%)	Cristalinidade Relativa (%)	Tamanho de Cristalito - Microdeformação	
			D_{DRX} (nm)	média (%)
Eac	81	85	26	0,0041
Ean	94	99	43	0,0023
Ecb	93	98	46	0,0022
Eox	82	86	52	0,0025
Eg	95	100	65	0,0017
Eu	86	91	44	0,0026

Pode-se observar que todos os combustíveis estudados resultaram em pós com alta cristalinidade (acima de 80%) e tamanho de cristalito inferior a 65 nm, o

que caracteriza os pós como nanométricos. O combustível Eac foi o que permitiu a obtenção de pós de TiO_2 com menor cristalinidade relativa (85%) e menor tamanho de cristalito (26 nm) 60% inferior comparado com o maior tamanho do cristalito obtido, pelo combustível Eg, que produziu pós de TiO_2 com a maior cristalinidade relativa (100%) e maior tamanho de cristalito (65 nm). Isso foi consequência do maior tempo e temperatura da chama alcançada com o combustível Eg, a presença da fase majoritária rutilo com maior intensidade e também por se obter na síntese um material amorfo.

Os pós produzidos com anilina (Ean), também apresentou elevada cristalinidade relativa (99%), porém o tamanho do cristalito foi 34% inferior quando comparado com os pós produzidos com glicina (Eg). Isto deve ser atribuído à presença da segunda fase em maior intensidade.

A microdeformação é uma indicação da deformação ocorrida na célula unitária, portanto quanto maior a cristalinidade menor esta microdeformação. Como o tamanho do cristalito é determinado pela largura de meia altura dos picos de difração, então à medida que o tamanho de cristal diminui, ocorre um maior alargamento do pico e diminuição da sua altura, o que se aproxima mais de um material com característica amorfa, portanto a microdeformação aumenta. A maior microdeformação foi consequência da diminuição do tamanho de cristalito, devido à redução da regularidade do cristal, a qual foi observada para os pós produzidos com Eac.

Comparando os combustíveis estudados com características relativas ao tamanho da cadeia orgânica e valências mais semelhantes, pode-se analisar: i) forte poder redutor - Eg, Eac e Ean e ii) fraco poder redutor - Eox, Eu e Ecb. Então, avaliando os tamanhos de cristalito obtidos pelos difratogramas, observa-se que dentre os combustíveis de mais forte poder redutor, Ean (43 nm) apresentou o tamanho de cristalito apenas 34% inferior a g (65 nm) e 40% maior que o Eac (26 nm).

Se a maior força redutora favorece a maior temperatura de chama e maior presença de segunda fase, e a segunda fase contribui para redução do tamanho do cristalito, visto reduzir à intensidade dos picos da fase majoritária, então, a anilina deveria ter apresentado o menor tamanho de cristalito, o qual foi observado para o

ácido cítrico. Isto leva a supor que outros fatores intrínsecos da reação, como a cinética de difusão, interferem na temperatura de ignição, tempo de chama de combustão e intensidade da chama, entretanto o que altera este resultado.

Analisando, os combustíveis de menor força redutora, observar-se que os resultados do tamanho de cristalito não foram muito discrepantes, pois, o maior valor foi para Eox (52 nm), a qual resultou em tamanho de cristalito apenas 15% e 12% respectivamente, superior ao tamanho de cristalito obtido com Eu e Ecb.

Os valores de tamanho de cristalito obtidos neste trabalho para os seis sistemas foram equivalentes com os reportados por Kikukawa et al (2004) quando estudaram o sistema $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $MnZnFe_2O_4$, respectivamente, ambos obtidos por reação de combustão e utilizando Eg como combustível, obtiveram tamanho de cristalito de 35 e 50 nm respectivamente. Este estudo mostra que estes resultados estão em boa concordância com os encontrados na literatura, mesmo em se tratando de sistemas diferentes, porém com o mesmo método de síntese e utilizando o mesmo combustível.

4.1.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 20 apresenta os resultados da espectroscopia na região do infravermelho para os pós obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis.

De acordo com os espectros vibracionais de infravermelho da Figura 24 observa-se comportamento semelhante para os pós produzidos com os diferentes combustíveis, visto que para todas as condições avaliadas a fase de interesse foi à mesma TiO_2 , e as mudanças estruturais observadas pelo difratogramas de raios-X são relacionadas a mudanças polimórficas e não ao tipo de ligação.

Então, em todos os pós analisados observa-se uma banda forte, bastante alargada entre 800 e 1250 cm^{-1} característico de vibrações axial O-Ti-O. Não foi possível observar as bandas abaixo de 500 cm^{-1} , em virtude da faixa de operação do equipamento, mas nota-se que em torno de 551 cm^{-1} há uma tendência a formação de uma banda de absorção característica de ligações O-Ti-O. Esses resultados foram similares ao reportados na síntese, análise e caracterização da matriz

mesoporosa ordenada $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$: Efeito da temperatura de calcinação preparado pelo método sol-gel (SAHU et al., 2008)

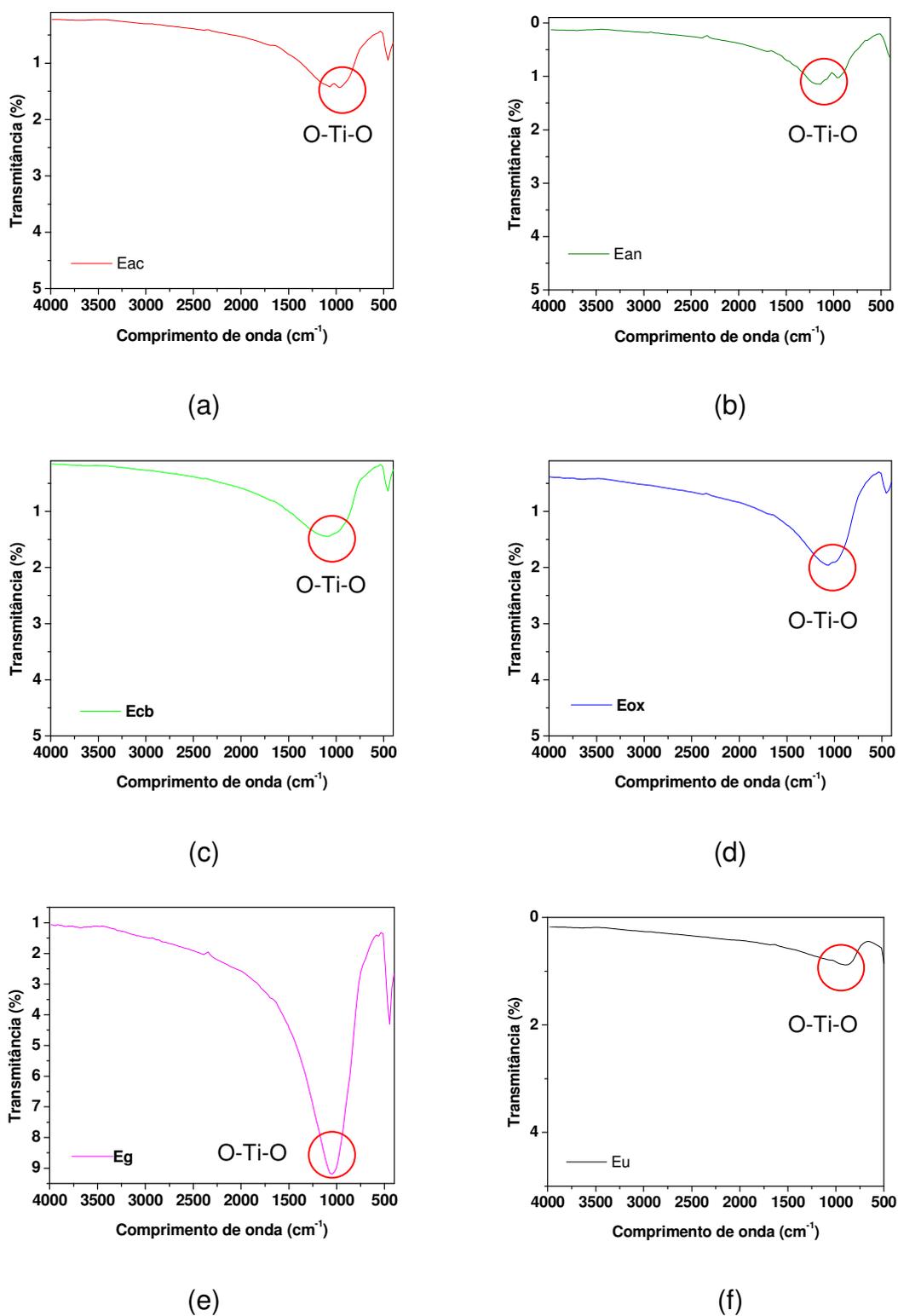


Figura 21 - Espectroscopia na região do infravermelho para os pós obtidos por reação de combustão com os combustíveis. (a) Eac, (b) Ean, (c) Ecb, (d) Eox, (e) Eg e (f) Eu.

4.1.3 Análise Morfológica

4.1.3.1 Área Superficial

Os valores da área superficial BET, volume do poro, tamanho de partícula e diâmetro do poro para os pós de TiO₂ preparados por reação de combustão utilizando diferentes combustíveis, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 11 - Resultados da área superficial obtida pelo método de BET, volume do poro, tamanho de partícula e diâmetro do poro para os pós de TiO₂ preparados por reação de combustão utilizando diferentes combustíveis.

Amostra	Área superficial BET (m ² /g) [*]	Tamanho de partícula BET (nm) [*]	Volume poro - Vp (cm ³ /g)	Diâmetro poro - Dp (nm)	D _{BET} /D _{DRX}
Eac	3,89	362	0,0082	8,40	13,9
Ean	4,38	322	0,0118	10,80	7,5
Ecb	4,63	304	0,0079	6,86	6,6
Eox	4,12	342	0,0122	11,80	6,6
Eg	4,34	324	0,0043	3,90	5,0
Eu	23,80	59,2	0,0396	6,70	1,3

^{*} calculado a partir da área superficial (BET)

Observa-se que o pó preparado com Eu apresentou o maior valor de área superficial (conseqüentemente menor tamanho de partícula – 59 nm), entre 82 e 84% menor quando comparado aos demais.

Pode-se observar que os pós produzidos com os combustíveis Eac e Eox apresentaram menor valor da área superficial e, conseqüentemente maior tamanho de partícula quando comparado com os valores de tamanho de partícula dos pós obtidos com os outros combustíveis.

A relação do tamanho de partícula calculado por BET pelo tamanho de cristalito obtido por difração de raios-X (D_{BET}/D_{DRX}), resultou em valores superiores a unidade (1,0), isto é um indicativo de todos os pós são constituídos de partículas policristalinas e aglomeradas, exceto para os pós produzidos com a uréia (Eu). Os pós produzidos com ácido cítrico (Eac) apresentou a maior relação do tamanho de cristalitos por tamanho de partícula (13,9), indicando que, a síntese realizada com este combustível produz pós com o mais forte estado de aglomeração comparado com os outros combustíveis avaliados.

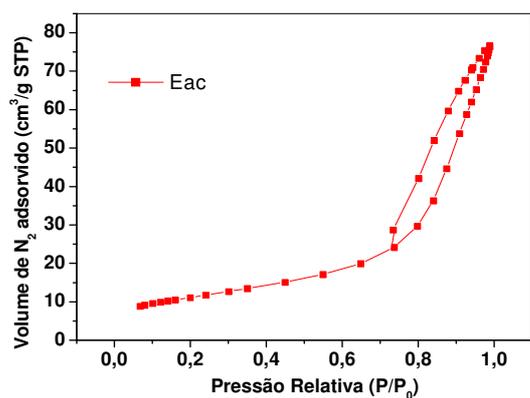
Então, observa-se que a diferença na temperatura e tempo de chama de combustão durante a síntese de TiO_2 com os diferentes combustíveis causou mudanças significativas na característica morfológica dos pós. Com relação ao volume e diâmetro dos poros, verifica-se que o maior volume de poros e diâmetro dos poros foi observado para os pós preparados com a dihidrazina oxálica, enquanto o menor volume de poros e o menor diâmetro foram observados para os pós preparados com a glicina. De uma forma geral todos os pós obtidos apresentaram diâmetro de poro < 50 nm, o que os caracteriza como mesoporos.

4.1.3.2 Curvas de adsorção/dessorção

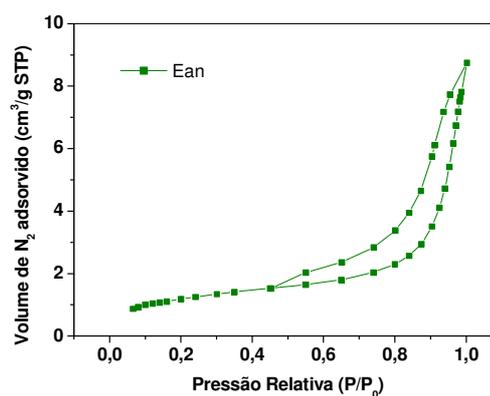
Os resultados da caracterização textural dos pós de TiO_2 obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis, estão representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ilustradas na Figura 21.

Para todos os pós avaliados os perfis das isotermas foram do Tipo IV e V, comparado com a Figura 11, com “loop” de histerese do tipo H3, segundo a classificação IUPAC (GREEG e SING, 1982). Este perfil de isoterma caracteriza materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 2-50 nm) para esse tipo de histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas.

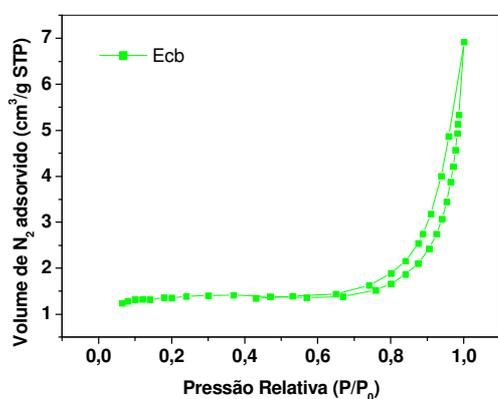
Valente et al. (2005) avaliaram um método de modificação do TiO_2 obtido pelo processo sol-gel, através da adição de óxido de cério no momento da síntese, e estes obtiveram isoterma do Tipo II, porém histerese do tipo H3, característica de materiais com predominância de poros com formatos de cunhas, cones ou placas paralelas, características similares a este trabalho.



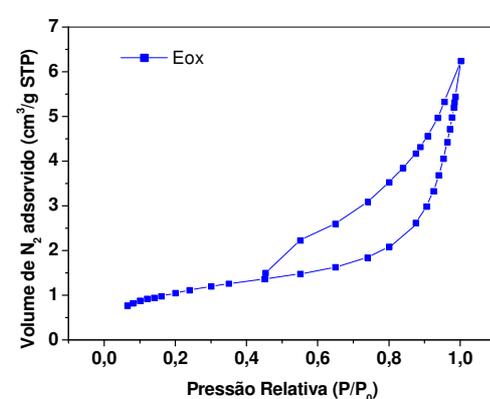
(a)



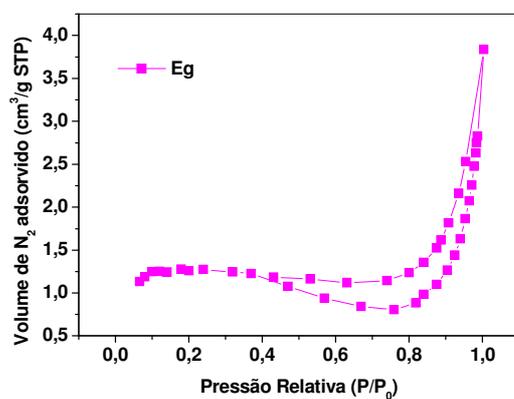
(b)



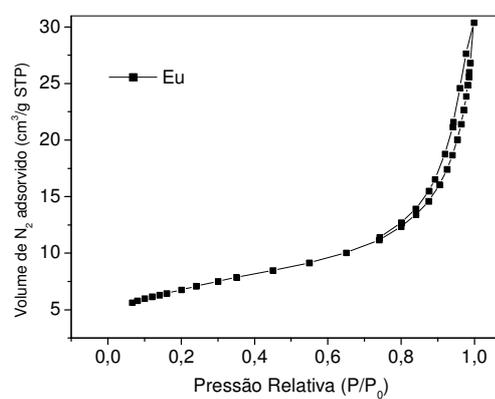
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 22 - Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos pós de TiO_2 obtidos por reação de combustão com os seguintes combustíveis: (a) Eac, (b) Ean, (c) Ecb, (d) Eg (e) Eox e (f) Eu.

4.1.3.3 Distribuição Granulométrica

A Figura 22 apresenta as curvas dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para os combustíveis: Eac, Ean, Ecb, Eg, Eox e Eu.

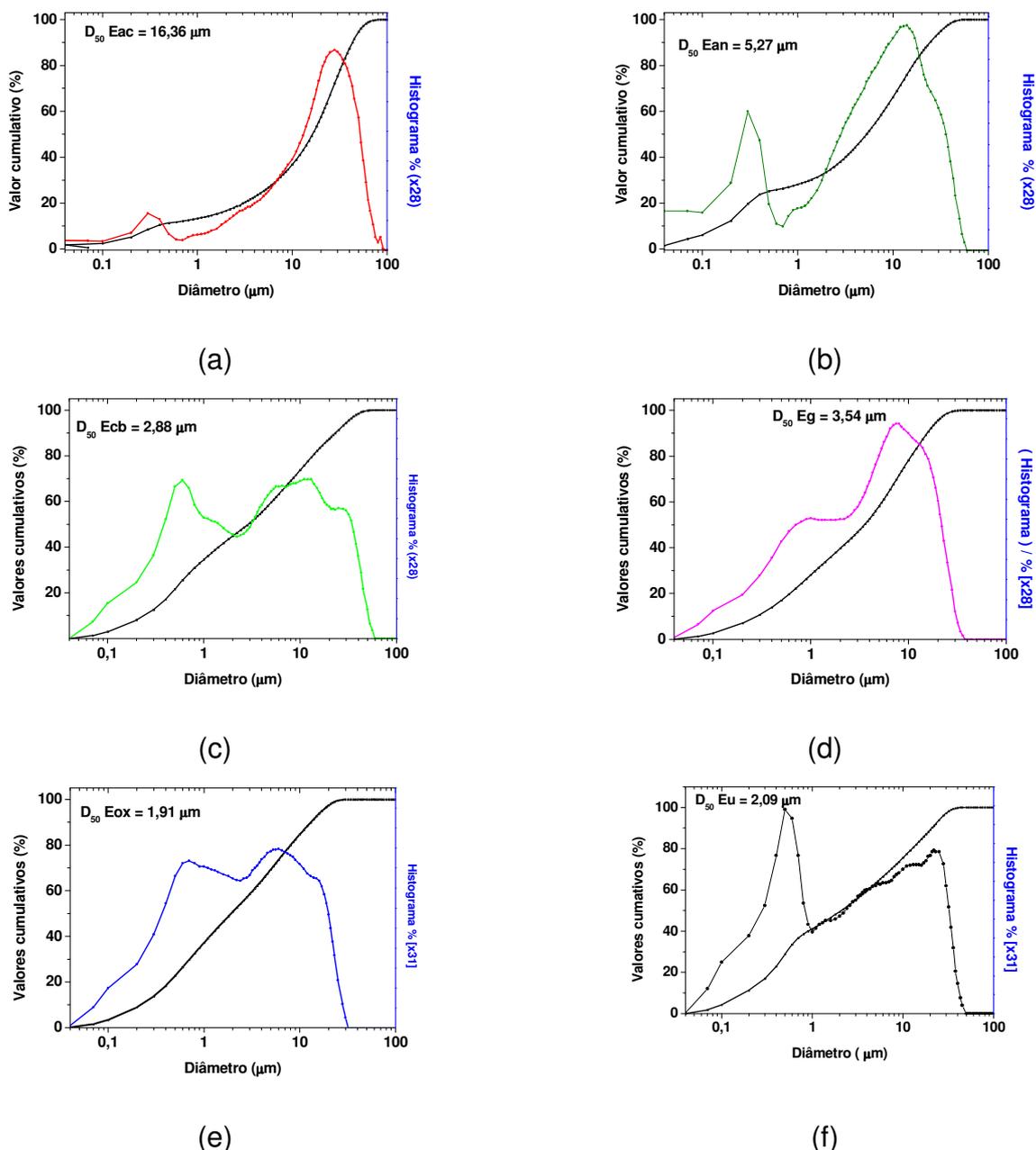


Figura 23 - Valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para os pós de TiO_2 , obtidos por reação de combustão para diferentes combustíveis. (a) Eac, (b) Ean, (c) Ecb, (d) Eg (e) Eox e (f) Eu.

De acordo com a Figura 22, os pós apresentam distribuição de aglomerados bimodal e em alguns trimodal. Comparando as curvas entre si, verifica-se que o pó

(Eac) possui uma pequena banda simétrica com baixa concentração de aglomerados de tamanho entre 0,01-0,8 μm e uma banda larga assimétrica de concentração elevada com tamanho de aglomerados que varia de 0,5 – 100 μm .

Para o pó (Ean), observa-se que a primeira banda possui concentração média simétrica com tamanho de aglomerado que varia de 0,01 - 0,8 μm , e uma segunda banda larga quase simétrica com concentração elevada de aglomerados com tamanho entre 0,8 – 60 μm . O pó (Ecb) possui as duas bandas assimétricas com concentração elevada de aglomerados que varia de 0,04 – 2,0 μm , a segunda de 2,0 – 22 μm e uma terceira que varia entre 22 e 60 μm .

O pó (Eg) possui a primeira banda assimétrica com concentração média e a segunda banda simétrica com alta concentração de aglomerados que varia de 0,04 – 3 μm e 3,0 – 40 μm respectivamente. O pó (Eox) possui duas bandas largas e concentrações bem semelhantes, a primeira banda assimétrica com tamanho de aglomerados entre 0,04 – 1,0 μm e a segunda banda simétrica com tamanho de aglomerado variando de 1,0 – 30 μm . E o pó (Eu) possui as duas bandas com concentração de aglomerados elevada, a primeira simétrica com concentração de aglomerados de 0,04 – 1,0 μm e a segunda assimétrica com concentração média de aglomerados que variam de 1,0 – 60 μm .

Desta forma, o pó (Ean), que apresenta concentrações de partículas mais simétricas nas duas bandas possui a distribuição de aglomerados mais uniforme; enquanto os demais pós apresentaram concentração de partículas com distribuição de aglomerados não uniformes. Assim, comparando os pós na ordem de distribuição com base na simetria e assimetria podem-se classificar os mesmos como a distribuição mais estreita para mais larga na seguinte sequência: Ean > Eac > Eg > Eox > Eu > Ecb>.

Em termos de tamanho mediano do diâmetro dos aglomerados ($D_{50\%}$), este foi maior para o pó obtido pelo ácido cítrico monohidratado ($D_{\text{mediano}} = 16,36 \mu\text{m}$) e menor para o combustível dihidrazina oxálica ($D_{\text{mediano}} = 1,91 \mu\text{m}$).

4.1.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 23 a 28 apresentam a caracterização morfológica com aumento de 2000, 5000 e 10000 vezes dos pós obtidos por reação de combustão com diferentes combustíveis feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

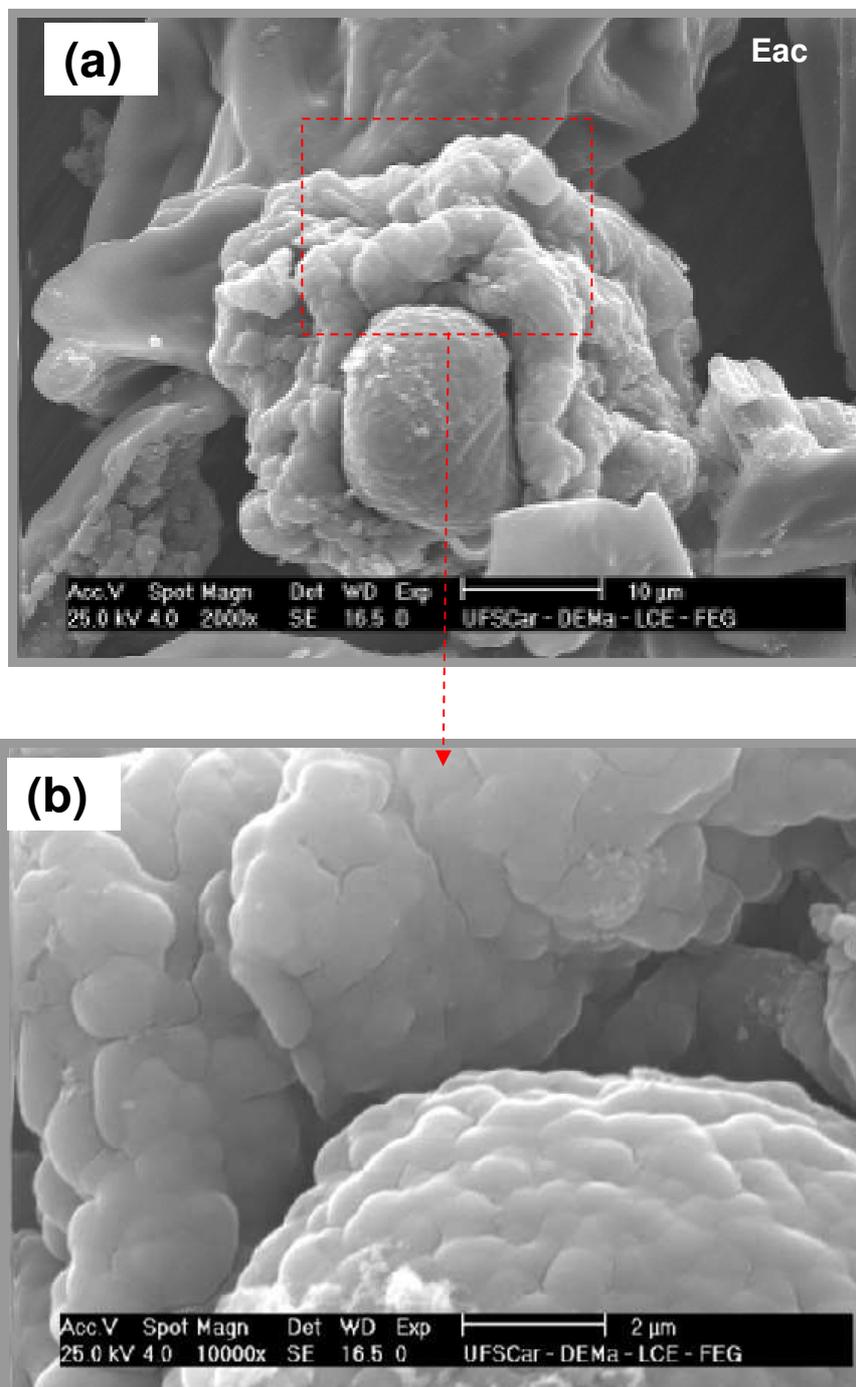


Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Eac, (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes

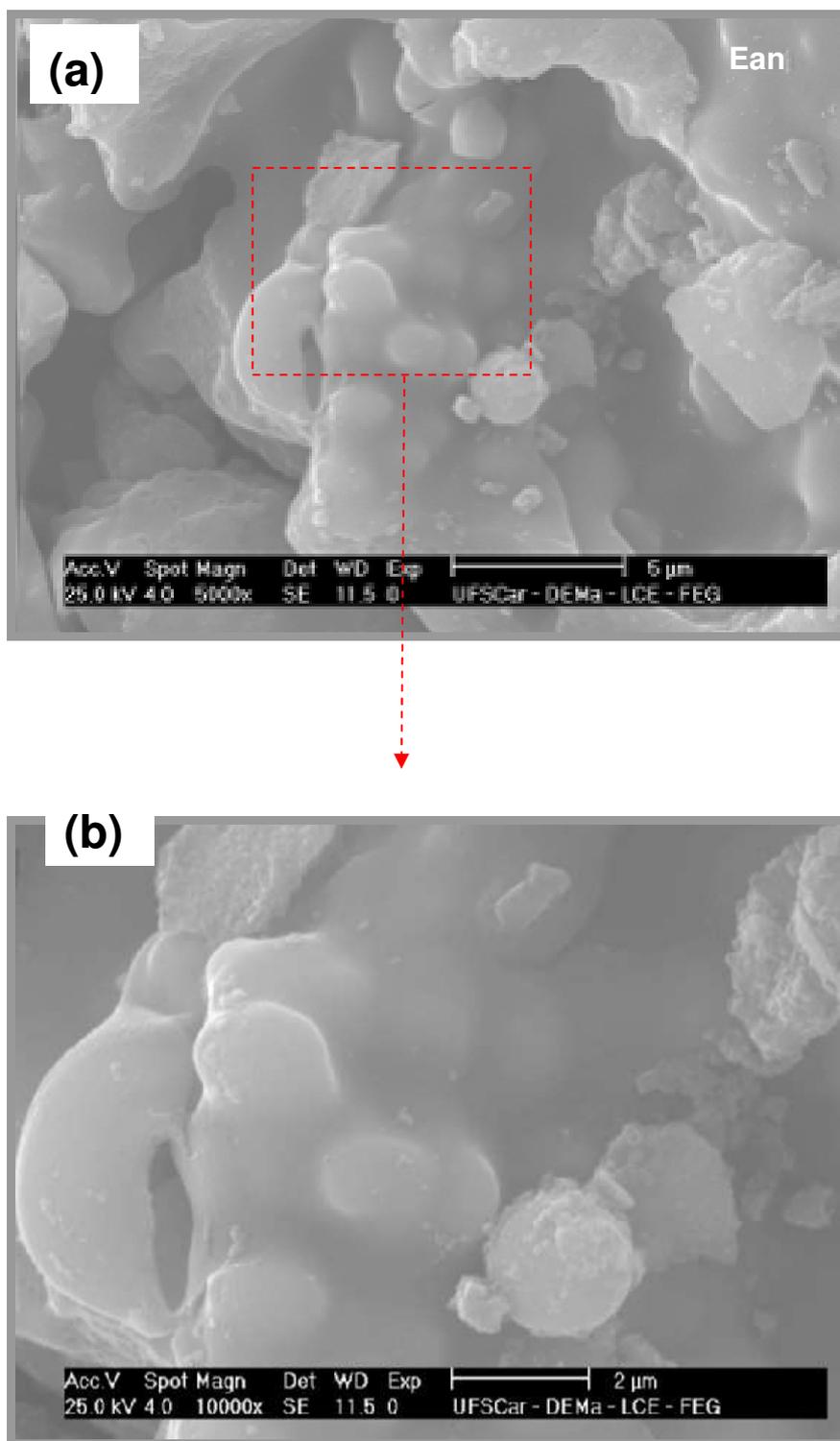


Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Ean, (a) aumento de 5000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes

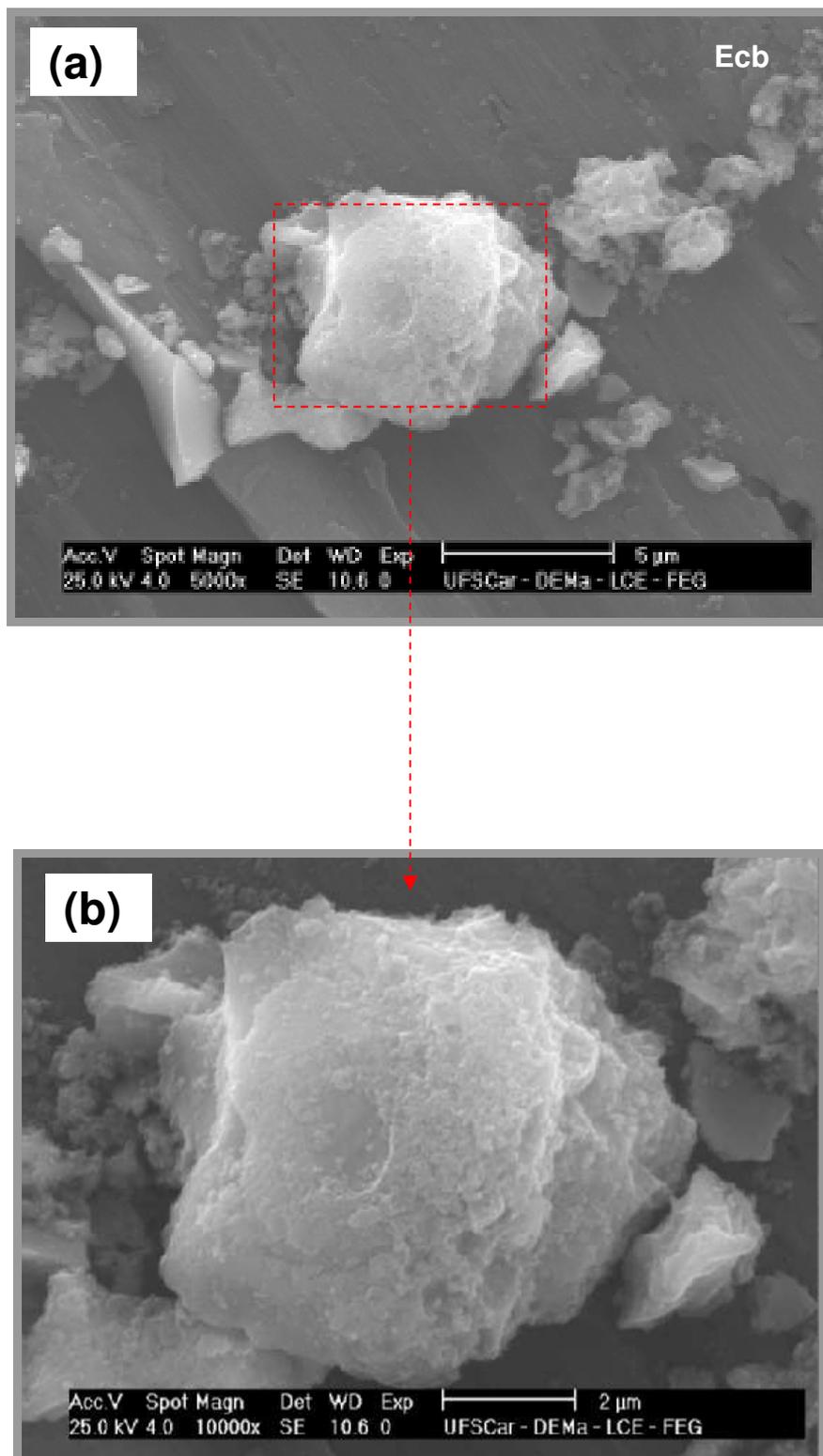


Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Ecb, (a) aumento de 5000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.

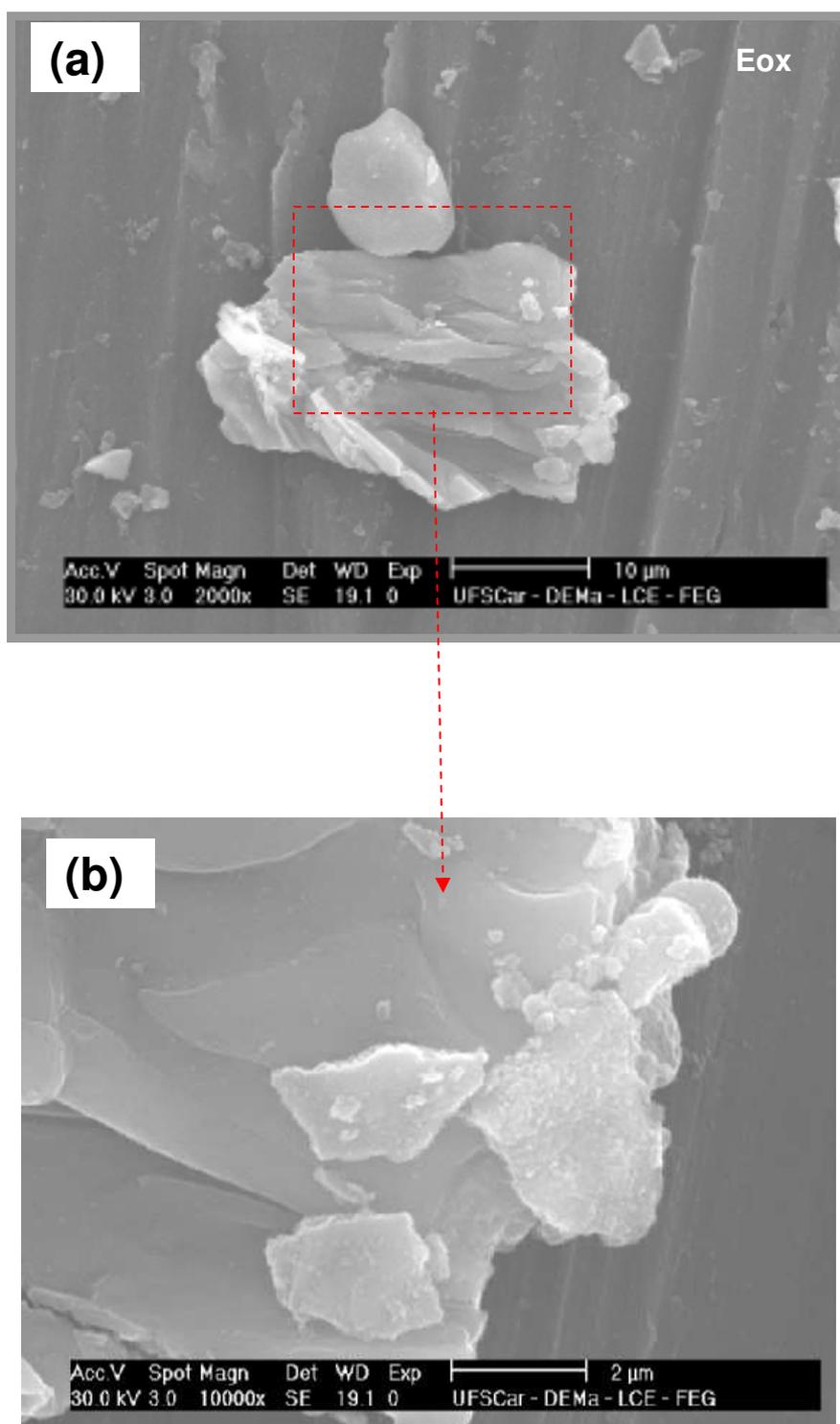


Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Eox, (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.

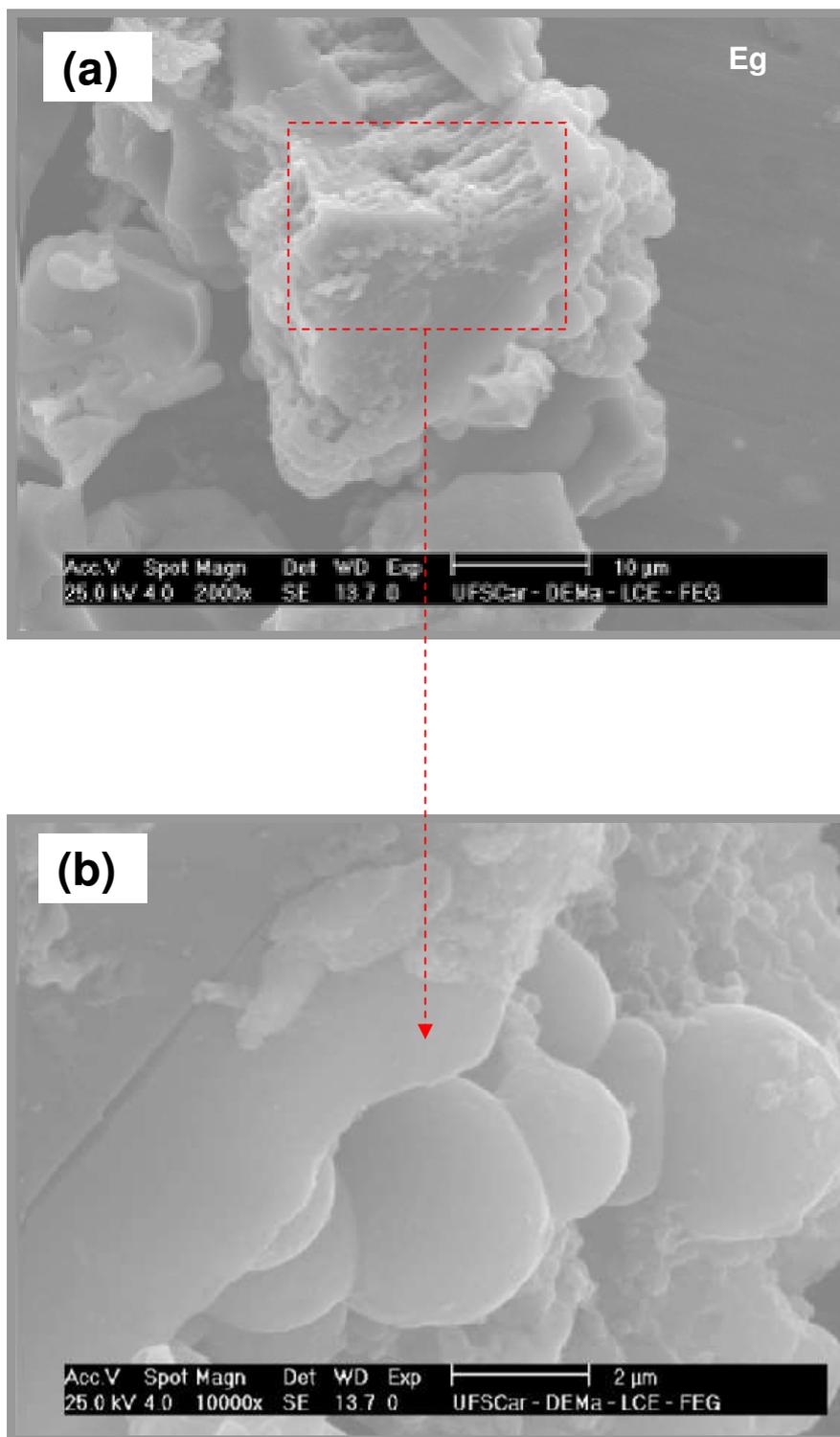


Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Eg, (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.

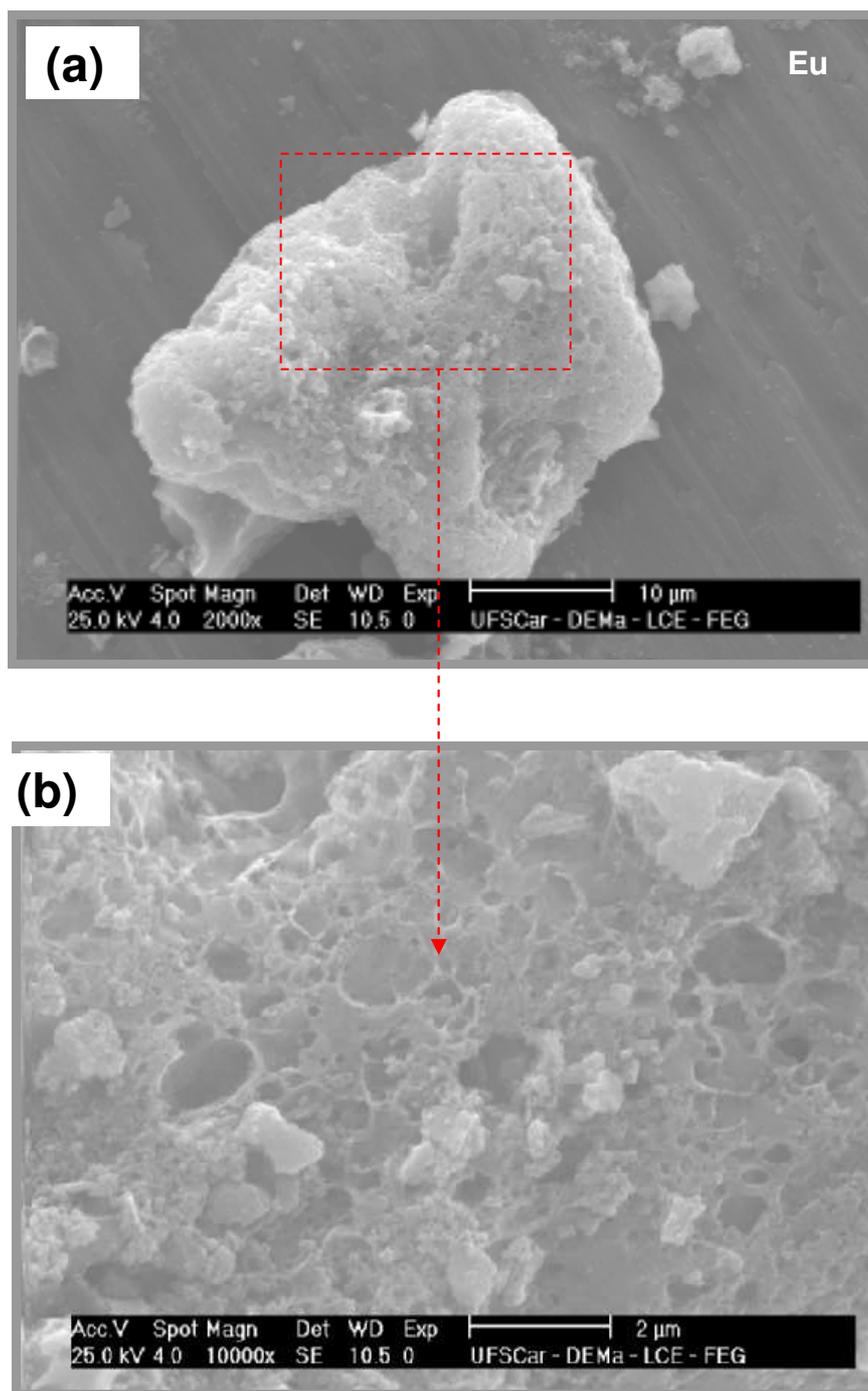


Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado com o combustível Eu, (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 10000 vezes.

De acordo com as micrografias apresentadas nas Figuras 23 a 28 observam-se que os pós obtidos com todos os combustíveis apresentaram a formação de aglomerados grandes superiores a 10 µm, não uniformes e de formato irregular. Os pós obtidos com a Ecb e Eu (Figuras 25 e 28), apresentaram aglomerados grandes,

de aspecto frágil e com característica de espumas ou flocos porosos constituídos por partículas sem pré-sinterização, ou seja, ligadas por forças fracas de Van der Waals.

Por outro lado, a morfologia dos pós preparados com os demais combustíveis Eac, Ean, Eg e Eox (Figuras 23, 24, 27 e 28) apresentaram aglomerados grandes, com característica de blocos densos, de aspecto rígido, aparentemente mais denso, ou seja, não se observa o aspecto de espuma porosa e os mesmos são formados por partículas pré-sinterizadas, com formação de pescoçamento, ou seja, fortemente ligados por forças interatômicas fortes, o que caracteriza os mesmos como agregados.

Santos e Ogasawara (2007) quando estudaram a síntese do TiO_2 da fase rutilo em baixas temperaturas ($730^\circ C$), pelo método inovador de sonificação, irradiação ultra-sônica de uma suspensão ácida, também obtiveram micrografias do TiO_2 com o aspecto de espuma porosa, semelhante ao reportado nesse trabalho.

4.1.4 Conclusões Parciais, Etapa I:

1. Foi possível obter pós de TiO_2 com todos os combustíveis avaliados na reação de combustão com a presença das fases rutilo e anatásio. A anilina foi o único combustível que formou pós com a fase anatásio como fase majoritária e rutilo como fase secundária. O ácido cítrico monohidratado resultou em pós com menor cristalinidade e menor tamanho de cristalito. A glicina resultou em pós com a maior cristalinidade e o maior tamanho de cristalito;
2. A maior área superficial e o menor tamanho de partícula foram observados para os pós preparados com a uréia, enquanto o menor valor de área superficial e o maior tamanho de partícula foram observados para o ácido cítrico monohidratado;
3. Quanto à morfologia os pós preparados com a carboidrazina e uréia apresentaram aglomerados grandes, de aspecto frágil e com característica de espumas ou flocos porosos constituídos por partículas sem pré-sinterização. Enquanto, os pós preparados com ácido cítrico monohidratado, anilina, glicina

- e dihidrazina oxálica apresentaram aglomerados grandes, com característica de blocos densos, de aspecto rígido, formados por partículas pré-sinterizadas;
4. O tipo de combustível utilizado foi decisivo na característica estrutural e morfológica do pós de TiO_2 produzido por reação de combustão. A força redutora do combustível está ligada ao tamanho da cadeia orgânica e a sua valência e está característica influência na cinética da reação, a qual determina a cor da chama, o tempo e a temperatura da chama alcançada durante a combustão;
 5. Dos pós preparados com os seis diferentes combustíveis, os que apresentaram partículas mais uniformes, características principais para a preparação de membranas assimétricas, foram os pós preparados com os combustíveis: uréia, carbohidrazina e dihidrazina oxálica;

4.2 Etapa II – Preparação dos suportes e das membranas

4.2.1 Avaliação da interface membrana/suporte

Nos suportes de alumina previamente calcinados a 300, 600 e 1200 °C/2h foram depositados uma camada da barbotina pelo método dip-coating (10 mergulhos), e em seguida sinterizados a 1200 °C/2h, em forno mufla EDG 3000, com os combustíveis Eac, Ean Eg e Eu, para avaliação da interface membrana/suporte. A Figura 29 apresenta a fotografias dos suportes após sinterização.

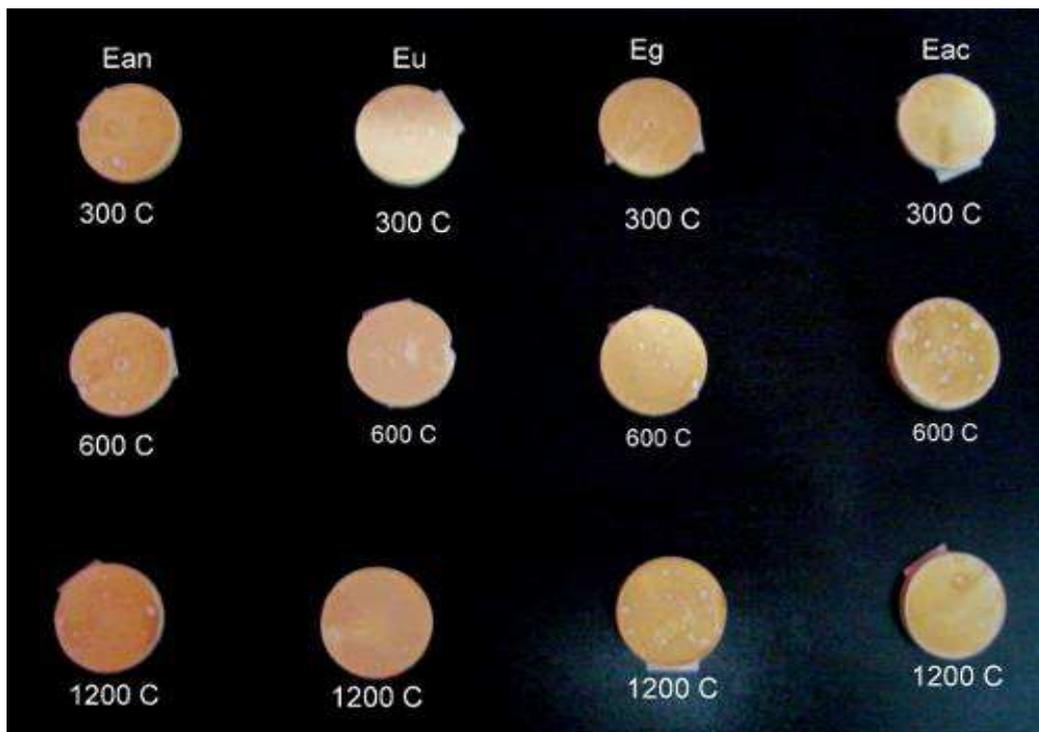


Figura 30 - Suportes de Al₂O₃ calcinados a 300, 600 e 1200°C/2h e com deposição por dip-coating nas pastilhas sintetizadas a 300, 600 e 1200°C/2h com as barbotinas dos pós Ean, Eu, Eg e Eac.

De acordo com a Figura 29, observa-se que os suportes preparados com uréia como combustível apresentaram melhor uniformidade em comparação com os demais que apresentaram cavidades sem adesão entre o suporte e a membrana, possivelmente causados durante a preparação da barbotina. Outras falhas observadas nos suportes foram devido à pinça utilizada para se fazer o mergulho, prendendo o suporte e impossibilitando a adesão naquele local.

Durante os ensaios para escolha do melhor suporte (300, 600 e 1200°C), verificou-se que a pastilha calcinada a 300°C foi a que apresentou maior fragilidade, havendo quebras durante a deposição, tornando-se inviável. As pastilhas calcinadas a 600 e 1200°C, apresentaram boa aparência e melhor adesão, indicando que ambos são adequados para deposição das barbotinas. Porém, para se manter uma análise comparativa com os suportes na forma de tubos foi escolhido os suportes previamente calcinados a 1200°C.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos suportes em forma de discos

As Figuras 30, 31, 32 e 33 ilustram as imagens de MEV da espessura da camada de TiO_2 e da superfície com aumentos de 200x e 1000x obtidas por dip-coating em suportes em forma de discos com os combustíveis Eac, Ean, Eg e Eu. Os testes com os suportes na forma de discos foram realizados apenas com quatro combustíveis citados acima, isentando a análise com os combustíveis Ecb e Eox devido apresentarem alto custo.

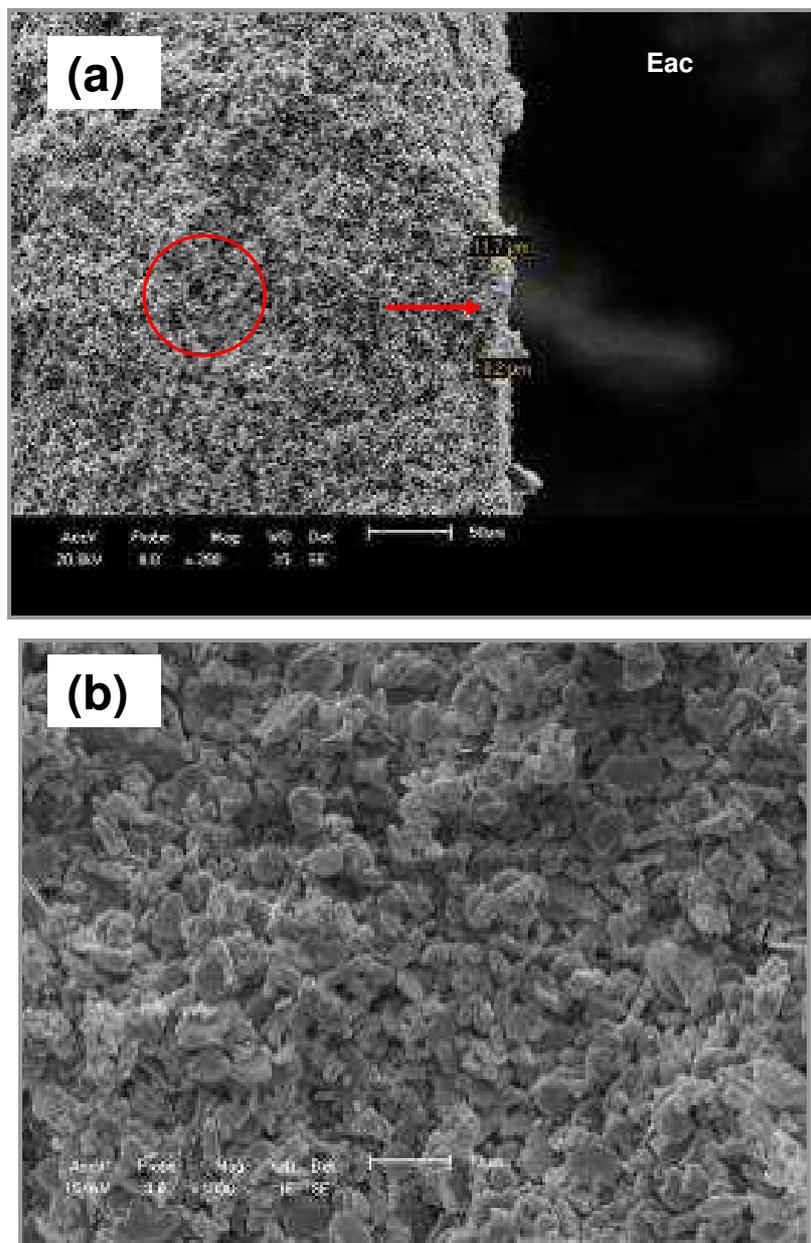


Figura 31 – MEV da superfície fraturada do filme no suporte em forma de discos e da seção longitudinal com o combustível Eac, com aumento de (a) 200X e (b)1000X.

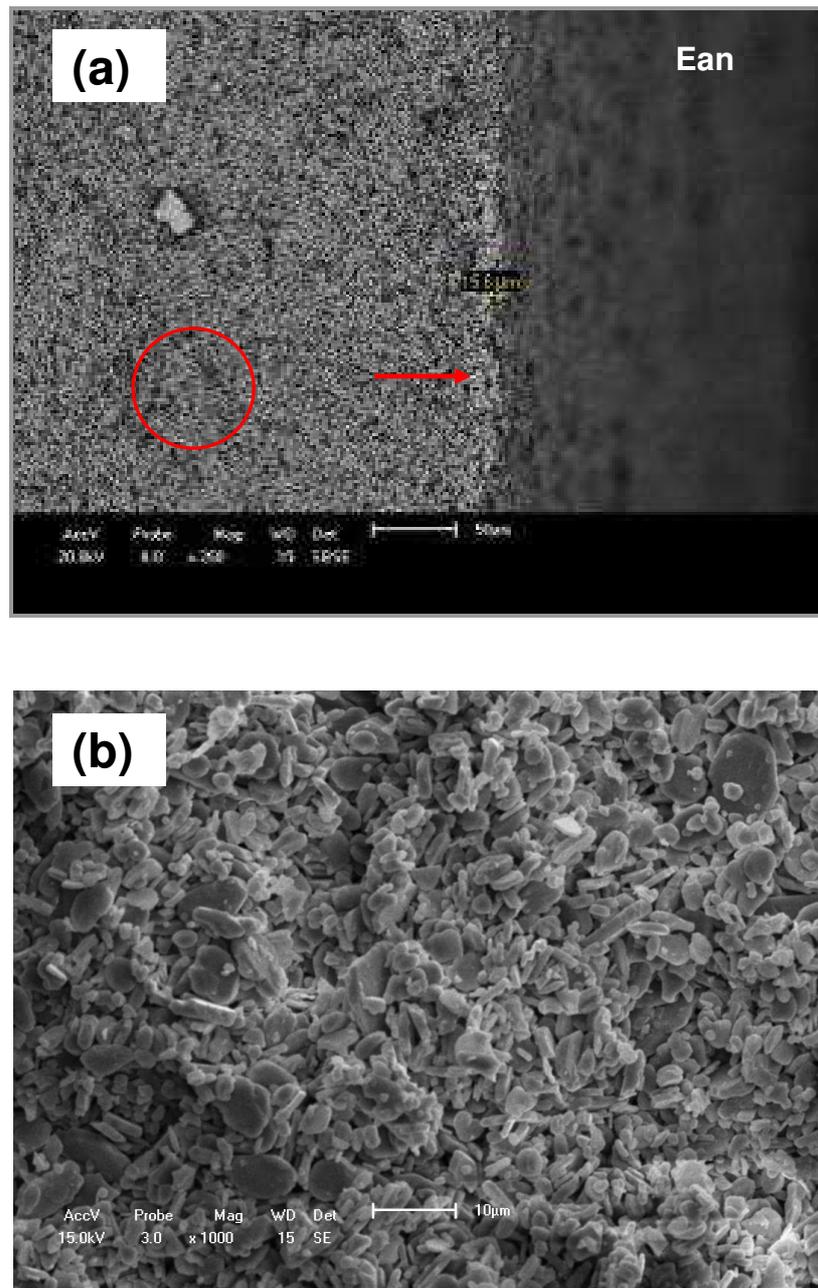


Figura 32 – MEV da superfície fraturada do filme no suporte em forma de discos e da seção longitudinal com o combustível Ean, com aumento de (a) 200X e (b)1000X.

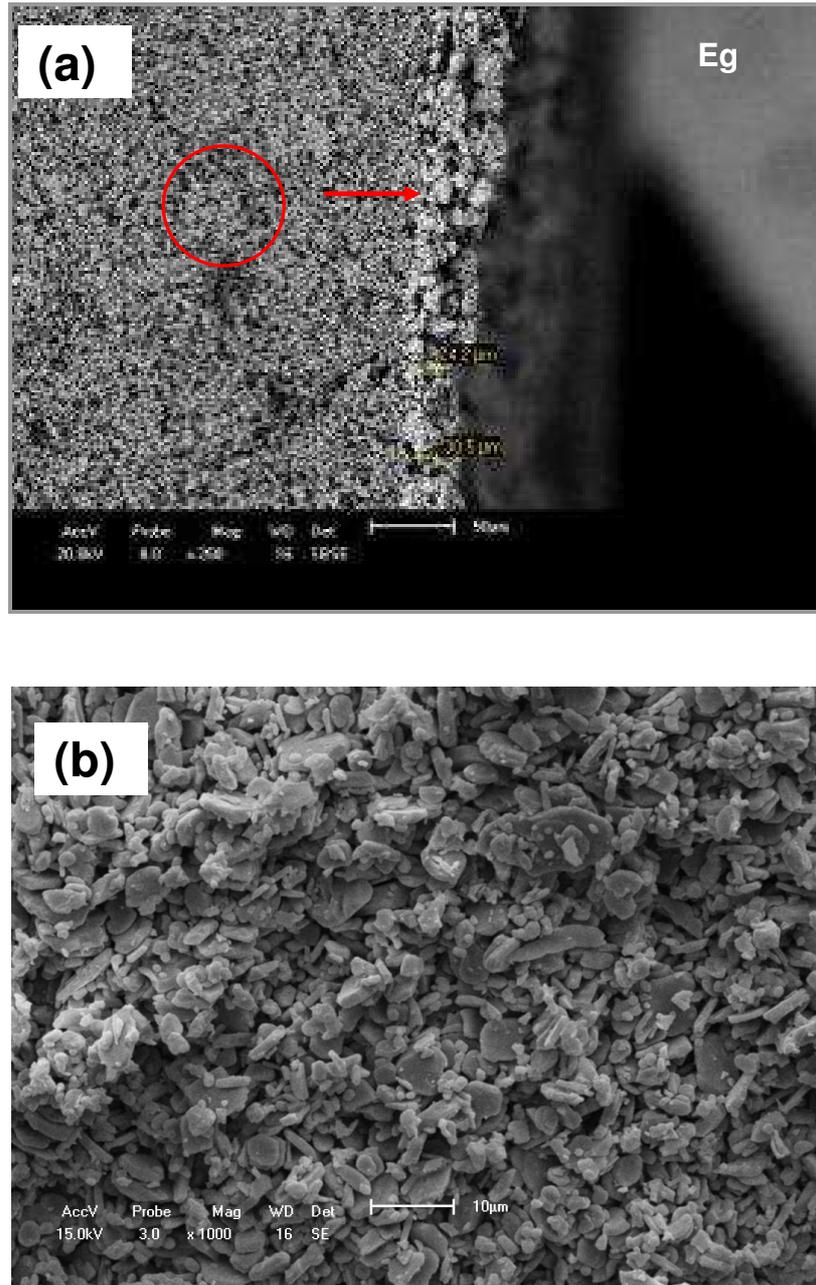


Figura 33 - da superfície fraturada do filme no suporte em forma de discos e da seção longitudinal com o combustível Ean, com aumento de (a) 200X e (b)1000X.

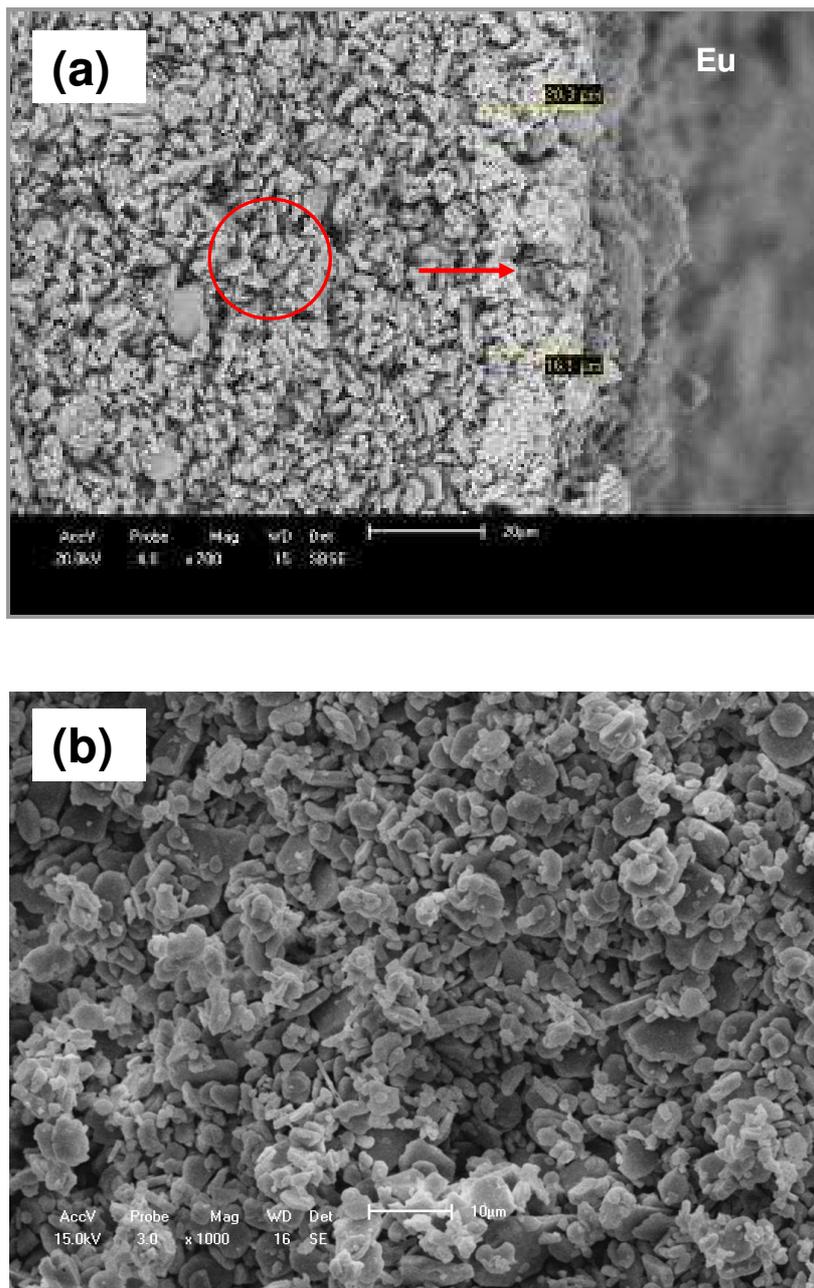


Figura 34 - MEV da superfície fraturada do filme no suporte em forma de disco e da seção longitudinal com o combustível Eu, com aumento de (a) 200X e (b)1000X.

As imagens das Figuras 30 (a), 31(a), 32 (a) e 33 (a) apresentam as micrografias de MEV das amostras de Eac, Ecb, Eg e Eu da seção transversal com aumento de 200X. E as imagens das Figuras 30 (b), 31(b), 32 (b) e 33 (b) apresentam as micrografias de MEV das amostras de Eac, Ecb, Eg e Eu da seção longitudinal com aumento de 1000X. Nas Figuras 30 (a), 31(a), 32 (a) e 33 (a)

observam-se análises da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo círculo apresenta grãos grandes, com porosidade intergranular característica do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pela seta, onde se observa a camada depositada de TiO_2 em grãos em forma de placas e tamanho bem inferior ao do suporte.

Observa-se que a deposição com o filme obtido por Eac na Figura 30 (a) apresentou espessura entre 10,2 e 11,7 μm . O filme obtido com o pó Ean na Figura 31 (a) apresentou espessura entre 15,6 e 16,7 μm . Para os filmes obtidos com o pó Eg na Figura 32 (a), e Eu na Figura 33 (a), foram os que apresentaram maior espessura da camada, de 24,2 a 39,5 μm e 16,1 a 20,3 μm respectivamente como também apresentaram melhor aspecto como apresentado pela Figura 29. Stroppa et al, 2008, quando obteve filmes finos de TiO_2 nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos, obteve espessuras máximas de 1,28 μm . Essa menor espessura deve-se ao fato pela diferença da deposição, que nesse trabalho foi feito pelo método *Dip-coating* e no trabalho de Stroppa foi pelo método *Spin-coating*.

As Figuras 30 (b), 31(b), 32 (b) e 33 (b) apresentaram os resultados de MEV das amostras de Eac, Ecb, Eg e Eu da superfície. Observa-se a superfície da camada de TiO_2 depositada, com uma distribuição homogênea da camada coberta, ou seja, não apresenta fissuras e nem superfície do suporte descoberta. Pode-se verificar também a formação de grãos bem definidos em forma cilíndrica ou de garrafas distribuídas homogeneamente, características da morfologia de TiO_2 sintetizado por reação de combustão.

4.2.3 Conclusões Parciais, Etapa II:

As membranas cerâmicas em forma de discos obtidas com o combustível Eac obtiveram camadas com espessura entre 10,2 e 11,7 μm , e as membranas cerâmicas em forma de discos obtidas com o combustível Ean apresentaram espessura entre 15,6 e 16,7 μm . As membranas cerâmicas em forma de discos obtidas com os combustíveis Eg e Eu foram os que apresentaram maior espessura da camada, de 24,2 a 39,5 μm e 16,1 a 20,3 μm respectivamente. Com a

comprovação por MEV da formação da camada nas membranas em formas de discos foi possível a reprodução em membranas em forma de tubos.

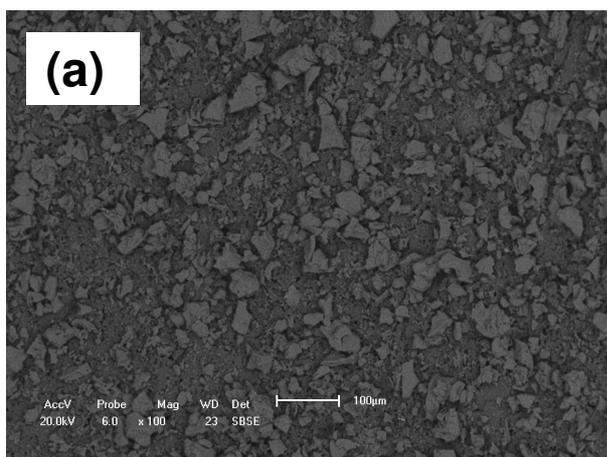
4.3 ETAPA III – Caracterização das membranas cerâmicas assimétricas

4.3.1 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas cerâmicas assimétricas*

As Figuras 34 a 39 apresentam a microestrutura com aumento de 100 e 1000 vezes da seção longitudinal e 1000 vezes da seção transversal das amostras de membranas cerâmicas assimétricas MEac, MEan, MEcb, MEg, MEox e MEu.

De acordo com a Figura 34 (a) observa-se a presença de grãos pequenos e grandes, que são atribuídos ao suporte e a camada de TiO_2 depositada na superfície do suporte para formar a membrana MEac. Isto indicou que houve irregularidades no recobrimento, ou que o número de deposição não foi suficiente para formar uma camada uniforme na superfície do suporte.

Na Figura 34 (b) observam-se claramente dois tipos de grãos, os grãos grandes maiores de $15,2 \mu\text{m}$, característico do suporte (ponto 1); e os grãos menores de $7,2 \mu\text{m}$, formado pelo deposição da camada de TiO_2 . Os grãos pequenos de TiO_2 parece penetrar no suporte de Al_2O_3 . Na Figura 34 (c) observa-se a análise da microestrutura transversalmente, onde não é possível identificar a camada depositada, indicando que o os grãos de TiO_2 infiltraram no suporte.



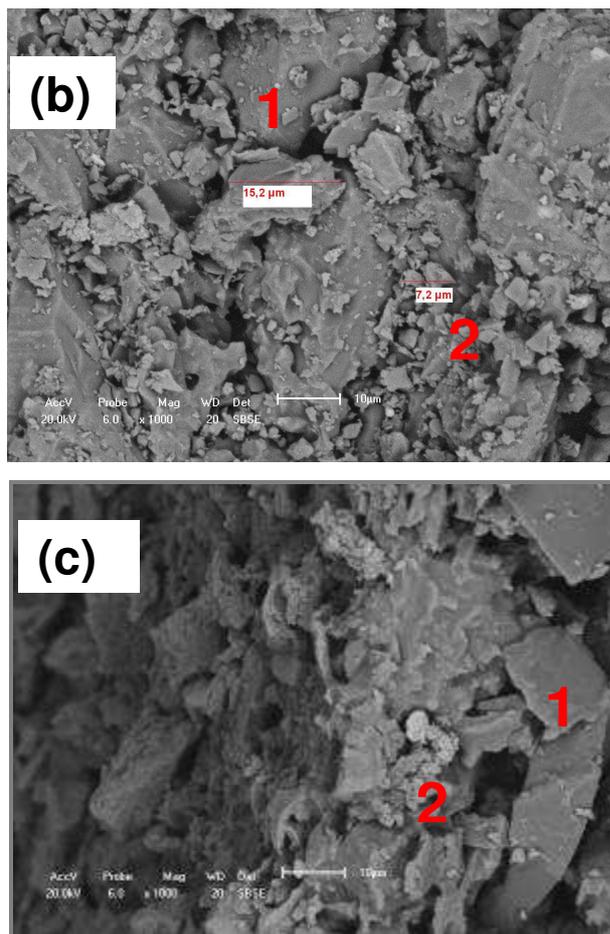
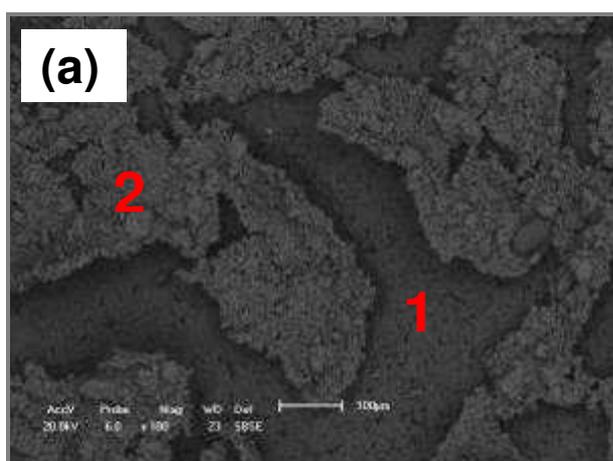


Figura 35 – MEV da membrana assimétrica MEAc: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.



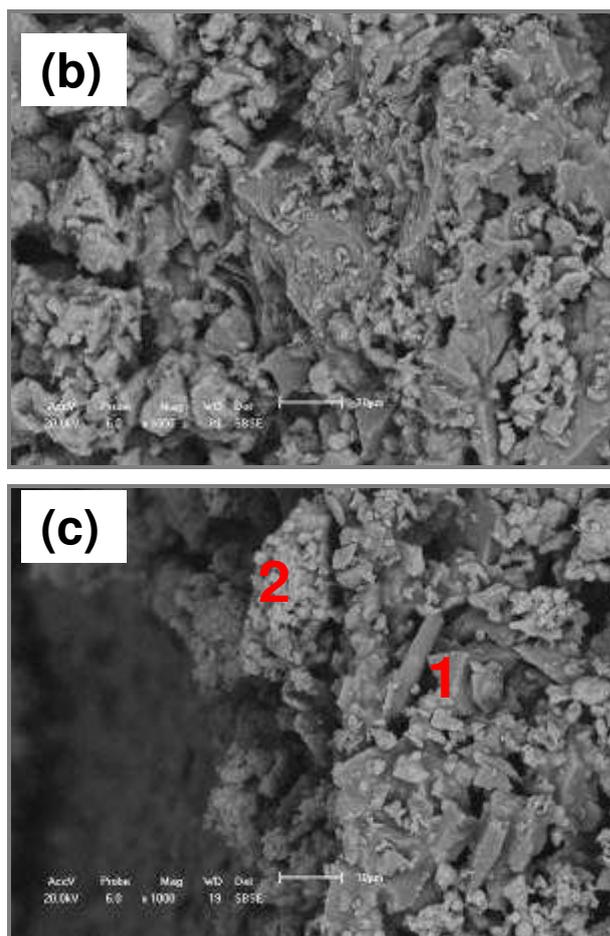


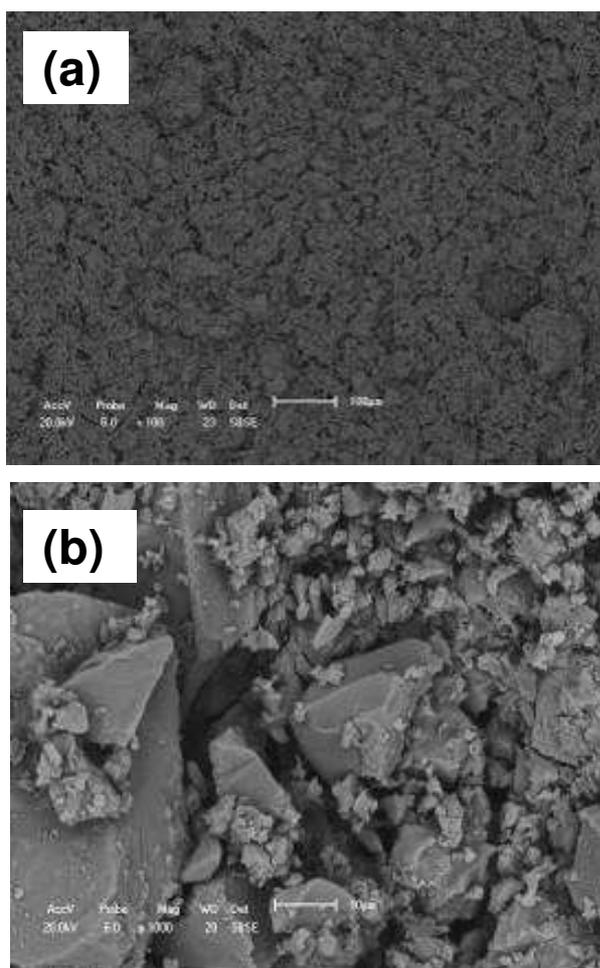
Figura 36– MEV da membrana assimétrica MEan: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.

Na Figura 35(a) observa-se uma microestrutura heterogênea da superfície da membrana MEan, indicada por duas regiões distintas. A região 1 mostra a camada de TiO_2 depositada, e o ponto 2 indica uma região com ausência do recobrimento. Por meio da Figura 35 (b) observa-se a superfície em aumento de 1000 vezes, onde se verifica a formação de grãos finos irregulares característicos da camada de TiO_2 e grãos grandes na forma de placas ou blocos, característicos do suporte, indicando que o TiO_2 parcialmente penetra no suporte.

Na Figura 35 (c) observa-se uma análise da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, onde se verifica grãos grandes, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 2, onde se observa a camada depositada com grãos mais finos. Verifica-se também que houve a penetração do TiO_2 nesse suporte.

Na Figura 35 (a) observa-se que a camada de TiO_2 depositada apresentou boa homogeneidade, comparada com as camadas depositadas das amostras da Figura 34 (a). A Figura 35 (b) apresenta a superfície da membrana com o aumento de 1000 vezes. Duas regiões distintas são observadas, uma de granulação mais fina da camada depositada e a segunda de granulação maior, característico do suporte de alumina. Indicando que nesta região da microestrutura analisada também houve penetração do TiO_2 no suporte.

Na Figura 35 (c) observa-se uma análise da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, formado de placas grandes, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 2, onde se observa a camada depositada de TiO_2 com grãos mais finos. Esta camada apresenta uma espessura de aproximadamente $6,3 \mu\text{m}$ (média de três medidas), que indica a formação da membrana assimétrica.



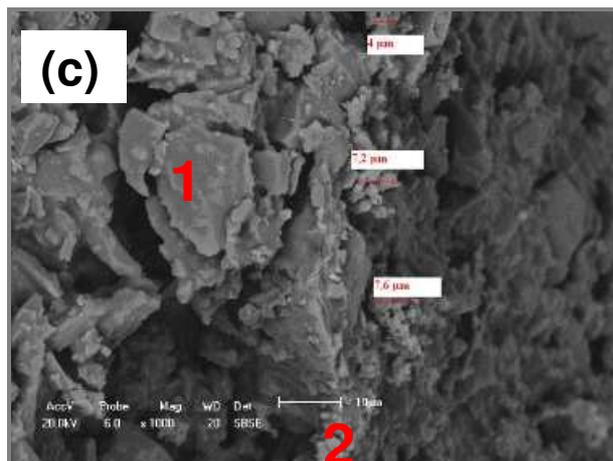
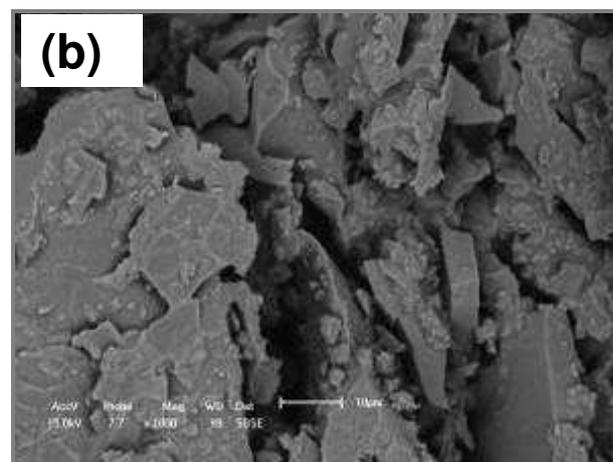
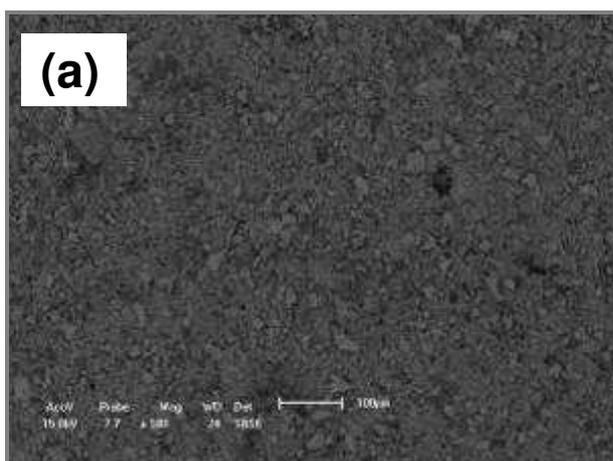


Figura 37 MEV da membrana assimétrica MEcb: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.

Na Figura 36 (a) observa-se uma superfície homogênea, com formação de grandes aglomerados.



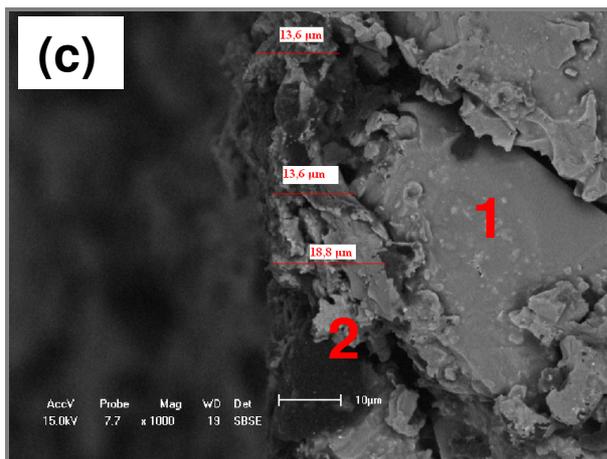
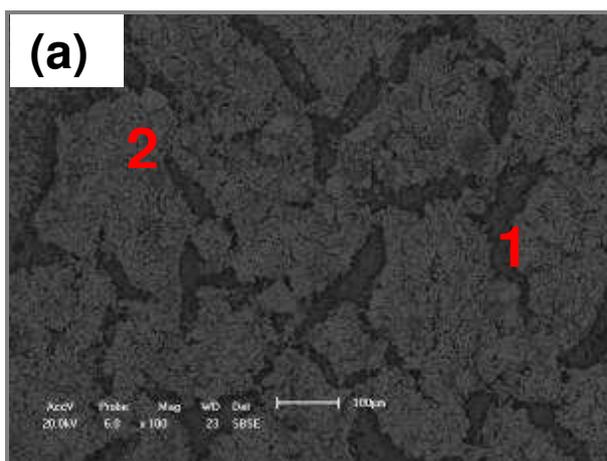


Figura 38 - MEV da membrana assimétrica MEG: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.

Na Figura 37 (b) verifica-se a presença de aglomerados de diferentes tamanhos e na forma de placas soltas, o que pode ter contribuído para o aparecimento das fissuras. A Figura 37 (c) apresenta uma análise da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, onde se verifica a formação de placas, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 2, onde se observa uma leve camada depositada do TiO_2 sobre o suporte. Esta leve camada apresenta uma espessura de aproximadamente $15 \mu\text{m}$ (média de três medidas), que indica a formação da membrana.



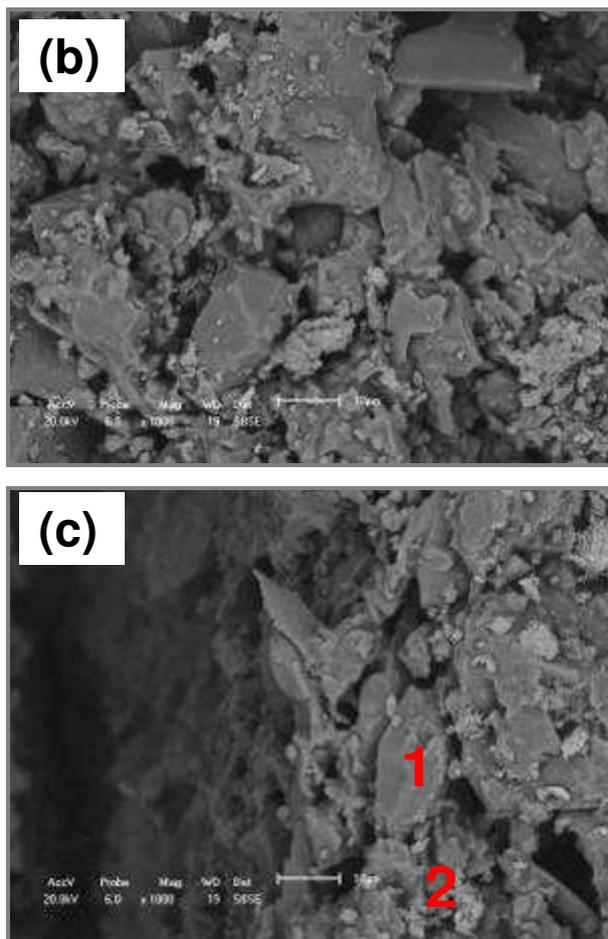


Figura 39 - MEV da membrana assimétrica MEOx: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.

Na Figura 38 (a) observa-se que na superfície da camada de TiO_2 depositada na membrana MEOx houve irregularidades no recobrimento, como apresentado pelo ponto um, mas com a formação de grãos homogêneo representado pelo ponto dois. Na Figura 38 (b) verifica-se a presença de aglomerados de diferentes tamanhos e na forma de placas soltas e que pode ter contribuído para o aparecimento das fissura, como observado na Figura 37 (a). A Figura 38 (c) apresenta uma análise da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto um, onde se verifica grãos grandes, com porosidade intergranular característicos do suporte tubular de alumina, e uma segunda indicada pelo ponto dois, onde se observa a camada depositada com grãos na forma de placas e tamanho bem inferior ao do suporte. Verifica-se também que houve a penetração do TiO_2 nesse suporte, não possibilitando a formação da membrana.

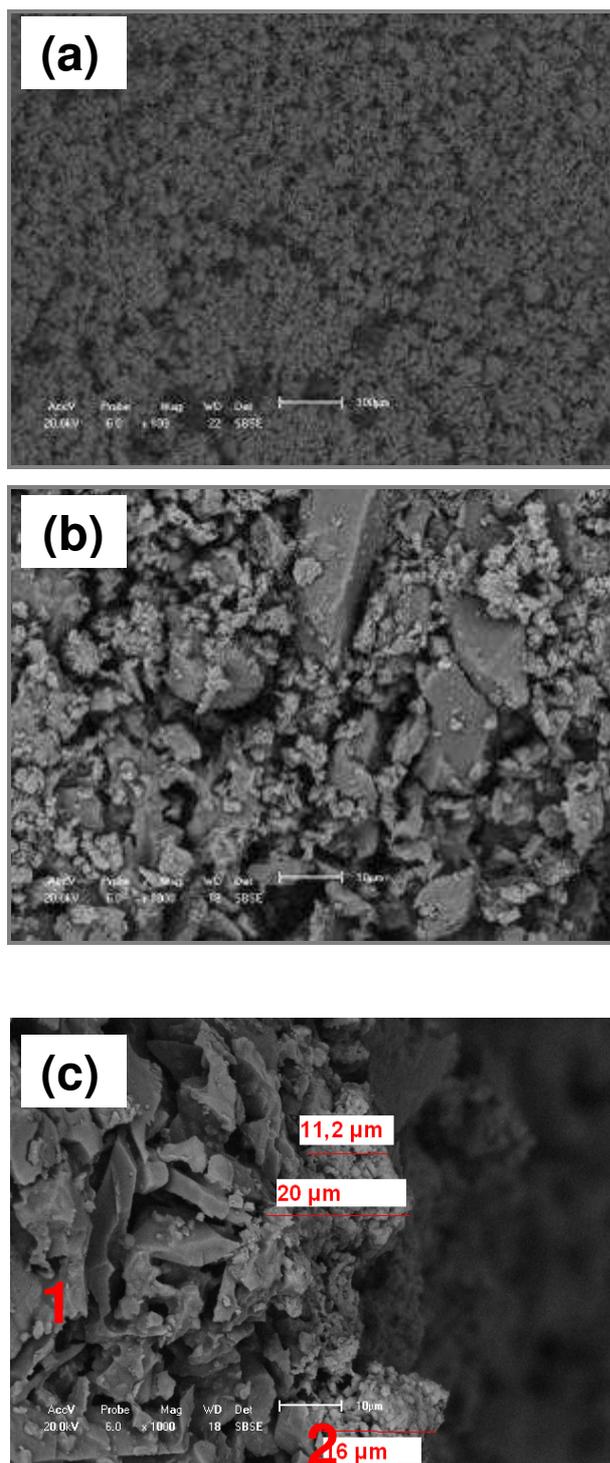


Figura 40 - MEV da membrana assimétrica MEu: (a) aumento 100 e (b) 1000 vezes da seção longitudinal e (c) aumento de 1000 vezes da seção transversal.

De acordo com a Figura 39 (a) observa-se a superfície da camada de TiO_2 obtida, com uma distribuição homogênea da camada coberta, apresentando pequenas falhas no recobrimento na superfície do suporte descoberta para o

aumento de 100 vezes. Na Figura 39 (b) verifica-se a presença de aglomerados de diferentes tamanhos e na forma de placas soltas.

Na Figura 39 (c) observa-se uma análise da microestrutura transversalmente, onde se tem duas regiões distintas. A região indicada pelo ponto 1, onde se verifica grãos grandes em forma de placas, com porosidade intergranular característico do suporte tubular de alumina, e uma segunda indicada pelo ponto 2, onde se observa a camada depositada com aglomerados mais grossos, na qual pôde haver a formação da membrana. Esta camada apresenta uma espessura de aproximadamente 16 μm (média de três medidas), que representa a formação da membrana.

Com base nos resultados verifica-se que ocorreu a formação de membranas com as amostras na seguinte seqüência de espessura: $MEu > MEg > MEcb$. Isso ocorreu pelas amostras de Eu, Eg e Ecb apresentarem na distribuição granulométrica dos pós de TiO_2 , distribuição larga e bimodal, levando possivelmente a formação de partículas mais grosseiras ou maiores, permitindo a formação da camada. Para as amostras de MEac, MEan e MEox não se pôde observar a formação da membrana devido os aglomerados mais finos que se formaram terem penetrado no suporte. Possivelmente pela característica da morfologia mais fina destas amostras, o que proporcionou a penetração das partículas e/ou aglomeradas no suporte.

4.3.2 Análise granulométrica do efluente sintético

A Figura 40 apresenta a curva do valor de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa do efluente sintético utilizado para as medidas de fluxo com água contaminada ou efluente sintético.

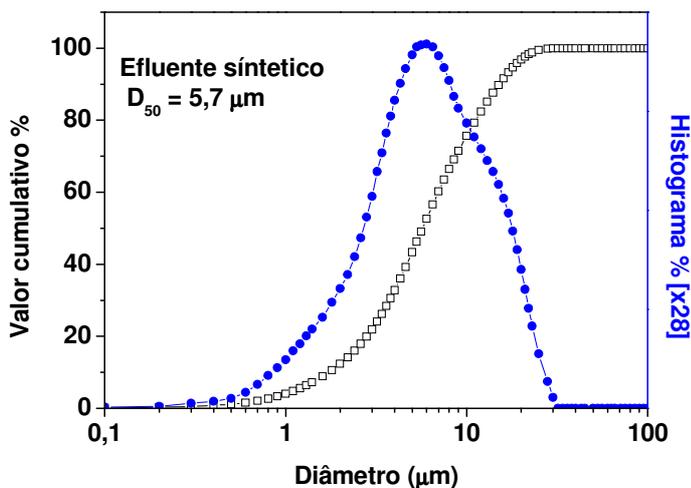


Figura 41 - Valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa do efluente sintético.

De acordo com a Figura 40 pode-se observar que 50% das partículas do efluente sintético possui tamanho abaixo de 5,7 μm e diâmetro médio das partículas de 7,2 μm , com isso pode-se evidenciar que como as membranas obtiveram rendimentos entre 95 a 97% e turbidez menor que 1,4 NTU, a maioria dos poros da membrana possui diâmetro menor do que 5,4 μm .

Assim as membranas resultantes MEcb, MEG e MEu podem provavelmente serem classificadas como membranas de microfiltração e que provavelmente tenha boa permeabilidade. Para confirmação mais detalhada desse resultado é necessária a análise de porosimetria de mercúrio, para se determinar a permeabilidade das membranas.

4.3.3 Medidas de fluxo (água dessalinizada)

A Figura 41 apresenta as medidas de fluxo das membranas cerâmicas assimétricas de MEac, MEan, MEcb, MEG, MEox e MEu com as pressões P0, P1 e P2. Com o objetivo de estudar o efeito da permeabilidade da membrana obtida, foram realizados ensaios de laboratório para observar comportamento de fluxo de água dessalinizada em amostras de membranas cerâmicas assimétricas de MEac,

MEan, MEcb, MEg, MEox e MEu. Usando o tempo total de teste de 60 minutos para cada membrana e pressões de 0,05 – 2,0 kgf/cm², foi observado o comportamento do fluxo para as seis membranas. Em cada amostra de membrana foi realizado a variação das três pressões.

De acordo com o resultado observado na Figura 41, verificou-se que para todas as pressões avaliadas ocorre uma queda no fluxo com o tempo, para todas as membranas testadas. A queda no fluxo com o tempo é causada principalmente pelo entupimento dos poros pela água adsorvida na superfície dos mesmos. O aumento da pressão de 1,0 kgf/cm² para 2,0 kgf/cm² causou uma redução de fluxo para as membranas MEac, MEan, Meg e MEu . Somente nas MEcb e MEox, não reduziram o fluxo. Isso pode ter ocorrido, devido os testes terem sido realizados com pressões diferentes, mas na mesma membrana. Então após duas medidas realizadas, os poros já estão obstruídos por consequência da adsorção superficial das hidroxilas na superfície dos poros, levando a se obter um menor fluxo na pressão de 2 kgf/cm², com essa adsorção da membrana houve entupimento dos poros.

Para as medidas de fluxo com três pressões diferentes, verificou-se que a pressão de 1 kgf/cm² favoreceu ao maior fluxo para quase todas as amostras. Então se definiu que essa pressão seria suficiente para se obter um bom resultado para se trabalhar com a água contaminada.

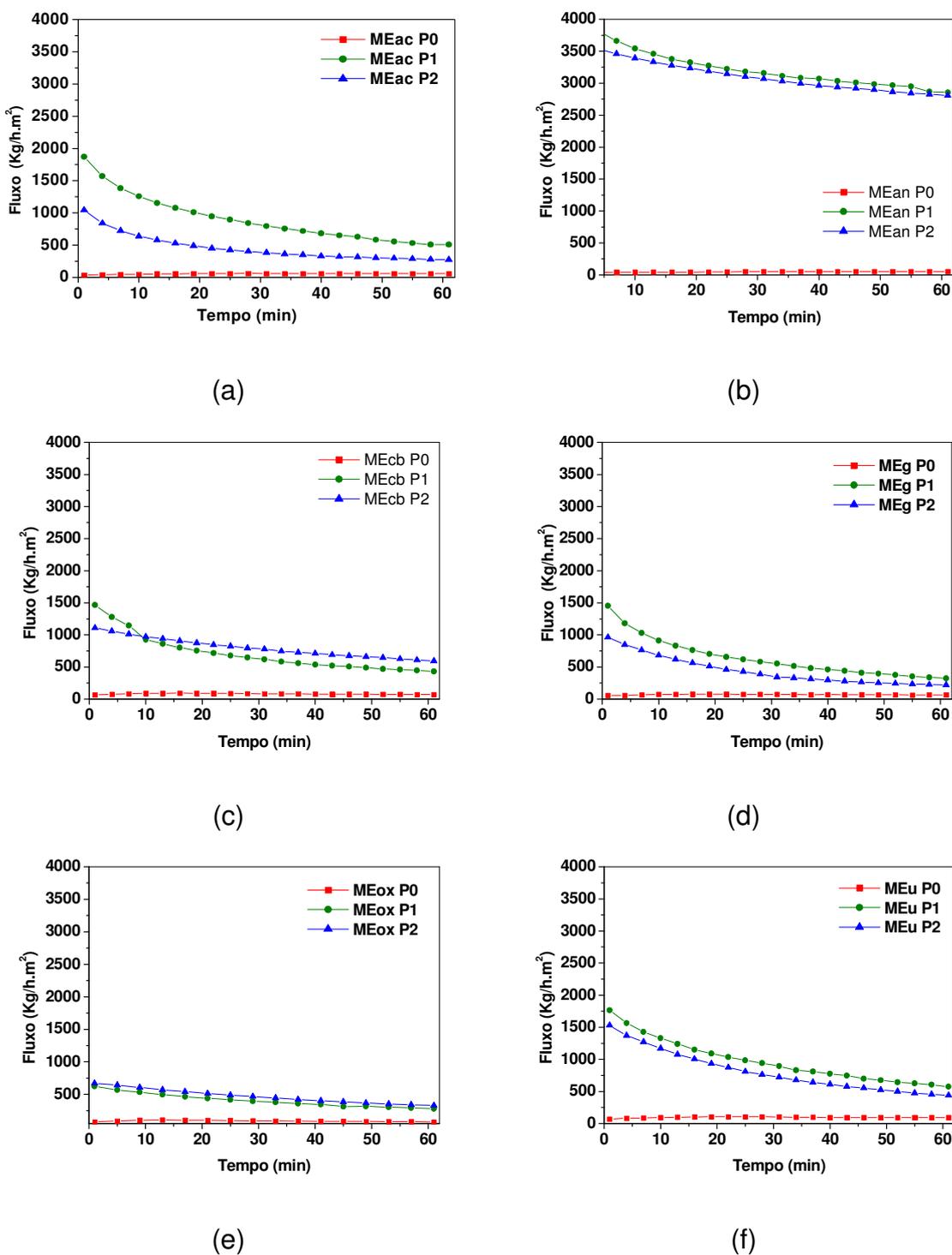


Figura 42 – Fluxo das membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 (a) MEac, (b) MEan, (c) MEcb, (d) MEg, (e) MEox e (f) MEu com as pressões de 0,05, 1,0 e 2,0 kgf/cm^2 .

4.3.4 Medida de fluxo (Efluente sintético)

A Figura 42 representa a medida de fluxo para as membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 (a) MEac, (b) MEan, (c) MEcb, (d) MEg, (e) MEox e (f) MEu.

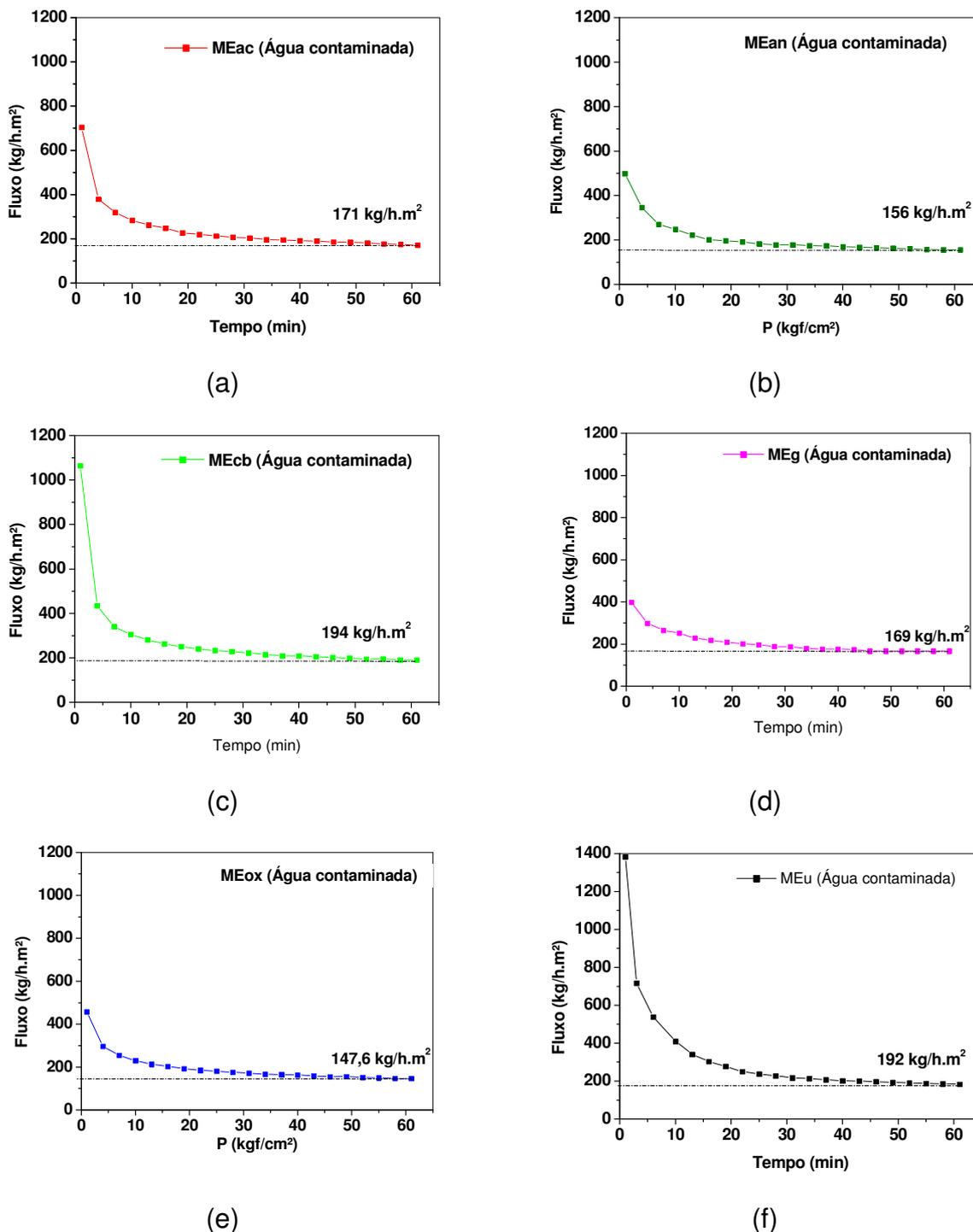


Figura 43 – Fluxo de água contaminada com as membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 , (a) MEac, (b) MEan, (c) MEcb, (d) MEg, (e) MEox e (f) MEu.

De acordo com a Figura 42 pode-se observar que a medida de fluxo da água contaminada para as membranas (c) MEcb, (f) MEu e (a) MEac, iniciaram com alto fluxo, havendo uma queda brusca até o tempo de 40 minutos, a partir deste tempo o fluxo permaneceu constante. Isto é, com o tempo total de 60 minutos para essas três membranas significa que houve um maior rendimento, e também as que obtiveram maior fluxo. As membranas (b) MEan, (d) MEg e MEox apresentaram baixo fluxo já no início da permeação, permanecendo constante no final a partir dos 400 min. Este comportamento foi atribuído ao fenômeno de adsorção na membrana, fazendo com que houvesse a obstrução dos poros.

Este efeito também foi observado por Azevedo (2010), quando obteve Al_2O_3 por reação de combustão para obtenção de membranas assimétricas avaliando diferentes condições de aquecimento externo. Com a membrana sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, o maior fluxo permeado foi de $40,28\text{ kg/h.m}^2$, no primeiro minuto de operação do sistema, com o passar do tempo o fluxo diminuiu ainda mais, ocorrendo a adsorção de água nos poros da membrana, causando entupimento dos poros, levando assim, a uma diminuição do fluxo permeado. Quando comparado o valor desse fluxo, com os observados para as membranas supracitadas, observa-se que os valores alcançados neste trabalho foram bem superiores

França (2006) e Silva (2009) quando obtiveram membranas de alumina comercial, também observaram o mesmo comportamento com a de hidratação da membrana, e assim reduzindo o fluxo do permeado.

Assim, comparando as membranas com base nas medidas de fluxo, pode-se classificá-las na ordem decrescente de fluxo, na seguinte seqüência: MEcb > MEu > MEac > MEg > MEox > MEan.

4.3.5 Fluxo relativo, rendimento das membranas e turbidez

Na Tabela 10 encontram-se as medidas do fluxo relativo e rendimento de cada amostra que passou através das membranas de TiO_2 e turbidez.

Tabela 12 – Fluxo relativo e rendimento das amostras de água contaminada

Amostra	Fluxo relativo (kg/h.m ²)	Rendimento (%)	Turbidez (NTU)
MEac	128,61	96	1,33
MEan	138,41	95	1,13
MEcb	157,80	96	1,21
MEg	111,99	95	1,49
MEox	121,48	96	1,21
MEu	185,46	97	0,99

De acordo com a Tabela 10 pode-se observar que o maior fluxo relativo e maior rendimento foram obtidos com a membrana de MEu. E a membrana MEg foi a que apresentou menor fluxo relativo e menor rendimento, isso devido a mesma apresentar aglomerados grandes e densos, dificultando a passagem do fluxo, diferentemente da membrana de MEu que apresentou aglomerados grandes, mas de aspecto frágil e com característica de espumas ou flocos porosos, facilitando a passagem de fluxo.

Em termos de eficiência do processo de separação considera-se que a membrana MEu foi a que apresentou melhor relação entre fluxo e capacidade de separação, mostrando assim a eficiência das membranas assimétricas de TiO₂. Em termos de utilização para separação de águas contaminadas com turbidez de aproximadamente 30 NTU, as membranas assimétricas de TiO₂ também se tornaram eficazes, apresentando valores de turbidez abaixo de 1,49 NTU. São medidas de valores permitidas para água potável (1-5 NTU). A menor turbidez apresentada foi para a de MEu, 0,99 NTU.

4.3.6 Conclusões parciais, Etapa III:

1. Foram preparadas com sucesso as membranas assimétricas de TiO₂ com seis combustíveis estudados;
2. A membrana MEu apresentou superfície homogênea, com espessura de 16 µm e não foi observado a presença de trinca;
3. No processo de separação com água contaminada as membranas assimétricas de TiO₂ apresentaram grande eficiência em termos de separação, todos os permeados apresentaram baixa turbidez, menor que 1,49 NTU.
4. A menor turbidez apresentada no permeado foi a membrana MEu.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos com os diferentes combustíveis estudados para a obtenção de membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 por reação de combustão, pode-se concluir que:

1. A sintetização para a formação dos pós de TiO_2 com os seis combustíveis (ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazina, glicina, dihidrazina oxálica e uréia), foi realizada com sucesso;
2. A viabilidade econômica no processo de síntese vai depender do combustível utilizado;
3. As membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 foram obtidas claramente nas amostras de MEu, MEcb e MEg;
4. A obtenção das membranas em larga escala vai depender também do combustível utilizado e do precursor;
5. No processo de separação com água contaminada as membranas assimétricas de TiO_2 mostraram grande eficiência em termos de separação, rendimento acima de 95%, todos os permeados apresentaram baixa turbidez, menor que 1,49 NTU, valor permitido para água potável.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo mais detalhado no recobrimento das membranas, aumentando o número de camadas;
- Realizar testes de fluxo de água dessalinizada e água contaminada com no mínimo três membranas;
- Avaliar o ensaio de porosimetria de mercúrio identificando o tamanho de poro das membranas;
- Realizar estudo de refinamento por Rietveld para quantificação das fases e avaliar a influências das fases no uso do TiO_2 como fotocatalisador;

REFERÊNCIAS

ALBERICI, R. M. ; JARDIM, W. F. **Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide.** Applied catalysis. B, Environmental., 14, p. 55-68, 1997.

ARUNA, S. T.; RAJAM, K. S. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite. **Materials Research Bulletin** 39, p. 157–167, 2004.

AZEVEDO, V.V.C. **Obtenção de alumina por síntese de combustão para preparação de membranas assimétricas.** Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2010.

ACDLABS - Advanced Chemistry Development. Disponível em www.acdlabs.com. Último acesso em janeiro de 2009.

BACKMAN, N. N. **A stoichiometric coefficient reflecting the elemental composition of fuel and oxidizer** Combustion Explosion Shock Waves, 4, p. 16-19, 1968.

BENFER, S.; POPP, U.; RICHTER, H.; SIEWERT, C.; TOMANDL, G.; **Development and Characterization of Nanofiltration Membranes, Separation and Purification Technology**, 22-23, 231-237, Germany, 2001.

BENDER, J.; GONZALEZ, J.A. **Microwave augmented combustion synthesis of group VI nitride and carbide nanolayers on metal substrate**, National Science Foundation, 2002, University of Illinois, Chicago, August 1, 2002, p. 12-17.

BERTONI, G.; BEYERS, E.; VERBEECK, J.; MERTENS, M. ; COOL, P. ; VANSANT, E.F. ; TENDELOO, G.V. **Quantification of crystalline and amorphous content in porous TiO₂ samples from electron energy loss spectroscopy.** Ultramicroscopy, 106, p. 630 – 635, 2006.

BRAUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. S. e TELLER, E. **On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases.** Journal American Chemistry Society, v. 62, p.1723, 1940.

BHAVE, R.R., **Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.

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

CASTAÑEDA L.; ALONS, J. C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J. M.; RAÑUELOS. **Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films**. *Materials Chemistry and Physics*, 77, p. 938 – 944, 2003.

CHEN, J.; LIU, M.; ZHANG, L.; JIN, L. **Application of nano TiO₂ towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method**. *Water research*, 37, p. 3815-3820, 2003.

CHICK, L. A.; PEDERSON, L. R.; MAUPIN, G. D.; BATES, J. L.; THOMAS, L. E. and EXARHOS, G. J. **Glycine-nitrate combustion of ceramic powders**. *Materials Letters*, 10, p. 6 – 12, 1990.

CHOI, Y. J.; SEELEY, Z.; BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S.; AKBAR, S. A. **Aluminum-doped TiO₂ nano-powders for gas sensors**. *Sensors and Actuators B*, 124, p. 111–117, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Síntese e caracterização de pós Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄**. In: 45 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis – SC, 2001,. Anais do 45 CBC. São Paulo - SP: Associação Brasileira de Cerâmica, v. CD ROM. p. 201-212, 2001.

COSTA, A. C. F. M. ; TORTELLA, E. ; KAUFMAN, M. J.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Effect of Heating Conditions During Combustion Synthesis on the Characteristics of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanopowders**. *Estados Unidos. Journal of Materials Science*, 37, p. 3569-3572, 2002.

COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2002.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics, Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices**. Ed. American Scientific Publishers, 2008.

COT, L., **Les membranes inorganique: une nouvelle classe de materiaux céramique**, *Journal Chimistry Physics*, 88, p. 2083 – 2095, 1991.

DESHPANDE, K.T. **Nanoscale advanced materials using aqueous combustion synthesis**, Ph. Dissertation, University of Notre Dame, Indiana, USA, 2005.

DIAS, L. L.; MARIANO, W. A.; BOSCHI, A. O. **Cerâmicas Porosas Obtidas Pela Combinação de Matérias Primas Com Diferentes Tamanhos de Partículas**. In: 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia - SP. Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia - SP, 1995, v. 2. p. 858 - 862.

DIEBOLD, U. **The surface science of titanium dioxide**. *Surface Science Reports*, 48, p. 53-229, 2003.

FILHO, R.B.S. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio.** (Dissertação) Universidade de São Paulo – Instituto de Química, 2007.

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

FOX, M. A.; DULAY, M. T. **Heterogeneous photocatalysis.** Chemistry Review. 93, p. 341- 357, 1993.

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

FREITAS, N. L.; MANIERO, M. G.; COURY, J. R. **Filtração de aerossóis em altas temperaturas utilizando filtros cerâmica dupla camada: influência do diâmetro de partícula na eficiência de coleta** In: 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002. Curitiba. Anais em CD do 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2002.

FREITAS, N. L.; SANTANA, C. P.; COSTA, D. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. **Obtenção de Alumina por Reação de Combustão para Preparação de Membranas Cerâmicas Tubulares Assimétricas.** VI Congresso Ibero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membrana. Campina Grande-PB, 2007.

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

GANESH, I.; SIRINIVAS, B.; JOHNSON, R.; SAHA, B.P.; MAHAJAN, Y.R. **Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesized MgAl₂O₄ powders,** British Ceramic Transactions, 101, p. 247-254, 2002.

GARCIA, R. Combustíveis e Combustão Industrial. Rio de Janeiro. Ed. Interciência, 2002.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F **Cellular solids: structure and properties.** Cambridge: Pergamon, 1988.

GRANT, F.A., **Proprieties of rutile (Titanium Dioxide)** Review. Modern Physicals. 31, p. 646 - 674, 1959.

GREEG, S. J.; SING, K. S. W., “**Adsorption, Surface and Porosity**”, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.

GOMES, J. ; SERRA, O. A.; PIRES, A. M.; **Luminóforo azul preparado a partir do método de combustão**. Eclética Química, Araraquara, ano/vol. 27, número 1 especial, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2002.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro, e-papers, 1ª Edição, 2006.

HELBERG, H. W.; KOSE, V.; ANGEW, Z. **Die Breitbandige Absorption elektromagnetischer Wellen durch dunner Ferritschichten**, Zeitschrift für angewandte Physik , v. 19, p. 509-514, 1965.

HSIEH, H. P. **Inorganic membranes for separation and reaction**. Journal of the American Ceramic Society. Elsevier Science B.V., USA, p. 591, 1996.

HWANG, CHYI-CHING; WU, TSUNG-YUNG; WAN, J.; TSAI, JIH-SHENG. **Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders**. Materials Science and Engineering, v. B 111, p. 49–56, 2004.

HWANG, C.-C., TSAI, J.-S., HUANG, T.-H., PENG, C.-H., CHEN, S.-Y. **Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value**. Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, p. 382-389, 2005.

INNOCENTINI, M. D. M. **Filtração de gases a altas temperaturas**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 266f, 1997.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V. R. **A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture**. Combustion and Flame, 40, p. 71 - 79, 1981.

JUNG, C.H.; PARK, J.Y.; OH, S.J.; PARK, H.K.; KYM, Y.S.; KIM, D.K.; KIM, J.H. **Synthesis of Li₂TiO₃ ceramic breeder powders by the combustion process**. Journal of Nuclear Materials, 253, p.230 - 212, 1998.

KAHL, T; SCHRÖDER , Kai-WILFRID, **"Aniline" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**; John Wiley & Sons: New York. 2007.

KANARY, A.M., **Introduction to Combustion Phenomena**, Gordon and Breach Science Publishers, 1975.

KEAR, B. H.; McCANDLISH, L. E.; **Nanostructured W-base materials synthesis processing and properties**. Journal of Advanced Materials, 25, p. 11-19. 1993.

KIMINAMI, R. H. G. A., MORELLI, M. R.; FOLZ, D. ; CLARK, D. E.; **Microwave Combustion Synthesis of Al₂O₃/SiC Powders**. Proceedings of the World Congress on Microwave an RF processing: The American Ceramic Society, 3, p. 189-196, 2000.

KIMINAMI, R. H. G. A. **Combustion synthesis of nanopowder ceramic powders.** Kona Powder and Particle 19, p. 156-165. 2001.

KINGSLEY, J. J. e PEDERSON, L.R. **Energetic Materials in Ceramics Synthesis.** Journal of Materials Research Society Symposium Proceedings, 296, p-361-366, 1993.

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

KRAMPT, Robert. Disponível em www.youtube.com/watch?v=wokAx5tHxXU. Acesso em julho de 2010.

LI, W.; LI, J.; GUO, J. **Synthesis of Nanocrystalline CoAl₂O₄ Spinel Powder by Low Temperature Combustion**, Journal European Ceramic Society, 23, p. 2289 - 2295, 2003.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** 75^a ed. Florida, USA, 1995.

LOUER, D.; ROISNEL, T. DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

MAIA, A. **Titânio** In: Relatório Ministério de Minas e Energia. Sumário mineral 2004. Brasília: 2004b. v. 24. p. 7-33. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/enportal/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2004/Titânio>>. Acesso em: 19 setembro de 2009.

MANOHARAN, S. S. PATIL, K. C. **Combustion synthesis of metal chromite powders.** Journal of the American Ceramic Society, v. 75, n.4, p. 1012-1015, 1992.

McCRITTRICK, J.; SHEA, L.E.; BACALSKI, C.F.; BOSZE, E.J. **The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis**, Displays, 19, p. 169-172, 1999.

MEYER, K., LORENZ, P, BOHL – KUHN, B., KLOBES, P. **Porous Solids and Their Characterization**; Methods of investigation and application; Crystal research and technology, 29, p. 903-930, 1994.

MIMANI, T. **Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates.** Journal of Alloys and Compounds, 315, p. 123-128, 2001.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica.** 7^aed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1981.

MUNIR, Z.A.; ANSEMI-TAMBURINI, U. Self-propagating Exothermic Reactions: **The synthesis of High-Temperature Materials by Combustion**, Materials Science Reports, 3, p. 277-365, 1998.

NIYAMA, E.; ALENCAR, A.C.; VILA, L.D.; STUCCHI, E.B.; DAVOLOS, M.R. **Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio.** Química Nova, 27, no.2 São Paulo Março/Abril. 2004.

OLIVEIRA, C. M. A.; SANTOS, L. A.; BOSCHI, A. O., **Preparo e Caracterização de Filme Fino Poroso de Al_2O_3 Via Sal de Alumínio pelo Processo Sol-Gel**, In: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 1996, Águas de Lindóia. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, p. 79-81, 1996.

PAULO, E. G. **Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico Absorvedor de Microondas.** Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE- Rio de Janeiro – RJ, 2006.

PECHINI, M. P., **Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating method using the same to for a capacitor.** Us Patent 3.330.697. Julho, 1967.

PERRY, R.H. e CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**, 5ª Ed. Guanabara Dois, rio de Janeiro, RJ, 1986.

PUROHIT, R. D., SHARMA, B. P., PILLAI, K.T., TYAGI, A. K. **Ultrafine ceria powder s via glycine-nitrate Combustion.** Materials Research Bulletin, 36, P. 2711 - 2721, 2001.

RAMANATHAN, S., ROY, S. K., BHAT, R., UPADHYAYA, D. D. BISWAS, A. R. **Alumina powders from aluminum nitrate-urea and aluminum sulfate urea reaction: the role of the precursor anion and process conditions on characteristics.** Ceramics Internacional, 23, p.43 – 45, 1997.

RAO, G. R.; MISHRA, B.G.; SAHU, H.R. **Synthesis of CuO, Cu and CuNi alloy particles by solution combustion using carbohydrazide and N -tertiarybutoxy-carbonylpiperazine fuels.** Materials Letter, v. 58, p. 3523-3527, 2004.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. USA: Jonh Wiley e Sons, Inc. 1995.

RODELLA, C.B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportado em TiO_2 .** Tese de Doutorado: Universidade de São Paulo - Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, p. 134, 2001.

SANSONOV, G.V., **The oxide handbook**, IFI/Plenum Press, New York, 1982.

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

SANTOS, P. T. A. **Síntese via reação de combustão de catalisadores NiFe₂O₄ utilizados nas reações de deslocamento de vapor d'água (WGRS) e oxidação seletiva (PROX)**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande- PB, 2007.

SANTOS, F. de P. **Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para utilização como biomaterial**. 2002. 119 f. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2002.

SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; **Efeito da concentração da suspensão coloidal na formação de membranas suportadas de SnO₂**. In: Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia-SP, junho 1995. Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, junho 1995.

SANTOS E.P.; SANTOS, L.R.B., SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H, **Análise da cinética de formação de membranas suportadas de SnO₂**. In Anais do 12º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CEBCIMAT). Anais do 12º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CEBCIMAT), p.145, 1996.

SANTOS, J. G.; OGASAWARA, T. **Síntese do TiO₂ na fase rutilo em baixas temperaturas**. Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, junho 2007.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; BANUMATHI ARABINDOO, BAHNEMANN, D. W. and MURUGESAN, V. **Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst**. Water Research, v. 38, p. 3001 – 3008, 2004.

SAHU, D.R.; HONG, L.Y. SHENG-CHANG WANGB, JOW-LAY HUANG. **Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature**. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, doi:10.1016/j.micromeso.2008.08.013.

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

SILVEIRA, A. J. A. Estrutura e reatividade dos compostos orgânicos. Disponível em <http://www.ebah.com.br/quamica-organica-efeito-da-estrutura-nas-propriedades-fasicas-pdf-a14694.html>. Acesso em 14 dezembro de 2009.

SMITHA, P.; PANDEY, P.K.; GAJBHIYE, N.S. Polyol based auto-combustion synthesis of nanostructured PZT and its characterization. **Materials Chemistry and Physics**, 109, p. 500–505, 2008.

SÖKMEN, M.; ÖZKAN, A.; **Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 147, p. 77-81, 2002.

SOUSA, V. C.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Combustion process in the synthesis of ZnO-Bi₂O₃**. *Ceramics International*, v. 26, p. 561-564, 2000.

SOUTO, K.M.; VILAR, M. A.; H.L. COSTA, A.C.F.M.; GAMA, L.. **Estudo sobre o tempo de deposição de membranas de TiO₂ para tratamento de efluentes de petróleo**. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro : Agência Nacional de Petróleo, 2005. v. CDROM. p. 1-7.

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

STROPPIA, D. G.; GIRALDI, T. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. **Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos**. *Química Nova*, 31, 7, p. 1706-1709, São Paulo-SP, 2008.

TONIOLO, J. C. **Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução**. Tese de Doutorado Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2009.

VALENTE, P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANOD. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. **Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio**. *Eclética Química*, 30, 4, p. 7-13, São Paulo-SP, 2005.

VANIM, J.A. **Alquimistas e Químicos: o Passado, o Presente e o Futuro**. 12ª Ed. São Paulo, Editora Moderna, 1999.

VIANA, M. M; **Materiais Porosos**, Monografia, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2004. Disponível em <http://www.cecimig.fae.ufmg.br/wp-content/uploads/2008/04/>. Último acesso: julho de 2008.

WEBQC - BALANCE CHEMICAL EQUATION - ONLINE BALANCER. Disponível em: www.webqc.org/balance.php. Último acesso em março de 2009

WU, K.H., TINGA, T. H., LIA, M.C., HOB, W. D. **Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO₂-doped NiZn ferrite by using various fuels.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 298, 1, p. 25–32, 2006.

ZAWADZKI, M.; WRZYSZCZ, J.; STREK, W. e HRENIAK, D. **Preparation and optical properties of nanocrystalline and nanoporous Tb doped alumina and zinc aluminate** Journal of Alloys and Compounds, 323-324, p. 279-282, 2001.

ZHANG, Y.; STANGLER, G. C. **Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process.** Journals Materials Research, 9, p. 1997 – 2004, 1994.

USHIMA, Ademar. **Calor da chama depende do material queimado SUPER INTERESSANTE.** Edição 126 março/1998.

ANEXO I

I1- Escolha da temperatura utilizada para preparação dos pós de TiO₂ por diferentes combustíveis.

Inicialmente para realização da síntese de TiO₂ por reação de combustão, foram utilizados os seguintes combustíveis: anilina, ácido cítrico monohidratado, carbohidrazina, dihidrazina oxálica, glicina e uréia, variando as temperaturas de 500, 600 700 e 800°C, na composição estequiométrica sem excesso, como apresentado na Tabela T1.

Tabela T1 – Avaliação da temperatura da chama, tempo de chama e se houve ou não chama para cada combustível.

Combustível	Massa do combustível (g)	Massa do Isopropóxido (g)	T (°C) Mufla	Tempo da chama (min)	Houve chama	T da chama (°C)	Código da amostra	Comentários
Ureia	10,296	4,06	700	01:08	Sim		Eu ₁	Comp. estequiométrica, 15 min
Ureia	10,296	4,06	800	01:05	Sim		Eu ₂	Comp. estequiométrica, 15 min
Ác. Cítrico monohidratado	12,008	4,06	600	01:25	Sim		Eac ₁	Comp. estequiométrica, 30 min
Ác. Cítrico monohidratado	12,008	4,06	500	01:00	Sim		Eac ₂	Comp. estequiométrica, 30 min
Anilina	3,086	4,06	600	00:44	Sim		Ean	Comp. estequiométrica, 15 min.
Carbohidrazina	11,583	4,06	600	00:30	Sim		Ecb ₁	Resultou pó preto com pequena quantidade
Anilina	3,086	4,06	500	00:44	Sim		Ean	Comp. estequiométrica, 15 min.
Uréia	10,296	4,06	600	01:00	Sim		Eu ₃	Comp. estequiométrica, 15 min
Uréia	10,296	4,06	900	02:10	Sim		Eu ₄	Comp. estequiométrica, 15 min
Dihidrazina oxálica	10,122	4,06	700	03:00	Sim		Eox	Comp. estequiométrica, 15 min
Anilina	3,086	4,06	500	00:55	Sim		Ean	Comp. estequiométrica, 15 min
Dihidrazina oxálica	10,122	4,06	600		Não		Eox ₁	Comp. estequiométrica, 15 min; PM/40
Uréia	18,018	7,1065	700	01:48	Sim	854	Eu ₁	Comp. estequiométrica, 15 min; PM/40
Glicina	8,560	4,06	700		Não		Eg	Comp. estequiométrica, 15 min; PM/40

Carbohidrazina	20,2702	7,1065	700	20:35	Sim	620	Ecb	Comp. estequiométrica, 15 min; PM/40
Ác. Cítrico monohidratado	21,014	7,1065	700	00:35	Sim	733	Eac	Comp. estequiométrica, 15 min; PM/40

Quando se obteve aproximadamente 2g de pós, foram realizadas as análises de difração de raios-X. Com os resultados, comprovou-se que a temperatura de 700°C foi favorável para a formação da fase rutilo em todos os combustíveis. A partir daí as reações de combustão foram realizadas no forno mufla com a temperatura de sintetização de 700°C.

I2- Avaliação da pressão de compactação dos corpos de prova

Para determinar a melhor pressão de compactação, ou seja, pressão ideal, que possibilite a formação dos suportes com maior densidade a verde e livre de imperfeições superficiais como trincas e laminações foi realizado um estudo variando a pressão de 15MPa a 100MPa, determinando-se a densidade geométrica para cada pressão avaliada. A densidade geométrica foi determinada pela equação (A1):

$$D = m / V \quad (A1)$$

onde: m é a massa em gramas da amostra e V é o volume em g/cm^3 .

O volume foi calculado usando a área da secção transversal (A) em cm^2 da amostra multiplicado por sua espessura (e) em cm.

$$V = A \times e = \pi R^2 \times e \quad (A2)$$

Onde, R é o raio em cm da amostra.

Em seguida construiu-se um gráfico de densidade (D) em função da pressão de compactação (P_c). A partir desta análise foi determinada a pressão ideal que foi utilizada para confecção das amostras para sinterização e posterior caracterização.

Determinada a pressão ideal para compactação dos suportes, os mesmos foram calcinados em três condições diferentes: 300°C/2h, 600°C/2h e 1200°C/2h. Após calcinação foram determinadas as densidades para cada condição.

A Figura A1 apresenta o comportamento da densidade em função da pressão de compactação. A partir deste gráfico foi determinada a pressão ideal que foi utilizada para confecção das amostras para sinterização e posterior caracterização.

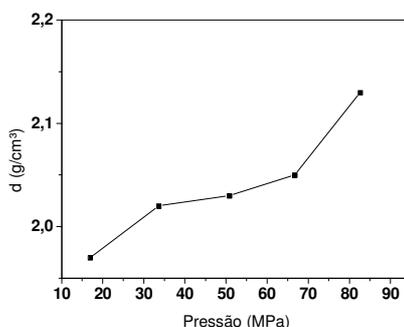


Figura A1 - Densidade em função da pressão de compactação.

A partir da Figura A1 pode-se observar um aumento da densidade até a pressão de 51 MPa. Em seguida, observa-se novamente um crescente aumento até atingir a densidade de $2,13 \text{ g/cm}^3$ em 83 MPa.

Durante a compactação, ocorre a quebra de aglomerados e/ou partículas, de forma que, o melhor empacotamento se dá pelo rearranjo destes aglomerados e/ou partículas com o aumento da pressão, o que tende a aumentar a densidade.

De acordo com Helberg (1965), um bom empacotamento é considerado quando a densidade relativa (densidade experimental/densidade teórica) do compacto se encontra em torno de 50% da densidade teórica.

De acordo com a Figura A1, este valor seria de 83 MPa. Porém, uma pressão de compactação ideal, não é apenas a que forneça a densidade relativa próxima ou igual a 50%, mas sim, aquela que além de uma boa densidade relativa, possibilite a compactação de corpos livres de defeitos, tais como: laminações, trincas internas e gradientes de prensagem não uniforme.

Assim, observou-se que as amostras acima de 67 MPa apresentaram a formação de cavidades superficiais (típica de elevada pressão de compactação, que leva o punção da prensa a arrancar o material da superfície das amostras), laminações e trincas superficiais visíveis macroscopicamente.

Então, considerando uma boa densidade de compactação e a ausência de defeitos superficiais macroscópicos, a pressão ideal para compactação das amostras de alumina foi 51 MPa.

13. Medidas físicas dos suportes

A Tabela T2 exhibe os resultados de densidade a verde (D_V), densidade após calcinação a 300, 600 e 1200°C dos suportes alumina em forma de pastilhas.

De acordo com os resultados da Tabela T2, pode-se verificar que os valores de densidade a verde relativa não apresentaram mudanças significativas após as sinterizações de 300, 600 e 1200°C , obtendo em média 51%, isso ocorreu devido uma boa compactação das amostras na pressão utilizada. Este resultado também pode ser justificado pelo fato de que todas as amostras estudadas são compostas por aglomerados moles (facilmente quebrados) de partículas nanométricas ligadas por forças fracas e com porosidade interpartícula.

Tabela T2 - Densidade dos suportes de alumina, a verde e calcinadas a 300 °C, 600 °C e 1200 °C/2h e suas respectivas densidades relativas.

Suportes	D_v (g/cm ³)	D_v/D_t (%)	$D_{300^\circ\text{C}}$ (g/cm ³)	$D_{300^\circ\text{C}}/D_t$ (%)	$D_{600^\circ\text{C}}$ (g/cm ³)	$D_{600^\circ\text{C}}/D_t$ (%)	$D_{1200^\circ\text{C}}$ (g/cm ³)	$D_{1200^\circ\text{C}}/D_t$ (%)
P1	2,046	51,4	2,122	53,3	1,972	49,5	1,932	48,5
P2	2,127	53,4	1,970	49,5	1,971	49,5	2,033	51,1
P3	2,027	51,3	2,020	50,7	1,975	49,6	2,067	51,9
P4	1,971	49,5	2,032	51,0	1,981	49,8	2,034	51,1
P5	2,022	50,8	1,954	49,1	2,051	51,5	1,966	49,4
P6	1,928	49,7	1,973	49,6	1,964	49,3	2,054	51,6

Densidade teórica da alumina é 3,98 g/cm³

Fonte: Burggraaf, 1996.

De uma forma geral os suportes calcinados a 300, 600 e 1200 °C também não apresentaram mudanças significativas em suas densidades relativas, apresentando em média 50,5%, 49,8% e 50,6% respectivamente, mesmo com o aumento da temperatura elas se comportaram sem grandes alterações.

Anexo II

Tabela T7 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=1,0 kgf/cm²- MEan

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 2
			(kg/h.m ²)
78,25	32,51	0,03251	1700,61
73,05	73,05	0,07305	3821,27
69,94	69,94	0,06994	3658,59
67,67	67,67	0,06767	3539,84
66,11	66,11	0,06611	3458,24
64,52	64,52	0,06452	3375,07
63,56	63,56	0,06356	3324,85
62,55	62,55	0,06255	3272,01
61,58	61,58	0,06158	3221,27
60,77	60,77	0,06077	3178,90
60,33	60,33	0,06033	3155,88
59,51	59,51	0,05951	3112,99
58,92	58,92	0,05892	3082,13
58,69	58,69	0,05869	3070,10
57,97	57,97	0,05797	3032,43
57,5	57,5	0,0575	3007,85
57,06	57,06	0,05706	2984,83
56,68	56,68	0,05668	2964,95
56,37	56,37	0,05637	2948,74
54,82	54,82	0,05482	2867,65
54,57	54,57	0,05457	2854,58

Tabela T8 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=2,0 kgf/cm²- MEan

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 3
			(kg/h.m ²)
69,13	23,39	0,02339	1223,54
67,63	67,63	0,06763	3537,751
66,16	66,16	0,06616	3460,854
64,82	64,82	0,06482	3390,759
63,71	63,71	0,06371	3332,694
62,67	62,67	0,06267	3278,291
61,86	61,86	0,06186	3235,92
60,92	60,92	0,06092	3186,748
60,11	60,11	0,06011	3144,377
59,31	59,31	0,05931	3102,528
58,63	58,63	0,05863	3066,957
57,96	57,96	0,05796	3031,909
57,27	57,27	0,05727	2995,815
56,66	56,66	0,05666	2963,906
56,19	56,19	0,05619	2939,32
55,76	55,76	0,05576	2916,827
55,37	55,37	0,05537	2896,425
54,8	54,8	0,0548	2866,609
54,37	54,37	0,05437	2844,115
54,03	54,03	0,05403	2826,33
53,69	53,69	0,05369	2808,544

Tabela T9 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=0,05 kgf/cm²- MEcb

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 1
			(kg/h.m2)
47,04	1,3	0,0013	68,003
47,17	1,43	0,00143	74,80384
47,32	1,58	0,00158	82,65039
47,46	1,72	0,00172	89,97384
47,48	1,74	0,00174	91,02005
47,5	1,76	0,00176	92,06626
47,47	1,73	0,00173	90,49695
47,47	1,73	0,00173	90,49695
47,42	1,68	0,00168	87,88143
47,37	1,63	0,00163	85,26591
47,31	1,57	0,00157	82,12729
47,34	1,6	0,0016	83,6966
47,32	1,58	0,00158	82,65039
47,26	1,52	0,00152	79,51177
47,2	1,46	0,00146	76,37315
47,21	1,47	0,00147	76,89625
47,2	1,46	0,00146	76,37315
47,16	1,42	0,00142	74,28073
47,16	1,42	0,00142	74,28073
47,11	1,37	0,00137	71,66521
47,1	1,36	0,00136	71,14211

Tabela T10 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=1,0 kgf/cm²- MEcb

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 2
			(kg/h.m2)
73,75	28,01	0,02801	1465,214
70,18	24,44	0,02444	1278,466
67,64	21,9	0,02190	1145,597
63,44	17,7	0,01770	925,8936
62,22	16,48	0,01648	862,075
61,04	15,3	0,01530	800,3487
60,22	14,48	0,01448	757,4542
59,49	13,75	0,01375	719,2677
58,7	12,96	0,01296	677,9425
58,15	12,41	0,01241	649,1718
57,59	11,85	0,01185	619,8779
56,89	11,15	0,01115	583,2607
56,44	10,7	0,01070	559,721
56,03	10,29	0,01029	538,2738
55,7	9,96	0,00996	521,0113
55,42	9,68	0,00968	506,3644
55,08	9,34	0,00934	488,5789
54,73	8,99	0,00899	470,2703
54,54	8,8	0,00880	460,3313
54,27	8,53	0,00853	446,2075
53,97	8,23	0,00823	430,5144

Tabela T11 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=2,0 kgf/cm²- MEcb

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 3
			(kg/h.m ²)
66,94	21,2	0,02120	1108,98
65,98	20,24	0,02024	1058,762
65,1	19,36	0,01936	1012,729
64,32	18,58	0,01858	971,9268
63,75	18,01	0,01801	942,1099
63,08	17,34	0,01734	907,0619
62,49	16,75	0,01675	876,1988
61,93	16,19	0,01619	846,905
61,54	15,8	0,0158	826,5039
60,96	15,22	0,01522	796,1639
60,64	14,9	0,0149	779,4246
60,03	14,29	0,01429	747,5153
59,67	13,93	0,01393	728,6835
59,38	13,64	0,01364	713,5135
58,96	13,22	0,01322	691,5432
58,67	12,93	0,01293	676,3731
58,35	12,61	0,01261	659,6338
58,1	12,36	0,01236	646,5562
57,74	12	0,012	627,7245
57,4	11,66	0,01166	609,939
57,11	11,37	0,01137	594,769

Tabela T12 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=0,05 kgf/cm²- MEg

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 1
			(kg/h.m ²)
46,84	1,1	0,0011	57,54141
46,86	1,12	0,00112	58,58762
47,02	1,28	0,00128	66,95728
47,16	1,42	0,00142	74,28073
47,18	1,44	0,00144	75,32694
47,22	1,48	0,00148	77,41935
47,2	1,46	0,00146	76,37315
47,2	1,46	0,00146	76,37315
47,19	1,45	0,00145	75,85004
47,16	1,42	0,00142	74,28073
47,16	1,42	0,00142	74,28073
47,12	1,38	0,00138	72,18832
47,08	1,34	0,00134	70,0959
47,1	1,36	0,00136	71,14211
47,05	1,31	0,00131	68,52659
47,05	1,31	0,00131	68,52659
47,02	1,28	0,00128	66,95728
47,02	1,28	0,00128	66,95728
46,96	1,22	0,00122	63,81866
47	1,26	0,00126	65,91107
47	1,26	0,00126	65,91107

Tabela T13 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=1,0 kgf/cm²- MEG

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 2
			(kg/h.m ²)
73,54	27,8	0,0278	1454,228
68,32	22,58	0,02258	1181,168
65,43	19,69	0,01969	1029,991
63,18	17,44	0,01744	912,2929
61,64	15,9	0,0159	831,735
60,37	14,63	0,01463	765,3008
59,17	13,43	0,01343	702,5283
58,3	12,56	0,01256	657,0183
57,6	11,86	0,01186	620,401
56,86	11,12	0,01112	581,6914
56,29	10,55	0,01055	551,8745
55,58	9,84	0,00984	514,7341
54,96	9,22	0,00922	482,3017
54,57	8,83	0,00883	461,9006
54,16	8,42	0,00842	440,4534
53,59	7,85	0,00785	410,6364
53,35	7,61	0,00761	398,082
52,94	7,2	0,0072	376,6347
52,51	6,77	0,00677	354,1412
52,23	6,49	0,00649	339,4943
51,93	6,19	0,00619	323,8012

Tabela T14 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=2,0 kgf/cm²- MEG

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 3
			(kg/h.m ²)
64,19	18,45	0,01845	965,1264
61,99	16,25	0,01625	850,0436
60,36	14,62	0,01462	764,7777
58,79	13,05	0,01305	682,6504
57,6	11,86	0,01186	620,401
56,48	10,74	0,01074	561,8134
55,52	9,78	0,00978	511,5955
54,57	8,83	0,00883	461,9006
53,94	8,2	0,0082	428,9451
53,19	7,45	0,00745	389,7123
52,34	6,6	0,0066	345,2485
52,08	6,34	0,00634	331,6478
51,75	6,01	0,00601	314,3854
51,4	5,66	0,00566	296,0767
51,08	5,34	0,00534	279,3374
50,81	5,07	0,00507	265,2136
50,55	4,81	0,00481	251,6129
50,4	4,66	0,00466	243,7663
50,22	4,48	0,00448	234,3505
50,09	4,35	0,00435	227,5501
49,96	4,22	0,00422	220,7498

Tabela T15 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=0,05 kgf/cm²- MEox

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 1
			(kg/h.m2)
47,21	1,47	0,00147	76,89625
47,46	1,72	0,00172	89,97384
47,67	1,93	0,00193	100,959
47,78	2,04	0,00204	106,7132
47,7	1,96	0,00196	102,5283
47,63	1,89	0,00189	98,86661
47,6	1,86	0,00186	97,2973
47,54	1,8	0,0018	94,15867
47,49	1,75	0,00175	91,54316
47,41	1,67	0,00167	87,35833
47,4	1,66	0,00166	86,83522
47,37	1,63	0,00163	85,26591
47,32	1,58	0,00158	82,65039
47,26	1,52	0,00152	79,51177
47,27	1,53	0,00153	80,03487
47,17	1,43	0,00143	74,80384

Tabela T16 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=1,0 kgf/cm²- MEox

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 2
			(kg/h.m2)
57,68	11,94	0,01194	624,5859
56,59	10,85	0,01085	567,5676
55,94	10,2	0,0102	533,5658
55,23	9,49	0,00949	496,4255
54,63	8,89	0,00889	465,0392
54,15	8,41	0,00841	439,9303
53,71	7,97	0,00797	416,9137
53,29	7,55	0,00755	394,9433
52,95	7,21	0,00721	377,1578
52,63	6,89	0,00689	360,4185
52,33	6,59	0,00659	344,7254
51,72	5,98	0,00598	312,816
51,78	6,04	0,00604	315,9547
51,52	5,78	0,00578	302,354
51,32	5,58	0,00558	291,8919
51,11	5,37	0,00537	280,9067

Tabela T19 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=1,0 kgf/cm²- MEu

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 2
			(kg/h.m2)
79,51	33,77	0,03377	1766,521
75,68	29,94	0,02994	1566,173
73,02	27,28	0,02728	1427,027
71,19	25,45	0,02545	1331,299
69,44	23,7	0,0237	1239,756
67,76	22,02	0,02202	1151,874
66,57	20,83	0,02083	1089,625
65,55	19,81	0,01981	1036,269
64,57	18,83	0,01883	985,0044
63,75	18,01	0,01801	942,1099
62,87	17,13	0,01713	896,0767
61,62	15,88	0,01588	830,6888
61,25	15,51	0,01551	811,3339
60,58	14,84	0,01484	776,286
60,01	14,27	0,01427	746,469
59,11	13,37	0,01337	699,3897
58,68	12,94	0,01294	676,8963
58,03	12,29	0,01229	642,8945
57,71	11,97	0,01197	626,1552
57,35	11,61	0,01161	607,3235
56,7	10,96	0,01096	573,3217

Tabela T120 - Medidas de fluxo da água dessalinizada, P=2,0 kgf/cm²- MEu

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo 3
			(kg/h.m2)
74,98	29,24	0,02924	1529,555
71,97	26,23	0,02623	1372,101
70,08	24,34	0,02434	1273,235
68,13	22,39	0,02239	1171,229
66,32	20,58	0,02058	1076,548
65	19,26	0,01926	1007,498
63,58	17,84	0,01784	933,2171
62,44	16,7	0,0167	873,5833
61,23	15,49	0,01549	810,2877
60,36	14,62	0,01462	764,7777
59,53	13,79	0,01379	721,3601
58,71	12,97	0,01297	678,4656
58	12,26	0,01226	641,3252
57,44	11,7	0,0117	612,0314
56,77	11,03	0,01103	576,9834
56,35	10,61	0,01061	555,0131
55,78	10,04	0,01004	525,1962
55,3	9,56	0,00956	500,0872
54,83	9,09	0,00909	475,5013
54,44	8,7	0,0087	455,1003
54,15	8,41	0,00841	439,9303

Água sintética

Tabela T21 - Medidas de fluxo da água sintética, P=2,0 kgf/cm² - MEac

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo Eac
			(kg/h.m ²)
59,19	13,45	0,01345	703,575
52,98	7,24	0,00724	378,727
51,84	6,1	0,00610	319,093
51,15	5,41	0,00541	282,999
50,75	5,01	0,00501	262,075
50,48	4,74	0,00474	247,951
50,07	4,33	0,00433	226,504
49,94	4,2	0,00420	219,704
49,81	4,07	0,00407	212,903
49,71	3,97	0,00397	207,672
49,63	3,89	0,00389	203,487
49,49	3,75	0,00375	196,164
49,47	3,73	0,00373	195,118
49,39	3,65	0,00365	190,933
49,37	3,63	0,00363	189,887
49,29	3,55	0,00355	185,702
49,27	3,53	0,00353	184,656
49,2	3,46	0,00346	180,994
49,12	3,38	0,00338	176,809
49,07	3,33	0,00333	174,194
49,01	3,27	0,00327	171,055

Tabela T22 - Medidas de fluxo da água sintética, P=2,0 kgf/cm² - MEan

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo Ean
			(kg/h.m ²)
55,26	9,52	0,00952	497,99
52,36	6,62	0,00662	346,29
50,91	5,17	0,00517	270,44
50,48	4,74	0,00474	247,95
49,99	4,25	0,00425	222,32
49,6	3,86	0,00386	201,92
49,5	3,76	0,00376	196,69
49,4	3,66	0,00366	191,46
49,24	3,5	0,00350	183,09
49,15	3,41	0,00341	178,38
49,15	3,41	0,00341	178,38
49,09	3,35	0,00335	175,24
49,06	3,32	0,00332	173,67
48,99	3,25	0,00325	170,01
48,94	3,2	0,00320	167,39
48,9	3,16	0,00316	165,30
48,86	3,12	0,00312	163,21
48,81	3,07	0,00307	160,59
48,74	3	0,00300	156,93
48,73	2,99	0,00299	156,41
48,73	2,99	0,00299	156,41

Tabela T25 - Medidas de fluxo da água sintética, P=2,0 kgf/cm² - MEox

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo Eox
			(kg/h.m ²)
54,49	8,75	0,00875	457,7158
51,42	5,68	0,00568	297,1229
50,61	4,87	0,00487	254,7515
50,14	4,4	0,0044	230,1656
49,83	4,09	0,00409	213,9494
49,62	3,88	0,00388	202,9643
49,43	3,69	0,00369	193,0253
49,29	3,55	0,00355	185,7018
49,2	3,46	0,00346	180,9939
49,11	3,37	0,00337	176,286
49,02	3,28	0,00328	171,578
48,92	3,18	0,00318	166,347
48,9	3,16	0,00316	165,3008
48,85	3,11	0,00311	162,6853
48,79	3,05	0,00305	159,5466
48,7	2,96	0,00296	154,8387
48,72	2,98	0,00298	155,8849
48,63	2,89	0,00289	151,177
48,61	2,87	0,00287	150,1308
48,55	2,81	0,00281	146,9922
48,55	2,81	0,00281	146,9922

Tabela T26 - Medidas de fluxo da água sintética, P=2,0 kgf/cm² - MEu

Peso do becker c/ peso da água (g)	Peso da água (g)	Peso da água (Kg)	Fluxo Eu
			(kg/h.m ²)
72,15	26,41	0,02641	1381,517
59,42	13,68	0,01368	715,6059
56,02	10,28	0,01028	537,7507
53,58	7,84	0,00784	410,1133
52,26	6,52	0,00652	341,0636
51,52	5,78	0,00578	302,354
51,03	5,29	0,00529	276,7219
50,51	4,77	0,00477	249,5205
50,28	4,54	0,00454	237,4891
50,08	4,34	0,00434	227,027
49,9	4,16	0,00416	217,6112
49,8	4,06	0,00406	212,3801
49,7	3,96	0,00396	207,1491
49,59	3,85	0,00385	201,3949
49,57	3,83	0,00383	200,3487
49,5	3,76	0,00376	196,687
49,43	3,69	0,00369	193,0253
49,38	3,64	0,00364	190,4098
49,32	3,58	0,00358	187,2711
49,29	3,55	0,00355	185,7018
49,25	3,51	0,00351	183,6094