

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Priscila Cristh Fonseca Alves

**Síntese e Caracterização de Suportes de Alumina para Aplicação em Membranas
Cerâmicas para Processos de Separação Gasosa**

26 de Março de 2021

Priscila Cristh Fonseca Alves

**Síntese e Caracterização de Suportes de Alumina para Aplicação em Membranas
Cerâmicas para Processos de Separação Gasosa**

Versão Final

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte

2021

A474s

Alves, Priscila Cristh Fonseca.

Síntese e caracterização de suportes de alumina para aplicação em membranas cerâmicas para processos de separação gasosa [recurso eletrônico] / Priscila Cristh Fonseca Alves. – 2021.

1 recurso online (125 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Wander Luiz Vasconcelos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 120-129.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Alumina - Teses. 4. Dióxido de titânio - Teses. 5. Cerâmica - Teses.
6. Porosidade - Teses. I. Vasconcelos, Wander Luiz. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)

FOLHA DE APROVAÇÃO/ATA DE DEFESA



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Síntese e Caracterização de Suportes de Alumina para Aplicação em Membranas Cerâmicas para Processos de Separação Gasosa**", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pela candidata **Priscila Cristh Fonseca Alves**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Wander Luiz Vasconcelos
Orientador - PhD (UFMG)

Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos
Dr^a (FUNDEP/UFMG)

Prof^a Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro
Dr^a (UFLA)

Jefferson José Vilela
Dr. (CDTN/CNEN)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 26 de março de 2021

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado sustentação para concluir mais essa etapa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM) e ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMC) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pela infraestrutura e formação acadêmica.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

Agradeço imensamente ao meu orientador, professor Dr. Wander L. Vasconcelos, pela oportunidade da realização dessa pesquisa, orientação ao longo do desenvolvimento, infraestrutura disponibilizada, confiança e autonomia. É uma honra ter tido a oportunidade de trabalhar ao seu lado.

À Dra. Daniela L. C. Vasconcelos pela oportunidade, orientação, confiança e valiosas discussões e sugestões ao longo desse estudo que contribuíram de forma positiva para o enriquecimento e construção dessa pesquisa.

À Dra. Débora Guimarães Silva, pelo incentivo e ensinamentos em todos esses anos de laboratório. Além disso, agradeço pela amizade, confiança e companheirismo. Você foi fundamental para o desenvolvimento desse trabalho e pela harmonia dos meus dias.

Ao técnico Alan Marcos pelo suporte técnico para realização de diversos experimentos, profissionalismo e amizade.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos, Aline, Mariana, Daniel, Jéssica, Leilaynne e Athos por todo o tempo compartilhado e tudo o que vivemos e aprendemos juntos. Vocês serão sempre lembrados com muita saudade. Também agradeço ao Caio, aluno de iniciação científica, pela dedicação e companheirismo.

À professora Dra. Virgínia S. T. Ciminelli e Dra. Cláudia L. Cadeira, pela infraestrutura disponibilizada e suporte técnico durante a realização dos experimentos de liofilização.

Ao Dr. Jefferson José Vilela pela disponibilização da estrutura do Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Ao Jonnas Peressinotto e Nirlando A. Rocha pelo suporte técnico na realização de diversos ensaios mecânicos.

Aos técnicos e funcionários da UFMG, Maria Aparecida, Hellen e Samuel pelo profissionalismo e serviços prestados ao longo dos anos.

Ao Centro de Microscopia da UFMG e à empresa Vale, pelo suporte técnico. À empresa RHI-Magnesita, pela doação das partículas de alumina utilizadas neste trabalho.

A minha mãe Nilza e meu pai Pedro por nunca medirem esforços para me proporcionar a melhor educação possível e serem exemplos de profissionalismo, dedicação, honestidade e simplicidade. Ao meu noivo Rodrigo, pelo amor, amizade, paciência, companheirismo, incentivo e cuidado. Vocês foram essenciais para essa conquista. Amo muito vocês.

Agradeço a cada pessoa que contribuiu de alguma forma para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

“Assim, lembre-se de olhar para as estrelas, não para os próprios pés. Tente compreender o que vê e questione o que faz o universo existir. Seja curioso. E por mais que a vida pareça difícil, sempre há algo que você pode e consegue fazer. Nunca desista. Deixe sua imaginação correr solta. Molde o futuro.” *Breves respostas para grandes questões*, Stephen Hawking.

RESUMO

A necessidade do desenvolvimento de tecnologias que sejam aliadas para um modelo de produção sustentável para a mitigação dos prejuízos provocados pelo aquecimento global tem incentivado uma transição energética voltada para o consumo de combustíveis com baixa emissão de carbono, como o gás natural. Esse gás é encontrado na forma de uma mistura de componentes e precisa passar por uma etapa de purificação para remoção de contaminantes como o dióxido de carbono. Uma alternativa às técnicas convencionais para separação dos contaminantes é a utilização de membranas inorgânicas, devido às suas inúmeras vantagens. Esses dispositivos são compostos por diversas camadas e requerem a utilização de um suporte para fornecimento de sustentação estrutural.

Neste estudo foram desenvolvidos suportes cerâmicos para aplicação de membranas para separação do CO₂ do gás natural. O material inorgânico de partida utilizado foi a α -alumina com pureza acima de 99 % com distribuição bimodal e diâmetro médio de partículas em torno de 3,71 μm . O método de conformação utilizado foi a prensagem uniaxial, que deu origem a corpos cerâmicos planos com geometria cilíndrica.

Foi investigada a influência de dois parâmetros operacionais nas propriedades dos substratos. Um deles foi a da adição do agente de sinterização dióxido de titânio na fase rutilo e com diâmetro médio de partículas em torno de 0,56 μm . As concentrações utilizadas foram de 0,5 %, 1 %, 3 % e 5 % de TiO₂ em relação à massa de Al₂O₃. O segundo parâmetro foi a temperatura de patamar de sinterização, sendo os valores estudados: 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C.

Foi possível observar que adições de TiO₂ de 0,5 % e 1 % nos suportes de alumina são responsáveis por reforçar a estrutura cerâmica por meio do aumento da resistência à fratura. Subsequentes adições não influenciaram nos valores de porosidade e podem ser deletérias para a resistência à compressão. O aumento da temperatura de sinterização favorece a difusão dos íons e conseqüentemente o fechamento dos poros.

Os melhores resultados de porosidade e resistência mecânicas podem ser atribuídos aos suportes de alumina sinterizados em 1400 °C e 1500 °C e os dopados com 0,5 % e 1 % de TiO₂ e tratados termicamente em 1400 °C. Essas amostras mostraram poros na faixa de 0,049 μm e 3,7 μm , o que os classifica como macroporosos. A análise dos dados de permeabilidade gasosa comprova que a rede de poros existente apresenta um caminho acessível para permeação de gases, validando o objetivo desse estudo que consiste na obtenção de substratos porosos aptos para aplicação de membranas em processos de separação. Os resultados obtidos demonstram

que os suportes desenvolvidos neste estudo são propícios para aplicação em processos de microfiltração e ultrafiltração. Para os processos de nanofiltração e separação gasosa é necessário a deposição de sucessivas camadas para redução gradual do diâmetro dos poros.

Palavras-chave: suporte cerâmico; prensagem uniaxial; alumina; titânia; poros.

ABSTRACT

Green technologies are necessary for driving a sustainable production model in order to mitigate the damages caused by the global warming. It has encouraged an energy transition focused on the consumption of low carbon fuels, such as natural gas. The natural gas is found in the form of a mixture of components and it shall be purified to remove contaminants such as carbon dioxide. An alternative to conventional techniques of purification is the use of the inorganic membranes, due to its numerous advantages. The inorganic membranes are composed of several layers and require the use of a substrate to provide structural support.

It was developed ceramic supports for the application of membranes to separate CO₂ from the natural gas. The inorganic starting powder used was α -alumina with purity above 99 %, bimodal distribution of the particles diameters and average particle size around 3.71 μm . The uniaxial pressing was the forming method used, giving rise to flat ceramic bodies with cylindrical geometry.

The influence of two operational parameters in the final substrate properties was investigated. One of them was the addition of the titania sintering agent in the rutile phase and average particle diameter of around 0.56 μm . The concentrations used were 0.5 wt.%, 1 wt.%, 3 wt.% and 5 wt.% of TiO₂. The second parameter was the heat treatment temperature and the studied values were: 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C and 1600 °C.

It was observed that the TiO₂ additions of 0.5 wt.% and 1 wt.% in the alumina supports were sufficient to reinforce the ceramic structure by the increasing in the fracture resistance. Subsequent additions of TiO₂ (3 wt.% and 5 wt.%) did not influence the porosity values and can reduce the compressive strength. The increase in the sintering temperature enhances the diffusion of ions and the pores closing.

The better results of porosity and mechanical strength can be attributed to the alumina supports sintered at 1400 °C and 1500 °C and the doped ones with 0.5 wt.% and 1 wt.% of TiO₂ and heat treated at 1400 °C. The samples showed pores in the range of 0.049 μm and 3.7 μm , which classifies them as macroporous. The analysis of the gas permeability data proves that the pore network present in the supports is an accessible path for gas permeation, validating the objective of this study, which consists in the obtaining porous substrates suitable for application of membranes in separation processes. The supports developed in this study are suitable for application in microfiltration and ultrafiltration processes. For the nanofiltration and gas separation processes is necessary to deposit successive layers over the support to gradually diminish the pore diameter.

Keywords: ceramic support; uniaxial pressing; alumina; titania; porous.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação esquemática de um sistema de duas fases que são separadas por uma membrana (adaptado de LI, 2007).	27
Figura 1.2 - Representação esquemática da seção transversal de um sólido poroso (Adaptado de ROUQUEROL <i>et al.</i> , 1994).....	30
Figura 1.3 – Representação esquemática de uma membrana compósita assimétrica.....	31
Figura 1.4 - Permeabilidade e seletividade em membranas porosas (adaptado de HABBERT <i>et al.</i> , 2006).	32
Figura 1.5 – Membrana de separação gasosa com um gradiente de concentração constante através do comprimento L (adaptado de YAMPOLSKII & FREEMAN, 2010).....	33
Figura 1.6 - Geometrias típicas e orientações no fluxo para os elementos filtrante, sendo a) disco plano, b) fluxo radial para o interior do cilindro oco, c) fluxo radial para o exterior do cilindro oco (adaptado de INNOCENTINI <i>et al.</i> , 2012).....	38
Figura 1.7 – Diagrama de fluxo de um estágio único de separação de CO ₂ do gás natural (adaptado de RUFFORD <i>et al.</i> , 2012).....	41
Figura 1.8 - Estrutura da alumina, os cátions Al ³⁺ estão em azul e os ânions O ²⁻ em vermelho (ABYZOV <i>et al.</i> , 2019).....	46
Figura 1.9 - Diagrama de fases Al ₂ O ₃ e TiO ₂ (LEVIN & McMURDIE, 1975).....	48
Figura 1.10 - Estrutura cristalina do Al ₂ TiO ₅ mostrando os (a) octaedros de oxigênio com distorção compartilhada por arestas sobre cada local do metal e (b) as ligações oxigênio-metal (verde: Al, roxo: Ti, vermelho: O). A estrutura retangular em cada imagem é contorno de uma unidade de célula (SKALA <i>et al.</i> , 2009).....	49
Figura 1.11 - Classificação dos métodos de produção dos suportes para membranas (adaptado de MONASH <i>et al.</i> , 2013).	50

Figura 1.12 – Representação esquemática de um suporte plano (disco ou retangular) e um suporte tubular.....	51
Figura 1.13 - Prensagem uniaxial (adaptado de LI, 2007).	52
Figura 1.14 – Operações unitárias do processo de prensagem de corpos cerâmicos.	53
Figura 1.15 - Densidade do corpo verde ρ versus a pressão P. As linhas pontilhadas representam os limites entre o primeiro, o segundo e o terceiro estágio, respectivamente (adaptado de KATSNEL'SON & KERBEL, 2014).	55
Figura 1.16 – A redução do volume específico pela mistura de partículas grandes e pequenas, e a condição de empacotamento ótimo onde as pequenas partículas preenchem os espaços vazios entre as grandes (adaptado de RAHAMAN, 2017).	56
Figura 1.17 – Etapas da sinterização: a) partículas inorgânicas conformadas; b) coalescência de partículas e formação de poros (adaptado de CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).....	57
Figura 1.18 - Mecanismos que contribuem para a sinterização de partículas, sendo 1) difusão superficial; 2) difusão das lacunas da superfície; 3) transporte de vapor; 4) difusão contorno de grão; 5) difusão de lacunas do contorno de grão e 6) deformação plástica (adaptado de RAHAMAN, 2007).	59
Figura 1.19 - Representação esquemática dos estágios da sinterização.....	60
Figura 1.20 - Representação esquemática do ensaio de compressão diametral em um disco cerâmico.	63
Figura 3.1 - Prensa manual hidráulica Specac.....	72
Figura 3.2 - Fotografia do suporte obtido por prensagem uniaxial.	72
Figura 3.3 - Fluxograma do processo de prensagem uniaxial.	73
Figura 3.4 - Representação esquemática do aparato para permeação utilizado nesse trabalho.	76

Figura 3.5 - Célula de permeação do tipo Wicke-Kallenbach sendo a) parte externa e b) as partes internas.....	77
Figura 3.6 - Curva de distribuição granulométrica da alumina e titânia.	78
Figura 3.7 - Ilustração de um grão grande em expansão (representado pela sombra) através do consumo dos pequenos (GERMAN, 2010).....	78
Figura 3.8 - Difratoograma da amostra de alumina.....	79
Figura 3.9 - Difratoograma da amostra de titânia.....	80
Figura 3.10 - Difratoograma das amostras de suporte com diferentes concentrações de titânia sinterizadas a 1400 °C por 1 hora.....	81
Figura 3.11 - Difratoograma das amostras de suporte com diferentes concentrações de titânia sinterizadas a 1600 °C por 1 hora.....	82
Figura 3.12 - Espectro FTIR dos suportes de alumina sinterizados a 1400 °C por 1 hora.	84
Figura 3.13 - Razão entre as bandas em 880 cm ⁻¹ do espectro de FTIR em função da concentração de titânia nos suportes de alumina sinterizados a 1400 °C por uma hora. 85	85
Figura 3.14 - Influência da temperatura de sinterização na porosidade aberta dos suportes de alumina.	85
Figura 3.15 - Porosidade aberta para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C dopados com a) 0,5 %, b) 1 %, c) 3 % e d) 5 % de TiO ₂	87
Figura 3.16 - Diagrama esquemático do processo de formação do Al ₂ TiO ₅ na dupla difusão do Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (adaptado de ZHENG <i>et al.</i> , 2017).	88
Figura 3.17 – Porosidade aberta para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C em função da concentração de TiO ₂ adicionada. As linhas são apenas um guia para visualização.	89

Figura 3.18 – Contração dimensional para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C dopados com a) 0 %, b) 0,5 %, c) 1 %, d) 3 % e e) 5 % de TiO ₂	90
Figura 3.19 – Contração dimensional para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C em função da concentração de TiO ₂ adicionada. As linhas são apenas um guia para visualização.	91
Figura 3.20 – Resistência a compressão dos suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C dopados com a) 0 %, b) 0,5 %, c) 1 %, d) 3 % e e) 5 % de TiO ₂	92
Figura 3.21 - Relação entre resistência mecânica e porosidade aberta das amostras.	93
Figura 3.22 – Resistência a compressão dos suportes cerâmicos tratados termicamente a 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C e dopados com diferentes concentrações de TiO ₂	94
Figura 3.23 - Representação esquemática das tensões residuais geradas pela diferença da expansão térmica entre o Al ₂ TiO ₅ e a Al ₂ O ₃	95
Figura 3.24 - Tamanho médio dos grãos das amostras de alumina e alumina-titânia em função da temperatura de sinterização.	97
Figura 3.25 - Suporte plano de alumina pura sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1400 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.	98
Figura 3.26 - Suporte plano de alumina pura sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1500 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.	99
Figura 3.27 - Suporte plano de alumina pura sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1600 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.	100
Figura 3.28 - Suporte plano de alumina dopado com 1 % de TiO ₂ sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1400 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.	101
Figura 3.29 - Suporte plano de alumina dopado com 1 % de TiO ₂ sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1500 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.	102

Figura 3.30 - Suporte plano de alumina dopado com 1 % de TiO ₂ sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1600 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.	103
Figura 3.32 - Curva de distribuição de tamanho dos poros acessado por porosimetria por intrusão de mercúrio para os suportes de alumina dopados com 0,5 % e 1 % de TiO ₂ e sinterizados na temperatura de 1400 °C.	105
Figura 3.33 - Curvas com volume cumulativo de poros acessado por porosimetria por intrusão de mercúrio dos suportes planos de alumina pura sinterizados em 1.400 °C e 1.500 °C e suportes planos de alumina dopados com 0,5 % e 1 % de TiO ₂ e sinterizados em 1.400 °C.	107
Figura 3.34 - Genus por unidade de volume (G _v) para os suportes planos com diferentes composições sinterizados em 1400 °C e 1500 °C durante 1 hora.	110
Figura 3.35 - Permeabilidade do gás nitrogênio em função da pressão de alimentação.	113
Figura 3.36 - Permeabilidade do gás dióxido de carbono em função da pressão de alimentação.	114
Figura 3.37 - Fator de separação baseado na razão da permeabilidade do CO ₂ sobre o N ₂	115
Figura 3.38 - Curvas de Forchheimer baseadas na permeabilidade de N ₂ para suportes cerâmicos planos.	116
Figura 3.39 - Constante de permeabilidade Darciana (k ₁) e não-Darciana (k ₂).	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Processos de separação por membranas comerciais e aplicações (adaptado de HABBERT <i>et al.</i> , 2006).	27
Tabela 1.2 - Classificação dos materiais porosos segundo a IUPAC (2015).	29
Tabela 1.3 – Mecanismos de sinterização em sólidos policristalinos e amorfos (adaptado de RAHAMAN, 2007).	59
Tabela 3.1 - Composição dos suportes.	71
Tabela 3.2 - Porcentagem de Al_2TiO_5 formado em função da temperatura de sinterização e concentração de TiO_2 adicionado.	83
Tabela 3.3 – Amostras selecionadas para o teste de porosimetria por intrusão de mercúrio.....	104
Tabela 3.4 – Volume, diâmetro e percentual de poros dos suportes cerâmicos planos analisados por porosimetria por intrusão de mercúrio.....	106
Tabela 3.5 – Volume dos poros dos suportes cerâmicos planos analisados por porosimetria por intrusão de mercúrio.....	107
Tabela 3.6 –Diâmetros dos poros dos suportes analisados por porosimetria por intrusão de mercúrio.....	108
Tabela 3.7 – Dados obtidos de genus, coeficiente de permeabilidade e fator geométrico de permeabilidade para as amostras de suporte ensaiadas no teste de PIM.	111
Tabela 3.8 - Contribuições viscosas e inerciais para o fluxo dos fluidos nos suportes cerâmicos.....	117

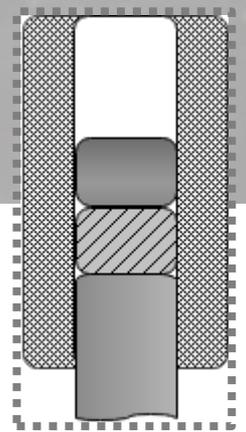
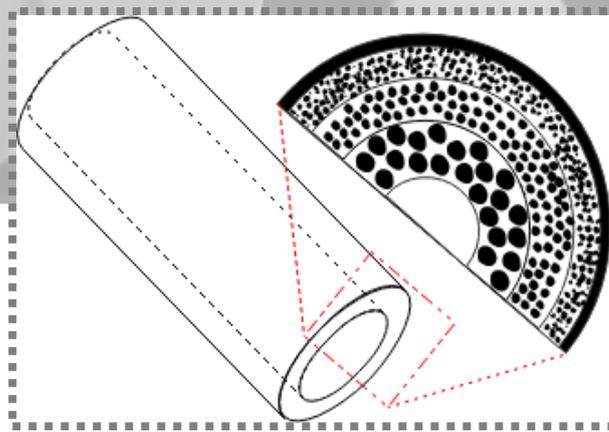
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
D	Diálise
DRX	Difração de Raio X
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GN	Gás Natural
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
PIM	Porosimetria por intrusão de mercúrio
PV	Pervaporação
SG	Separação de Gases
UF	Ultrafiltração

SUMÁRIO

1. Cerâmicas porosas e a separação gasosa	22
1.1 Introdução	24
1.2 Ciência e tecnologia das membranas	26
1.2 Membranas inorgânicas	29
1.3 Indicadores de performance.....	32
1.4 Suportes cerâmicos	43
1.4.1 Material inorgânico de partida	44
1.4.1.1 Óxido de alumínio	45
1.4.1.2 Dióxido de titânio	46
1.4.1.3 Titanato de alumínio.....	47
1.4.2 Processo de conformação	50
1.4.2.1 Prensagem.....	51
1.4.3 Sinterização	57
1.5 Materiais cerâmicos e resistência mecânica	61
1.6 Topologia da rede de macroporos.....	64
1.6.1 Densidade numérica de redes	64
1.6.2 Número de Coordenação	64
1.6.3 Conectividade e genus de uma rede de macroporos.....	65
2 Objetivos.....	69
2.1 Objetivos específicos	69
2.2 Justificativa	69
3. Prensagem uniaxial.....	71
3.1 Caracterizações da matéria-prima.....	73
3.2 Caracterizações dos suportes	74
3.3 Resultados e discussão.....	77
3.3.1 Caracterização dos pós de alumina e titânia.....	77
3.3.2 Efeito do tratamento térmico e concentração de titânia nas propriedades dos suportes.....	80
3.3.2.1 Análise de aspecto dos discos obtidos.....	80

3.3.2.2 Estrutura cristalina.....	81
3.3.2.3 Análise de porosidade.....	85
3.3.2.4 Resistência mecânica por compressão diametral.....	91
3.3.2.5 Avaliação morfológica	96
3.3.2.6 Análise de porosidade pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	103
3.3.2.7 Relação entre a microestrutura e a porosidade	108
3.3.2.7 Análise de permeabilidade gasosa	111
3.4 Conclusão	119
3.5 Sugestões para trabalhos futuros	120
REFERÊNCIAS	121



Capítulo 1

Gás natural e membranas cerâmicas: principais conceitos e vantagens.

1. CERÂMICAS POROSAS E A SEPARAÇÃO GASOSA

O aquecimento global é um acontecimento climático que tem provocado ao longo dos anos um aumento da temperatura média no planeta, trazendo consigo incontáveis consequências negativas à biota. Esse acontecimento é decorrente da intensificação do fenômeno natural do efeito estufa, responsável pela manutenção do calor na Terra, em decorrência de uma série de atividades antropogênicas não sustentáveis. De um modo geral, é possível destacar algumas práticas que contribuem para o problema como a poluição, desmatamento, queimadas, emissão dos chamados gases de efeito estufa e outros.

Nesse contexto, destaca-se a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que sejam aliadas para um modelo de produção sustentável. Uma solução energética de transição para uma economia de baixo carbono é a utilização do gás natural (GN), que apesar de ser considerado um combustível fóssil, gera menor índice de poluentes atmosféricos quando comparado ao etanol, carvão e à gasolina. Esse gás é encontrado na forma de uma mistura de componentes, que pode variar conforme as condições dos reservatórios, mas em geral tem composição de aproximadamente 70 % de gás metano (CH_4) e o restante são impurezas diversas como dióxido de carbono (CO_2), gás nitrogênio (N_2), mercúrio (Hg), hélio (He), gás sulfídrico (H_2S) e outros (ZHANG *et al.*, 2013).

Para ser utilizado como gás combustível, o gás natural passa por diversas etapas de purificação que promovem a redução da concentração dos seus contaminantes, como o gás carbônico, que em presença de água se torna ácido e corrosivo, causando danos em tubulações e equipamentos. Além disso, a remoção do CO_2 é importante para maximização do poder calorífico do GN e aperfeiçoar o processo de transporte, evitando danos à tubulação e gastos com a transferência de gases desnecessários.

Para que o GN alcance as especificações de padrão de pureza, estão disponíveis diversos métodos para reduzir a concentração de CO_2 . As técnicas convencionais abrangem o emprego de solventes químicos, físicos e adsorventes sólidos. Em comparação aos processos estabelecidos, a separação de componentes por membranas tem provado ser superior tecnicamente e economicamente por se tratar de um processo contínuo (sem etapas de regeneração ou dessorção). Ademais, é um equipamento que não contém partes móveis, é compacto e de simples operação, controle e dimensionamento (YEO *et al.*, 2013).

As membranas utilizadas para separação de CO_2 do CH_4 são comumente produzidas a partir de polímeros. No entanto, a utilização desses materiais apresenta algumas limitações devido às suas características de baixa permeabilidade/seletividade, operação limitada a

temperatura ambiente, degradação e queda de eficiência ao longo do tempo. Essas deficiências direcionaram pesquisas para o desenvolvimento de membranas inorgânicas, por possuírem características de melhor seletividade, alta taxa de permeação, estabilidade térmica e química, eficiência a longo prazo e resistência mecânica suficiente sob condições de operação em altas pressões (YEO *et al.*, 2013).

As membranas inorgânicas podem apresentar estrutura densa ou porosa. As membranas densas são constituídas por uma fina camada e a separação é feita por difusão através do material. Essas membranas apresentam alta seletividade, porém baixa permeabilidade devido ao baixo coeficiente de difusão do CO₂ em sólidos. As membranas porosas, por sua vez, são caracterizadas por uma fina camada de separação que é depositada sobre um suporte cerâmico e possuem uma maior permeabilidade devido à presença de poros abertos (ZHANG *et al.*, 2013).

O suporte confere resistência mecânica para a membrana de separação com o intuito de se prevenir falhas durante a operação de separação. Portanto, a estrutura do substrato e a sua superfície são fatores determinantes na eficiência global das membranas, uma vez que, se houver defeitos na base, eles serão automaticamente transferidos para as camadas subsequentes além de gerar uma resistência adicional ao fluxo de fluidos durante a permeação (QUEIROGA *et al.*, 2013).

Estão disponíveis na literatura estudos a respeito da obtenção de suportes cerâmicos para aplicação de membranas, principalmente relativo às membranas planas. No entanto, são escassos os trabalhos que fazem análise a respeito da influência de aditivos e variações nos métodos de processamento nas propriedades finais desse tipo de substrato.

A princípio foram desenvolvidos suportes cerâmicos à base de alumina por meio do processo de prensagem uniaxial. A ênfase do processamento teve em vista a obtenção de estruturas meso e macroporosas com elevada conectividade de poros. Buscou-se a obtenção de substratos com porosidade adequada ao processo de separação gasosa e ao mesmo tempo com resistência mecânica. Levando em consideração esses parâmetros, foram avaliados os efeitos da temperatura e aditivos de sinterização na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos suportes produzidos.

Esta dissertação foi dividida em três partes, as quais foram discutidas nos capítulos 1, 2 e 3. Na primeira parte, apresentada no capítulo 1 apresenta uma breve introdução acerca das membranas cerâmicas e um pouco sobre as técnicas de obtenção do substrato. Na segunda parte, capítulo 2, são apresentados os objetivos do projeto. Na última parte do estudo, apresentada no capítulo 3 está discutida a preparação dos suportes de alumina por prensagem e os principais

resultados. Foi considerada a influência da temperatura de sinterização e concentração do aditivo na microestrutura, porosidade e propriedades mecânicas. As amostras foram analisadas por testes de granulometria a laser, difração de raios X, espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier, picnometria pelo princípio de Arquimedes, porosimetria de intrusão por mercúrio, ensaios mecânicos e microscopia eletrônica de varredura.

1.1 Introdução

Tem-se observado uma tendência global de crescimento da demanda pelo uso do gás natural (GN) como fonte de energia. Segundos os dados de 2019 divulgados pelo *BP Statistical Review of World Energy*, o gás natural representou 24,2 % da solicitação de energia mundial e a quantidade de GN consumida aumentou 2 % em relação a 2018. Em termos de volume, o crescimento da demanda foi de 78 bilhões de metros cúbicos (bcm), sendo a maior fração atribuída aos Estados Unidos (27 bcm) e China (24 bcm). Grande parte do crescimento da produção do GN pode ser atribuído a sua utilização como matéria-prima na produção de gás natural líquido para exportação. A exportação do gás natural líquido cresceu em 54 bcm (12,7%) de 2018 para 2019, sendo esse o maior aumento registrado mundialmente, sendo o ranking liderado pelos países: Estados Unidos (19 bcm), Rússia (14 bcm) e Austrália (13 bcm).

O crescimento da utilização do gás natural como combustível se deve principalmente a sua propriedade de fornecimento energia com menor emissão de compostos ou particulados que possam produzir impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente, quando comparado aos demais combustíveis fósseis como carvão e petróleo. Durante a combustão do gás natural, a emissão de dióxido de enxofre pode ser negligenciada e as emissões de óxidos nitrosos e dióxido de carbono são baixas, o que consequentemente contribui para a redução da ocorrência de chuva ácida, danos à camada de ozônio e/ou emissão de gases estufa. A tendência global de mudança na matriz energética de um modelo baseado em combustíveis fósseis convencionais para o gás natural representa um progresso para a eficiência energética dos processos e ainda um futuro com baixa emissão de carbono (FARAMAWY *et al.*, 2016).

O gás natural bruto é coletado em bacias sedimentares terrestres ou marinhas que podem conter ou não petróleo. A composição é fortemente dependente da área geológica, o tipo de depósito, profundidade e localização, mas em geral, o gás natural bruto é composto por uma mistura gasosa que contém uma grande diversidade de compostos além do metano, como alcanos, aromáticos, água, componentes contendo enxofre, mercúrio, silício, gás carbônico, nitrogênio e hélio. Gases ácidos como H₂S e CO₂ no gás natural formam ácidos ou soluções

ácidas corrosivas na presença de água. O GN é transportado dos produtores até os consumidores finais por tubulações ou tanques (gás natural líquido) que são estruturas constituídas majoritariamente por metais ou ligas. Portanto, a remoção dos gases ácidos é de extrema importância para evitar corrosões que possam danificar os meios de transporte e/ou outros equipamentos que entram em contato com o GN. Além disso, o CO₂ não tem nenhum poder calorífico e sua eliminação deve ser conduzida para atender especificações de qualidade antes de ser distribuído aos clientes (YEO *et al.*, 2012; RUFFORD *et al.*, 2012).

A quantidade de gases ácidos no GN pode alcançar um volume de 50 %, podendo esse valor ser ultrapassado em alguns reservatórios. A quantidade de CO₂ pode variar de 4 % a 50 % dependendo da fonte, sendo considerado o principal contaminante do gás natural. A remoção do CO₂ é importante para evitar a corrosão das estruturas metálicas conforme mencionado anteriormente, mas também devido ao risco de bloqueio de equipamentos criogênicos através da solidificação em baixas temperaturas. O nível máximo de CO₂ permitido no gás natural transportado para os clientes por meio de tubulações geralmente é menor que 3 % (YEO *et al.*, 2012).

Atualmente, estão disponíveis diversos métodos convencionais para remoção do CO₂ do gás natural que podem ser categorizados em três classes: solventes químicos, solventes físicos e adsorventes.

Na absorção química, o solvente reage quimicamente com CO₂ presente na corrente de gás natural formando uma ligação primária. Esse processo é favorecido em condições de baixa pressão parcial e temperatura e é preferencialmente utilizado quando a alimentação já tem baixa quantidade de gás carbônico e é necessário alto grau de pureza do produto. Dois exemplos de grupos químicos que podem ser empregados para remoção do gás carbônico são as aminas e o carbonato de potássio. A regeneração dos absorventes químicos é realizada através da aplicação de calor no sistema e consequente liberação do CO₂ (YEO *et al.*, 2012; FARAMAWY *et al.*, 2016).

Uma alternativa ao processo de absorção química é a absorção física, neste caso o solvente é composto por um material inerte que absorve o CO₂ sem reação química. A solubilidade do dióxido de carbono nesses solventes é favorecida em condições de operação de alta pressão parcial e baixa temperatura. Os solventes físicos são preferencialmente empregados em situações em que há uma grande quantidade de CO₂ na corrente de alimentação e o índice de pureza necessário é baixo. Os solventes físicos mais comuns em plantas de processamento de gás natural são o selexol (éter dimetílico de polietileno glicol) e o rectisol (metano refrigerado a - 40 °C). Essa técnica pode ser aprimorada por meio da utilização de adsorventes

físico-químicos, que geralmente utilizam uma combinação de amina para aumentar a eficiência do processo. A eficiência dos solventes físicos em baixas a moderadas pressões parciais de CO₂ é geralmente menor do que para os absorventes químicos, entretanto, os processos por solventes físicos exigem menor gasto de energia para regeneração em comparação aos solventes químicos (FARAMAWY *et al.*, 2016; YEO *et al.*, 2012).

O processo de absorção é aplicado atualmente na indústria de purificação do gás natural, apesar dessa tecnologia apresentar desvantagens como necessidade de uma grande quantidade de absorvente e manutenções periódicas. Além disso, a torre que abriga o solvente exige uma estrutura reforçada, geralmente constituída por paredes grossas, agregando um alto peso e alta demanda de espaço físico (YEO *et al.*, 2012).

Outra tecnologia empregada na purificação do gás natural é a adsorção, que acontece por meio da captura da molécula de CO₂ na superfície de um sólido por meio de interações químicas ou físicas. A adsorção física é baseada em forças de Van der Waals, portanto as ligações são inespecíficas e podem ser formadas diversas camadas de adsorvato. Na adsorção química, as ligações são químicas, portanto, específicas e as moléculas são capturadas apenas nos sítios ativos e podem formar apenas uma camada. Diferente da adsorção física, a adsorção química precisa de energia de ativação (YEO *et al.*, 2012; RUFFORD *et al.*, 2012; HÁDKOVÁ *et al.*, 2015).

O processo de adsorção tem vantagens em relação a absorção pelo fato de poder ser operado em uma ampla faixa de temperatura, no entanto, desvantagens como dificuldade de descarte do material adsorvente e geração de efluentes tornam essa tecnologia uma alternativa pouca atrativa para a remoção do CO₂ da corrente de gás natural (YEO *et al.*, 2012; RUFFORD *et al.*, 2012; FARAMAWY *et al.*, 2016).

Uma variação às técnicas convencionais de remoção do CO₂ do gás natural é a tecnologia de separação por membranas e apresenta vantagens como: separação de espécies químicas sem troca de fase, eficiência energética, esquema de fluxo de processo simples com poucas peças, plantas compactas, início e parada simples, alta confiabilidade, baixo custo de operação e manutenção, ambientalmente sustentável, baixo consumo de energia, não requer muitas manutenções, processo limpo, contínuo e não precisa de etapa de regeneração (YEO *et al.*, 2012; RUFFORD *et al.*, 2012).

1.2 Ciência e tecnologia das membranas

A membrana é um dispositivo sintético que permite a concentração e separação de partículas, devido à sua atuação como barreira física entre duas interfaces, permitindo de modo seletivo o transporte de determinadas partículas entre as fases. O critério de separação tem como base a diferença das propriedades químicas e físicas dos materiais que compõem a membranas e das partículas na solução. Os componentes da alimentação que atravessam a membrana são chamados de permeado, enquanto o soluto remanescente é denominado de retido, conforme representado na Figura 1.1, que ilustra o princípio de funcionamento de uma membrana. (CALABRÒ e BASILE, 2011; HABBERT *et al.*, 2006).

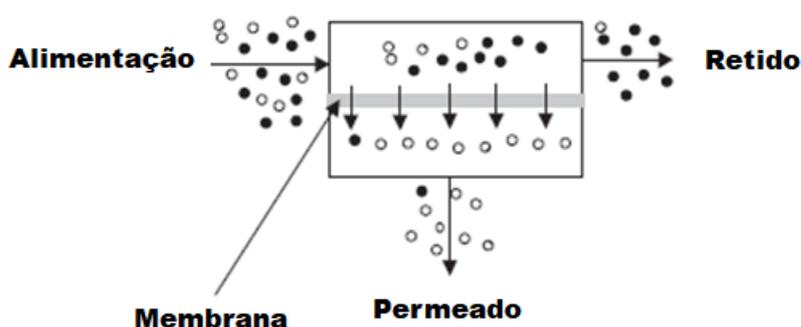


Figura 1.1 - Representação esquemática de um sistema de duas fases que são separadas por uma membrana (adaptado de LI, 2007).

Para que as partículas migrem da alimentação através da membrana para o permeado é necessário que haja uma força motriz. Os processos de separação mais comuns utilizam principalmente um gradiente de potencial químico que pode ser descrito em termos de gradiente de pressão ou concentração (ou pressão parcial). A classificação do tipo de separação por membranas pode ser realizada tendo em vista a estrutura da membrana e a força motriz empregada no processo. Alguns exemplos de aplicação para cada tipo de processo de separação e a respectiva força motriz são apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Processos de separação por membranas comerciais e aplicações (adaptado de HABBERT *et al.*, 2006).

Processo	Força Motriz	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.

Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão	Fracionamento/concentração de proteínas; recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão	Purificação de enzimas; biorreatores.
Osmose inversa (OI)	Gradiente de pressão	Dessalinização de águas; concentração de frutas; desmineralização de águas.
Díálise (D)	Gradiente de concentração	Hemodíálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Separação de gases (SG)	Gradiente de pressão e concentração	Recuperação de hidrogênio; separação de CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Desidratação de álcoois.

Do ponto de vista dos materiais constituintes, as membranas para separação gasosa podem ser classificadas principalmente como poliméricas ou inorgânicas. As membranas poliméricas já são utilizadas em vários processos de purificação devido ao seu baixo custo, inclusive em aplicações em larga escala. Alguns exemplos de materiais poliméricos que podem ser empregados na produção de membranas utilizadas para separação de CO₂ do gás natural são a polissulfona, acetato de celulose, poliimida, poliamidas, policarbonatos, polieterimida, polissulfona e outros. Comparada às membranas inorgânicas, as membranas poliméricas continuam liderando o mercado de separação gasosa. Apesar das membranas poliméricas apresentarem vantagens como operação com poucas manutenções e configuração de fluxo simples, essa categoria é pouco competitiva com as outras tecnologias de captura de CO₂ devido à sua baixa permeabilidade no processamento de grandes volumes de gases. Além disso, as membranas poliméricas são limitadas à operação em temperaturas próximas à ambiente, não resistem a meios corrosivos e sofrem degradação da performance ao longo do tempo, o que gera um problema ambiental para descarte (YEO *et al.*, 2012; WU, 2019; RUFFORD *et al.*, 2012; YEO *et al.*, 2013).

As dificuldades oriundas da utilização das membranas poliméricas no processo de separação do CO₂ do gás natural, motivaram o estudo de materiais inorgânicos para a fabricação das membranas. As membranas inorgânicas serão discutidas nos itens subsequentes, mas de maneira geral possuem propriedade de melhor permeabilidade, estabilidade térmica e química e resistência mecânica em comparação com as poliméricas. Além disso, pelo fato dos materiais inorgânicos possuem maior vida útil, minimizam o problema ambiental do descarte. Alguns exemplos de materiais utilizados na produção de membranas inorgânicas incluem sílica,

zeólitas, peneiras moleculares de carbono e outros (YEO *et al.*, 2012; WU, 2019; RUFFORD *et al.*, 2012).

1.2 Membranas inorgânicas

As membranas inorgânicas podem ser produzidas a partir de diferentes materiais, como cerâmicas, metais, carbono e em alguns casos uma mistura desses materiais. Quanto à microestrutura, as membranas inorgânicas podem ser ainda densas ou porosas, sendo que cada uma apresenta um tipo de mecanismo de transporte e separação (WU, 2019).

As membranas densas são produzidas com materiais cerâmicos cristalinos como as perovskitas ou fluoritas e são altamente seletivas para oxigênio ou hidrogênio e, portanto, impermeáveis para os outros gases. Apesar da alta seletividade, essas membranas apresentam baixa permeabilidade devido ao baixo coeficiente de difusão dos gases em sólidos, sendo necessário o uso de estratégias no processo produtivo para aprimorar a separação, como dopagem, mistura de fases e/ou outros. Essas membranas requerem um alto capital de investimento devido ao uso de metais preciosos ou sínteses extremamente sofisticadas e condições de operação que podem as tornarem mecanicamente instáveis (YEO *et al.*, 2012; WU, 2019; LI, 2007).

Em contraste às membranas densas, as porosas consistem em uma estrutura rígida que contém uma rede de poros abertos e interconectados, que permite a passagem de fluidos. A peneira molecular é o principal mecanismo de separação para essas membranas, portanto, a performance de separação está principalmente relacionada com a dimensão do diâmetro dos poros, que podem ser macroporos, mesoporos ou microporos, conforme a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) descrita na Tabela 1.2 (YEO *et al.*, 2012; LI, 2007).

Tabela 1.2 - Classificação dos materiais porosos segundo a IUPAC (2015).

Categoria	Diâmetro do poro (d)	Aplicação
Microporoso	$d < 2 \text{ nm}$	SG
Mesoporoso	$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$	UF, NF, SG
Macroporoso	$d > 50 \text{ nm}$	UF, MF

Os poros podem ser definidos como quaisquer canais ou interstícios presentes em um material sólido. A IUPAC também classifica os poros de acordo com a sua disponibilidade ao acesso de fluidos externos e com o auxílio da Figura 1.2, será possível realizar uma breve descrição da terminologia utilizada. Os poros que estão totalmente isolados (região 1) são denominados poros fechados. Essa classe de poros influencia propriedades macroscópicas como densidade, resistência mecânica e condutividade térmica, no entanto, são inativos no processamento de fluidos. Os poros delimitados pela região (2), (3), (4), (5), (6) e (7) apresentam canais contínuos que se comunicam com a superfície externa e são denominados de poros abertos. Os poros delimitados pela região 3, 4, 5 e 6 estão interconectados. Os poros (2) e (7) são abertos até certo ponto e por isso são categorizados como *dead-end*. A região (8) é a rugosidade do material e só pode ser considerada como poro quando a sua profundidade for maior do que a sua espessura (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

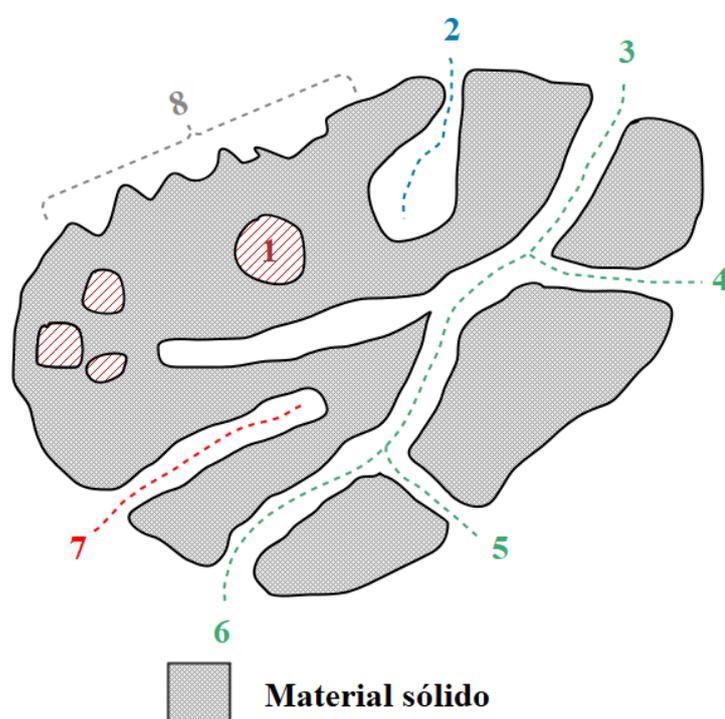


Figura 1.2 - Representação esquemática da seção transversal de um sólido poroso (Adaptado de ROUQUEROL *et al.*, 1994).

Geralmente as membranas porosas estão na forma de filmes finos, o que contribui para um aumento da taxa de permeação, no entanto faz com que esses materiais apresentem uma baixa resistência mecânica. Essa camada de separação precisa então ser depositada sobre um

substrato poroso, que não agrega nenhum mecanismo de separação ao sistema e nem resistência ao transporte de fluidos, mas que fornece resistência mecânica suficiente ao conjunto durante a operação, de acordo com o desenho ilustrativo da Figura 1.3 (WU, 2019).

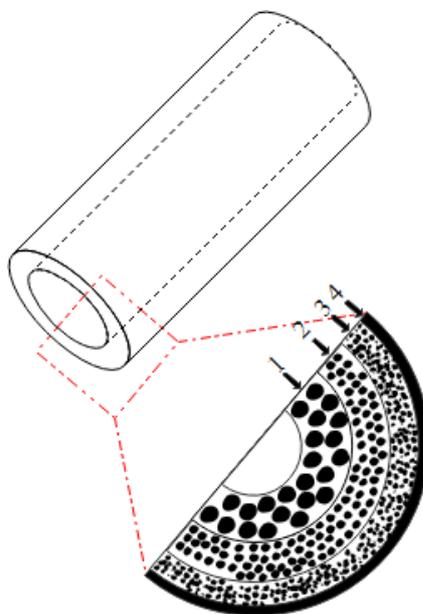


Figura 1.3 – Representação esquemática de uma membrana composta assimétrica.

Conforme ilustrado na Figura 1.3, a membrana cerâmica é um dispositivo composto por diversos extratos, sendo que cada um possui uma função no conjunto filtrante. A camada número 1 representa o suporte cerâmico e tem como principal função providenciar resistência mecânica para as camadas subsequentes. Possui uma estrutura porosa, geralmente constituída por macroporos. Os extratos 2 e 3 são denominados de camadas intermediárias e são responsáveis por reduzir gradualmente o tamanho dos poros. Os poros das camadas 2 e 3 são tipicamente mesoporos, ou seja, menores que os do suporte e maiores do que aqueles da última camada. O extrato número 4 diz respeito à membrana propriamente dita, ou seja, é nessa região que acontece o mecanismo de seleção e separação das partículas. Esse filme pode ser do tipo denso ou poroso, dependendo do tipo de aplicação. Vale ressaltar que apesar de ser previsto nessa descrição duas camadas intermediárias, esse número não é absoluto e a sua quantidade dependerá das exigências da aplicação e do processo produtivo (LI, 2007).

Cada uma das camadas que compõem o conjunto pode ser ainda classificada quanto ao seu tipo de filtração, podendo ser microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração ou separação gasosa, dependendo do tamanho do poro. De maneira geral, a região delimitada pelo o suporte

é ativa para microfiltração, as camadas intermediárias para microfiltração ou ultrafiltração e a última camada para nanofiltração ou separação gasosa (BURGGRAAF & COT, 1996).

1.3 Indicadores de performance

A despeito das características morfológicas das membranas, os indicadores de performance de separação são obtidos por meio da avaliação dos parâmetros operacionais: permeação e seletividade. Em termos gerais, a permeabilidade está relacionada com a capacidade quantitativa de moléculas que podem atravessar a membrana, enquanto a seletividade diz respeito a capacidade de seleção de determinados componentes em uma mistura gasosa, conforme ilustra a Figura 1.4.

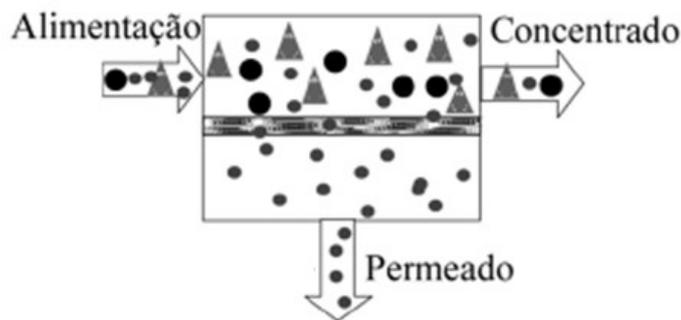


Figura 1.4 - Permeabilidade e seletividade em membranas porosas (adaptado de HABBERT *et al.*, 2006).

A medida quantitativa do transporte de gás é o fluxo ou a taxa de permeação, podendo ser definido como o número de moléculas que passam através de uma unidade de área em um determinado tempo. O fluxo representado pela primeira Lei de Fick é proporcional ao gradiente de concentração através membrana. O transporte de gases de regiões de altas concentrações (P_2) para regiões de baixa concentração (P_1), através de uma membrana de espessura (L) conforme ilustra a Figura 1.5, pode ser expresso através da Equação 1.1 (YAMPOLSKII & FREEMAN, 2010):

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1.1)$$

onde D é a difusividade ou o coeficiente de difusão, c é a concentração e x é a posição ao longo da membrana.

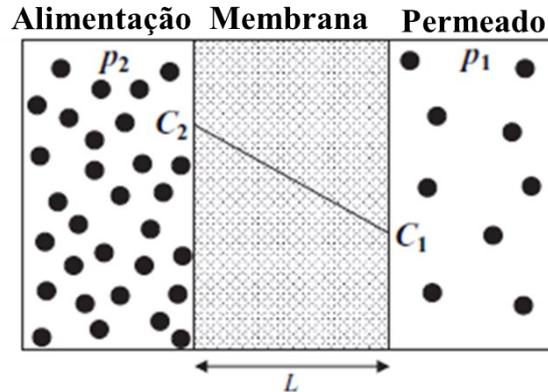


Figura 1.5 – Membrana de separação gasosa com um gradiente de concentração constante através do comprimento L (adaptado de YAMPOLSKII & FREEMAN, 2010).

Assumindo um gradiente de concentração linear ao longo da membrana, o fluxo pode ser aproximado para a Equação 1.2 (YAMPOLSKII & FREEMAN, 2010):

$$J = D \frac{C_2 - C_1}{L}, \quad (1.2)$$

onde $C_1 = c(0)$ e $C_2 = c(L)$, sendo essas as concentrações na alimentação e no permeado, respectivamente e L é a espessura da membrana.

O fluxo de permeação de uma membrana em um processo de separação gasosa também pode ser definido como a taxa de fluxo do componente gasoso permeado normalizado pela área da membrana ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). O fluxo de permeação é tipicamente utilizado junto com parâmetros operacionais específicos, especialmente pressão transmembrana ou pressão parcial e temperatura (WU, 2019).

A permeância P_e está relacionada com o fluxo de permeação normalizado pela pressão ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) e a área de permeação, e , pode ser usado para caracterizar o transporte de gases através da membrana, conforme representado pela Equação 1.3:

$$P_e = \frac{J}{A(P_2 - P_1)}. \quad (1.3)$$

Uma outra unidade muito utilizada para a permeância é o GPU (unidade de permeação de gases), sendo $1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ (WU, 2019). E por fim, a permeabilidade propriamente dita P , caracteriza a intrínseca propriedade de permeação do transporte de um gás através da membrana, sendo a permeância multiplicada pela espessura da membrana ($\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), conforme representado pela Equação 1.4:

$$P = \frac{J \cdot L}{A(P_2 - P_1)}. \quad (1.4)$$

Uma unidade de permeabilidade que tem várias aplicações na indústria é o barrer, sendo $1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ (WU, 2019).

A relação entre a permeabilidade P , com o fluxo J é dada através da expressão representada na Equação 1.5 (YAMPOLSKII & FREEMAN, 2010):

$$P = \frac{JL}{P_2 - P_1} = \left(\frac{C_2 - C_1}{P_2 - P_1} \right) D. \quad (1.5)$$

Em casos em que a pressão na alimentação é muito maior que no permeado ($P_2 \gg P_1$ e $C_2 \gg C_1$) a permeabilidade pode ser simplificada para a Equação 1.6 (YAMPOLSKII & FREEMAN, 2010):

$$P = \frac{C_2}{P_2} D. \quad (1.6)$$

A seletividade ($\alpha_{i,j}$), ou o fator de separação, descrita na Equação 1.7 indica a capacidade de seleção da membrana na presença dos componentes em uma mistura de gases:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j}, \quad (1.7)$$

onde i e j representam os diferentes componentes da mistura gasosa, y e x representam as frações molares no permeado e no retido, respectivamente. Quando a pressão parcial no lado do permeado pode ser negligenciada em comparação com a alimentação, a seletividade é a ideal, que é a taxa de permeabilidade dos componentes gasosos.

A complexa interação entre o fluido e o canal poroso causa uma transformação na energia do sistema, geralmente associada à diminuição da pressão exercida pelo fluido. Portanto, a permeabilidade é uma propriedade que depende não apenas do meio poroso ou do fluido, mas também da interação dinâmica entre ambos (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

Darcy em 1856, foi um dos primeiros a equacionar empiricamente a modificação na energia do fluido causada pela sua passagem através de um meio poroso. Trabalhando com meios granulares não-consolidados, Darcy propôs que, para baixas velocidades, o gradiente de pressão ($-dP/dx$) de um fluido incompressível escoando através de um meio poroso fosse dado pela Equação 1.8 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s, \quad (1.8)$$

onde x é a direção do escoamento, μ e ρ são respectivamente a viscosidade e a densidade absoluta do fluido e v_s é a velocidade superficial do fluido. O parâmetro k_1 é conhecido como constante de permeabilidade Darciana ou viscosa e é uma propriedade da estrutura porosa. A Equação 1.8 também é conhecida como Lei de Darcy e tem como característica separar as influências do fluido, como viscosidade e velocidade superficial de escoamento do meio poroso (*constante* k_1). Por ser derivada de ensaios a baixas velocidades, a Lei de Darcy considera unicamente os efeitos do atrito sobre a queda de pressão no filtro (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

Reynolds em 1900 e Forchheimer em 1901, também trabalhando com meios granulares, perceberam que a Lei de Darcy não apresentava bons resultados com o aumento da velocidade do fluido. Ao invés de uma relação linear entre queda de pressão e velocidade, ambos observaram uma relação parabólica, e associaram-na à variação da energia cinética de um fluido incompressível com a densidade (ρ), durante seu escoamento pelo meio poroso. Posteriormente, observou-se a relação descrita pela Equação 1.9, conhecida como equação de Forchheimer e introduziu uma nova constante, k_2 , chamada de permeabilidade não-Darciana ou inercial, sendo dependente apenas do meio poroso (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2. \quad (1.9)$$

Na equação de Forchheimer, o termo $\mu v_s/k_1$ representa os efeitos viscosos da interação fluido-sólido, enquanto o termo $\rho v_s^2/k_2$ representa os efeitos cinéticos. Por efeitos viscosos, o fluido perde energia de dois modos. Primeiro, pelo atrito entre as moléculas do fluido durante o escoamento. Neste caso, quanto maior a viscosidade do fluido, maior será o atrito e conseqüentemente a transformação da energia de pressão em calor. A outra forma de perda de energia ocorre pelo atrito entre o fluido e a parede do meio poroso. A área de contato entre ambos, representada pela constante k_1 , quantifica esta perda de energia do fluido. Quanto maior a área de contato, maior será a resistência ao escoamento do fluido. Geralmente, o aumento de área é associado à diminuição do tamanho das partículas para estruturas granulares ou do tamanho do poro para estruturas celulares. Os efeitos inerciais ou cinéticos sobre a queda de pressão são causados pela turbulência do fluido escoante e/ou pela tortuosidade do meio poroso. No primeiro caso, a turbulência é quantificada pelo número de Reynolds, definido pela Equação 1.10 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$Re = \frac{\rho v_s' d_{poro}}{\mu}, \quad (1.10)$$

onde v_s' representa a velocidade pontual no interior de um poro com diâmetro d_{poro} . Quando $Re > 2100$, o escoamento torna-se turbulento ou caótico, o que causa o distúrbio das camadas do fluido e aumenta a perda de energia. Quanto maior a energia cinética do fluido, mais turbulento será o escoamento e maior a perda de energia (pressão) (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

A tortuosidade, por outro lado, representa o caminho que o fluido percorre no interior dos poros dividido pela espessura do elemento poroso. Quanto mais tortuoso um meio poroso, maior a área de interação entre as camadas do fluido e as paredes dos poros. Isso potencializa os efeitos viscosos e inerciais que causam a queda de pressão do fluido. A constante de permeabilidade não-Darciana, k_2 , representa a contribuição do meio poroso para a ocorrência de efeitos inerciais/cinéticos sobre a queda de pressão (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

Outras equações são encontradas na literatura, relacionando propriedades estruturais do material poroso e constantes de permeabilidade em situações específicas de escoamento. A equação de Forchheimer, no entanto, além de simples, é a que descreve de um modo mais geral

os principais fatores que influenciam a permeabilidade de um fluido escoando por um meio poroso (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

A velocidade do fluido v_s através do filtro pode ser também calculado com base na taxa de fluxo mássico w , a densidade do fluido ρ e a área exposta ao fluxo A , conforme demonstrado pela Equação 1.11 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$v_s = \frac{w}{\rho A}. \quad (1.11)$$

Para uma vazão mássica constante (w constante), a integração da Equação de Forchheimer (Equação 1.9) ao longo da espessura do elemento filtrante dx deve levar em conta as alterações na densidade do gás ρ e da área de filtração A na velocidade superficial v_s . Gases e vapores podem passar por uma expansão volumétrica durante a passagem através do filtro que é proporcional a redução da pressão absoluta de gás. Uma vez que a perda de carga no elemento filtrante é relativamente pequena comparada a pressão absoluta do gás na qual a filtração ocorre, tal redução na densidade do gás pode ser representada na modelagem da permeabilidade assumindo que a lei dos gases ideais é válida (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

A área de filtração depende da geometria do filtro, sendo as duas mais comuns: discos planos e cilindros ocos. As geometrias e suas respectivas orientações de fluxo (perpendicular, radial interna ou radial externa) e a dimensão do meio para integração da equação de Forchheimer estão esquematizados na Figura 1.6. Para um fluxo radial através dos cilindros vazados, a área da face aumenta com o raio ($A=\pi DH$), enquanto é constante para fluxos através dos discos planos (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

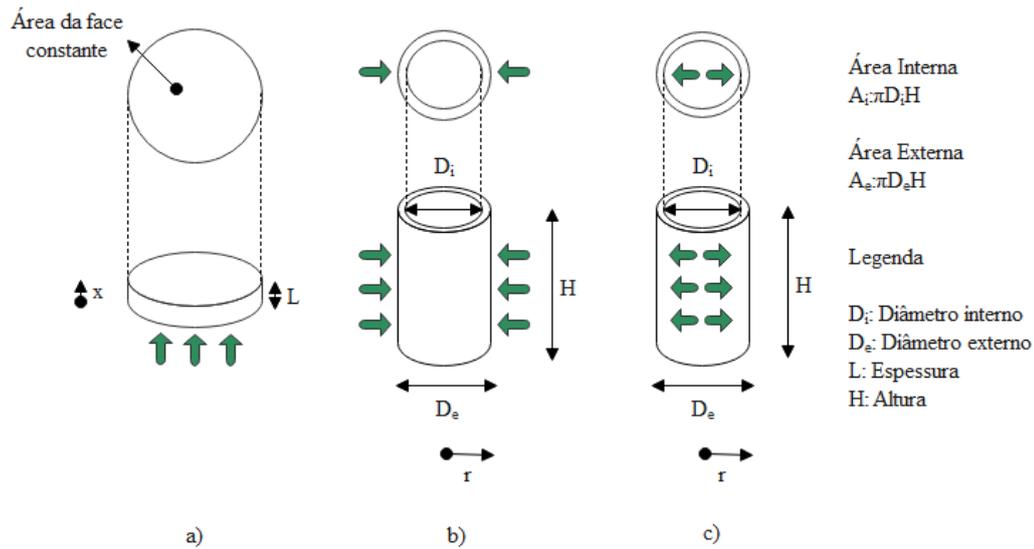


Figura 1.6 - Geometrias típicas e orientações no fluxo para os elementos filtrante, sendo a) disco plano, b) fluxo radial para o interior do cilindro oco, c) fluxo radial para o exterior do cilindro oco (adaptado de INNOCENTINI *et al.*, 2012).

O resultado integrado da equação de Forchheimer para um fluxo transversal através das membranas planas é dado pela Equação 1.12 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_S + \frac{\rho}{k_2} v_S^2, \quad (1.12)$$

sendo L é a espessura do meio filtrante ou do disco plano. O fluxo radial através do cilindro oco é representado pela Equação 1.13 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$\frac{\Delta P}{(D_e/2)} = \frac{\mu}{k_1} \ln\left(\frac{D_e}{D_i}\right)v + \frac{\rho}{k_2} \left(\frac{D_e - D_i}{D_i}\right)v^2, \quad (1.13)$$

onde D_i e D_e são os diâmetros internos e externos para os cilindros ocos, respectivamente. O parâmetro queda de pressão ΔP é calculado pela Equação 1.14 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$\Delta P = \frac{P_2^2 - P_1^2}{2P_1}, \quad (1.14)$$

onde P_2 e P_1 são a pressão absoluta na alimentação e permeado, respectivamente. Os parâmetros ρ , μ e v_s são, respectivamente, a densidade, viscosidade e a velocidade superficial do gás baseados na P_1 . Para situações em que a descompressão de gases através do filtro não é importante, a Equação 1.14 pode ser simplificada para a fórmula descrita na Equação 1.15 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$\Delta P = P_2 - P_1. \quad (1.15)$$

Pela perspectiva física, a equação de Forchheimer estabelece que a perda de energia no escoamento do fluido é resultante da soma de duas contribuições que coexistem, mas que podem mudar em importância de acordo com o aumento da velocidade do fluido. De acordo com a literatura, para baixas velocidades de fluido, a energia é dissipada predominantemente devido ao atrito entre as camadas do fluido (fricção do fluido), como ocorre em fluxos laminares em canais retos. Essa perda de energia (pressão) é representada apenas pelo termo linear da velocidade na Equação de Forchheimer. Com o aumento da velocidade, a mudança na direção do movimento e aceleração ou desaceleração do fluido causado pela mudança da trajetória do fluido intensifica a dissipação de energia. O aumento na dissipação permite um aumento da não linearidade da queda de pressão representada pelo termo quadrático da velocidade nas Equações 1.12 e 1.13. Vale ressaltar que a não linearidade também é conhecida como o efeito inercial, que ocorre ainda dentro do fluxo de regime laminar e não é necessariamente relatado para a turbulência (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

Os coeficientes de permeabilidade k_1 e k_2 são dimensionalmente distintos: k_1 é expresso em termos de área (m^2), enquanto k_2 é expresso em comprimento (m). Ambos os parâmetros são considerados dependentes apenas das propriedades do meio filtrante e, portanto, devem permanecer constantes apesar das mudanças nas características do fluido. Por outro lado, modificações no caminho do fluido causadas por efeito de temperatura (expansão térmica) ou pela mudança nos efeitos da pressão (compactação, expansão ou deformação dos grãos) podem resultar em mudanças nos valores de k_1 e k_2 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012).

O número de Forchheimer (F_o) relaciona a linearidade da curva de perda de carga e pode ser calculado por meio da Equação 1.16 (INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI *et al.*, 2012):

$$F_o = \frac{\rho v_s (k_1/k_2)}{\mu}. \quad (1.16)$$

Para $F_o \ll 1$, os efeitos inerciais são desprezíveis e a Equação 1.12 pode ser reduzida para a Lei de Darcy, conforme demonstrado pela Equação 1.17:

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{viscoso} = \frac{\mu}{k_1} v_s. \quad (1.17)$$

Quando $F_o \gg 1$, os efeitos viscosos podem ser desprezíveis e a perda de carga pode ser razoavelmente estimada através do termo quadrático da Equação 1.12, como mostrado na Equação 1.18:

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{inercial} = \frac{\rho}{k_2} v_s^2. \quad (1.18)$$

Para qualquer outra condição intermediária de fluxo, a completa Equação de Forchheimer deve ser usada para estimar a queda de pressão através do filtro de acordo com a Equação 1.19:

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{total} = \left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{viscoso} + \left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{inercial}. \quad (1.19)$$

As porcentagens das contribuições viscosas e inerciais na queda de pressão podem ser facilmente determinadas pela Equação 1.20 e 1.21, respectivamente:

$$\Delta P_{viscoso}(\%) = 100. \left(\frac{1}{1+F_o}\right), \quad (1.20)$$

$$\Delta P_{inercial}(\%) = 100. \left(\frac{F_o}{1+F_o}\right). \quad (1.21)$$

Como mencionado anteriormente, a faixa para classificar o regime do fluxo (laminar ou turbulento) baseado no número de Reynolds é diferente da utilizada com base no número de Forcheimer para determinar a contribuição dos efeitos viscosos e inerciais. O regime de fluxo laminar é obtido para $Re < 1-10$, enquanto o turbulento é associado a valores de $Re > 150-300$ (INNOCENTINI *et al.*, 2012).

Para garantir que a operação das membranas ocorra como uma barreira semipermeável, capaz de permitir o transporte dos componentes selecionados de uma mistura gasosa, é necessário que haja uma força motriz ou gradiente de potencial químico suficiente entre a alimentação e a corrente do permeado. No caso do processamento do gás natural a força motriz é o gradiente de pressão parcial. Para isso, uma elevada pressão é mantida no lado da alimentação do módulo de membrana para que os componentes passem para a corrente do permeado mantido a baixa pressão (RUFFORD *et al.*, 2012; DAS & BOSE, 2017).

A corrente de alimentação do gás natural geralmente está em uma pressão alta suficiente, embora que em alguns casos uma compressão adicional seja necessária, conforme representa o diagrama de fluxo ilustrado na Figura 1.7.

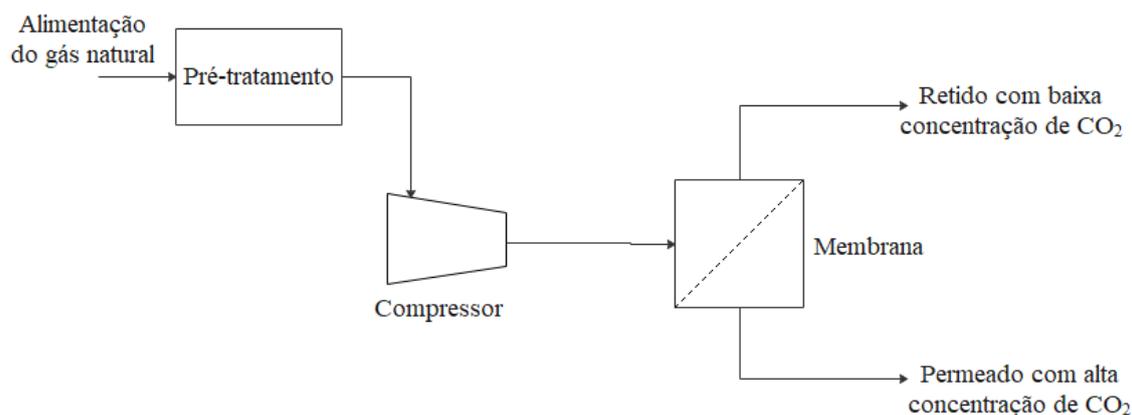


Figura 1.7 – Diagrama de fluxo de um estágio único de separação de CO₂ do gás natural (adaptado de RUFFORD *et al.*, 2012).

A habilidade de separação da membrana irá determinar se a reciclagem ou reprocessamento da corrente do permeado ou retido em múltiplos estágios será necessário para atingir a concentração desejada de CO₂ no gás natural. Uma baixa seletividade irá determinar a utilização de múltiplas membranas e recirculações para atingir a pureza necessária do produto, o que pode aumentar a energia, o custo e a complexidade do processo (RUFFORD *et al.*, 2012).

O *design* de engenharia de um sistema de membrana para remoção do CO₂ do gás natural é determinado pelo volume de gás a ser processado, a pressão de alimentação e a pureza necessária do produto na unidade de membrana. O material da membrana tem um efeito significativo no custo da unidade e a performance do material da membrana determina a área das membranas e o número de estágios necessários (RUFFORD *et al.*, 2012).

Portanto, o custo operacional de uma unidade de membrana é principalmente determinado pela exigência de compressão para se atingir o gradiente de pressão parcial necessário para que aconteça o fluxo do componente CO₂ em cada estágio de separação. O número de estágios de membranas necessário é determinado pela seletividade do CO₂/CH₄ e o nível de remoção do contaminante em cada estágio. Vários estudos de simulação nas unidades de separação de membranas para remoção do CO₂ do gás natural ou a mistura binária CO₂/CH₄ reportaram configurações eficientes levando em conta o custo-benefício, de 2 a 3 estágios (RUFFORD *et al.*, 2012).

Quando a concentração do dióxido de carbono alimentação é baixa, a pressão na alimentação deve ser aumentada para estabelecer a força motriz necessária para garantir o seu transporte através da membrana. Exemplos reportados por Rufford *et al.*, 2012 mostram que uma corrente de gás natural com 4 % de CO₂ precisa ser comprimida até uma pressão maior que 10 MPa para gerar um permeado com 80 % de CO₂ a 500 kPa. No exemplo anterior, para reduzir a quantidade de CO₂ da alimentação para uma concentração de 500 ppm para processamento de criogenia gasosa, o sistema de membrana precisa de 10 estágios com a pressão acima de 9830 MPa, assumindo um corte de 50 % de CO₂ em cada estágio. Claramente, essa análise simples mostra que a tecnologia de separação de membranas é mais adequada para atingir as especificações para transporte em tubulações do que a pureza necessária para processamento criogênico. Além disso, é válido ressaltar que as membranas devem ser preparadas para apresentar resistência mecânica suficiente para operação em condições de altas pressões (RUFFORD *et al.*, 2012).

Em processos de separação gasosa utilizando membranas inorgânicas, a última camada (possui o menor tamanho de poros) realiza a separação do CO₂ do gás natural propriamente dita. Essa camada geralmente é constituída por um filme fino, assegurando-se assim o maior fluxo de permeação de gás carbônico possível. Para que esse material esteja apto para aplicações operacionais em altas pressões é necessário que ocorra a sua deposição em um suporte rígido, que não contribui para o critério de separação, porém, é um elemento importante para garantir resistência mecânica ao conjunto filtrante. O suporte participa de modo indireto na performance final da purificação gasosa através da sua qualidade estrutural, uma vez que,

caso ocorra defeitos em sua superfície, distribuição de poros e/ou porosidade, esses serão automaticamente transferidos camada por camada.

1.4 Suportes cerâmicos

No âmbito das membranas assimétricas, o suporte assume principalmente a função de fornecer resistência mecânica para todo sistema filtrante. Dessa forma, sua qualidade estrutural, bem como a superfície, são fatores determinantes na eficiência global da membrana. Eventuais imperfeições que possam estar presente no substrato são automaticamente transferidas para as camadas subsequentes além de poderem apresentar resistência ao fluxo de fluidos durante a permeação. Defeitos estruturais podem ser vistos como poros muito maiores que o tamanho de poro médio, trincas e/ou superfície rugosa (TSENG *et al.*, 2012; ROUQUEROL *et al.*, 1994).

Para que um suporte seja considerado adequado para utilização em membranas cerâmicas deve cumprir algumas exigências básicas, como reportado por Skluzacek *et al.*, 2008:

- a) Ter resistência mecânica e integridade para lidar com as solicitações durante o seu processamento e quando em operação em altas pressões;
- b) Possuir poros em quantidades e tamanhos que sejam capazes de minimizar a resistência ao fluxo de fluidos e permitir uma boa permeabilidade e
- c) Apresentar uma superfície livre de defeitos superficiais para favorecer a deposição das camadas posteriores.

Os suportes cerâmicos disponíveis no mercado geralmente apresentam características de baixa resistência mecânica, tamanho de poro inadequado, área superficial insuficiente, baixa qualidade de superfície e alto preço, e por isso, principalmente na área de pesquisa, não são frequentemente utilizados (SKLUZACEK *et al.*, 2008).

Por meio de uma busca na literatura é possível encontrar que diversos autores reportaram a produção de suportes cerâmicos em laboratório e inclusive a sua utilização na investigação da síntese de camadas de recobrimento. Queiroga *et al.*, 2013 investigaram a influência do tamanho da partícula da alumina inicial e o tratamento térmico na estrutura do poro e permeabilidade do suporte de membrana obtido por *slip casting*. Silva *et al.*, 2012 estudaram a obtenção de suportes de alumina pelo método de prensagem uniaxial e a influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades de separação gasosa. Souza *et al.*, 2018 examinaram a preparação de suportes macroporosos pela técnica de *freeze-casting* e investigação acerca do efeito da utilização de alumina com diferentes tamanhos de partículas e rotas distintas de congelamento na estrutura de poros.

De modo geral, o processo de fabricação de suportes cerâmicos consiste em quatro estágios principais que são:

- (a) Escolha do material inorgânico;
- (b) Preparação da mistura;
- (c) Conformação no formato desejado e
- (d) Sinterização.

Cada etapa será discutida nos itens subsequentes.

1.4.1 Material inorgânico de partida

A escolha do pó inorgânico é um parâmetro importante porque a morfologia da partícula afeta a porosidade (ou a densidade) e o tamanho do poro do suporte. Por exemplo, materiais com densidades maiores e poros de menor dimensão são obtidos quando se utiliza pós de partida com grãos pequenos. Esse tipo de estratégia é crucial na manipulação nas propriedades das camadas do elemento de filtração, garantindo uma redução gradual do tamanho dos poros desde o suporte até a última camada. A presença das camadas intermediárias impede a ocorrência da penetração do filme fino da membrana, caso fosse feita a sua deposição diretamente sobre o suporte (SKLUZACEK *et al.*, 2008).

O processo produtivo dos suportes cerâmicos pode empregar como pó cerâmico de partida diversos materiais como alumina, zircônia, titânia ou materiais naturais como argila, caulim entre outros. Entretanto, o maior volume dos estudos sobre a síntese de suportes inorgânicos utiliza como material de partida a α - Al_2O_3 de alta pureza devido às suas propriedades de alto ponto de fusão, dureza, resistência mecânica e estabilidade química (MONASH *et al.*, 2013; ALIA *et al.*, 2017).

Para aprimorar as características dos suportes de membrana produzidos por alumina, alguns aditivos, que também podem ser chamados de impurezas ou dopantes, são introduzidos na matriz de Al_2O_3 para se alcançar uma redução na temperatura de sinterização e modificar as suas características estruturais, simplificando o processo de fabricação e reduzindo custos. Os aditivos facilitam a sinterização através da introdução direta ou formação *in-situ* de pontos eutéticos de baixo ponto de fusão durante o tratamento térmico. Esses modificadores podem ainda, se acumular nos contornos de grão da alumina limitando o crescimento das partículas e conseqüentemente melhorando a resistência mecânica. Exemplos de aditivos são: óxido de magnésio, dióxido de titânio, dióxido de zircônio, dentre outros (ABYZOV *et al.*, 2019).

1.4.1.1 Óxido de alumínio

A principal fonte de óxido de alumínio é a bauxita, que consiste em formas hidratadas de alumina (gibbsita, boemita, diásporo). A bauxita contém geralmente aproximadamente 45–60 % de Al_2O_3 , 10–30 % de Fe_2O_3 , e em menor quantidade SiO_2 , CaO , TiO_2 e H_2O . Atualmente, aproximadamente 90–95 % do suprimento global de hidróxido de alumínio é produzido através do processo Bayer, que foi desenvolvido em 1887 (ABYZOV *et al.*, 2019).

De acordo com a classificação proposta por ABYZOV *et al.*, 2019, os óxidos de alumínio comerciais podem ser separados em:

- **Aluminas de transição:** são caracterizadas pelas formas metaestáveis de Al_2O_3 (χ , η , δ , κ , θ , γ) e possuem como característica comum alta superfície específica. Essa propriedade de alta porosidade interna favorece sua aplicação na produção de materiais adsorventes e catalisadores. O aquecimento de uma fase pode acarretar a sua transformação para outra, sendo essa reação irreversível (SANTOS *et al.*, 2000).

- **Alumina calcinada:** é um produto da decomposição térmica de hidróxidos de alumínio utilizado na produção de materiais cerâmicos e refratários. O processo de queima desse material leva a formação de um cristal policristalino quebradiço de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Existe uma grande variedade de alumina calcinada: desde as puras até aquelas que contêm grandes quantidades de sódio (β -alumina, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). A morfologia dos cristais de α -alumina depende da natureza do mineralizador. Diferentemente das aluminas de transição, as calcinadas não possuem poros e a sua superfície específica coincide com a superfície externa das partículas. A alumina calcinada é classificada com base no tamanho das partículas, morfologia dos cristalitos (angular, arredondado, plano), teor de sódio, e em menor grau, outras impurezas. A alumina calcinada é usada principalmente para produção de cerâmicas, materiais refratários, vidros, esmaltes, azulejos e porcelana. O Al_2O_3 calcinado não moído normalmente tem o tamanho de partícula de 50–150 μm , e padrões mais finos são obtidos por meio de moagem. A alumina calcinada constituída por partículas finas demonstra uma boa sinterização (permite a obtenção de cerâmicas densas em temperaturas de aproximadamente 1600 °C). Essa classe também recebe a denominação de alumina reativa.

- **Alumina lamelar, tabular ou sinterizada:** produzida por sinterização do Al_2O_3 acima de 1600 °C. Tem pureza típica acima de 99,8 % e contém um baixo percentual de sódio ($\text{Na}_2\text{O} < 0,1$ %). Esse produto representa um material cristalino com grandes cristais em formato de hexágonos lamelares medindo 200-300 nm e pouca porosidade residual.

- **Alumina branca fundida:** esse tipo de alumina é obtido por meio do aquecimento da alumina calcinada em fornos de arco elétrico em temperaturas superiores a 2000 °C. Suas principais aplicações são na área de produção de refratários moldados e não moldados, produtos abrasivos, fluxos de soldagem, mídias explosivas, forros de freio e fricção e laminação de pisos.

- **Alumina fundida marrom:** obtida através da mistura da bauxita com um agente redutor (antracito, coque) e um precipitador (ferro em pó) aquecido a 2100 °C em um forno de arco elétrico. O produto tem uma quantidade considerável de titânio proporcionando uma alta resistência mecânica. Utilizada principalmente para a produção de ferramentas abrasivas, para polimento e tratamento com jato de areia e em menor extensão, materiais refratários.

- **Alumina de alta pureza:** Contém pelo menos 99,99 % em peso de Al_2O_3 e cristalitos de tamanho pequeno. Cerca da metade é usado na produção de safira e em menores quantidades no setor de polimento (metalografia óptica).

Dentre as várias formas cristalinas do óxido de alumínio, a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais estável. Também chamada de coríndon, essa fase apresenta uma estrutura hexagonal com os átomos de oxigênio densamente compactados e cátions de alumínio ocupando os centros dos interstícios octaédricos formados pela estrutura do oxigênio, conforme ilustra a Figura 1.8.

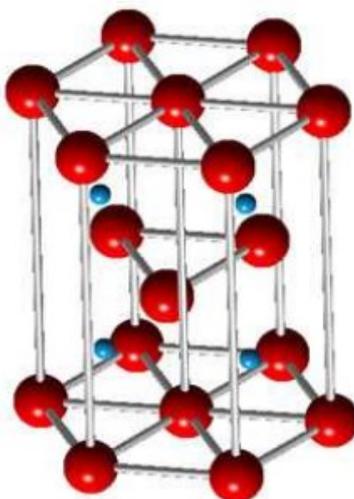


Figura 1.8 - Estrutura da alumina, os cátions Al^{3+} estão em azul e os ânions O^{2-} em vermelho (ABYZOV *et al.*, 2019).

1.4.1.2 Dióxido de titânio

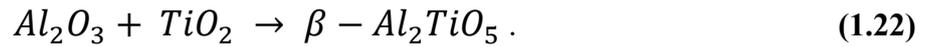
A aparência visual do dióxido de titânio (TiO_2) é representada por um pó de coloração branca. É vastamente empregado em diversos segmentos da economia como: tintas, materiais plásticos e cerâmicos, papéis, borracha, fibras sintéticas, condensadores, componentes eletrônicos, revestimentos para resistência a corrosão, agentes antibacterianos, purificação de água e ar e na indústria alimentícia e de produtos cosméticos (HAIDER *et al.*, 2019; RAHIMI *et al.*, 2016).

O dióxido de titânio também é conhecido por titânia e é um composto inorgânico que ocorre na natureza em três estruturas cristalográficas diferentes: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). A obtenção de cada forma cristalográfica depende de parâmetros de síntese como método de preparação, precursor utilizado, velocidade de agitação e temperatura de calcinação. O rutilo é a fase mais estável em condições de pressão e temperaturas ambientes e na forma de partículas macroscópicas. Possui uma estrutura mais compacta e apresenta propriedades de maior índice de refração, peso específico e estabilidade química quando comparado às demais fases. Além disso, o seu ponto de fusão é alcançado em altas temperaturas (1825 °C). O anatásio é uma forma cristalográfica estável em tamanhos nanométricos e se transforma irreversivelmente em rutilo a partir de 500 °C. A brookita é similar ao rutilo nas características de cor, brilho, dureza e densidade. No entanto, devido às suas propriedades metaestáveis, poucos trabalhos na literatura exploram a sua aplicação (RAHIMI *et al.*, 2016).

É reportado na literatura o uso de titânia como aditivo de sinterização para materiais cerâmicos compostos principalmente por alumina com o objetivo de se reduzir a temperatura de sinterização do Al_2O_3 e melhorar o comportamento mecânico. A solubilidade do TiO_2 no Al_2O_3 é determinada pelo parâmetro de deslocamento de rede do Al_2O_3 e de acordo com a literatura tem valores de 0,27 % em temperaturas de 1300 °C a 1700 °C. Quando o dióxido de titânio é adicionado em quantidades acima do limite de solubilidade, o excesso coexiste com a α -alumina na forma de rutilo. À medida que ocorre o aumento da temperatura, a reação entre os reagentes acontece formando a fase secundária titanato de alumínio (Al_2TiO_5) (KHASKHOUSSEI *et al.*, 2018).

1.4.1.3 Titanato de alumínio

O titanato de alumínio é um composto sintético, produto da reação química equimolar entre a alumina e titânia, conforme representado pela Equação 1.22:



Conforme o diagrama de fases representado na Figura 1.10, essa reação é possível em temperaturas acima de 1150 °C. No entanto diversos autores reportaram que o titanato de alumínio (Al_2TiO_5) é termodinamicamente estável quando formado em temperaturas acima de 1280 °C (KHASKHOUSI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2006; QI *et al.*, 2010; SKALA *et al.*, 2009).

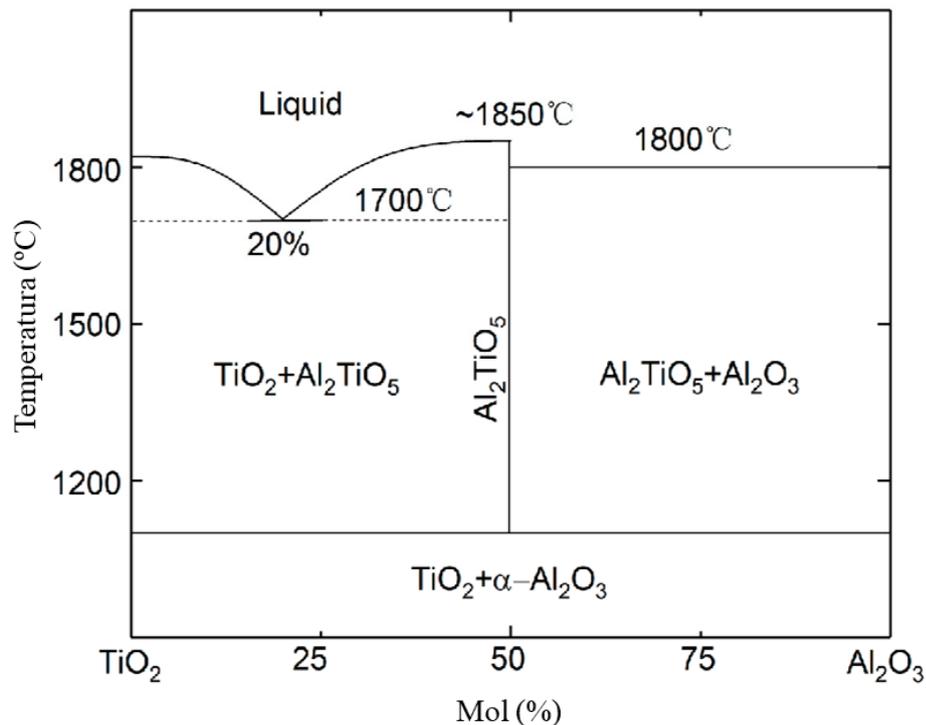


Figura 1.9 - Diagrama de fases Al_2O_3 e TiO_2 (LEVIN & McMURDIE, 1975).

O Al_2TiO_5 é um composto isomorfo como a pseudobrookita mineral (Fe_2TiO_5). Nessa estrutura, cada cátion Al^{3+} ou Ti^{4+} é cercado por seis íons de oxigênio formando um octaedro de oxigênio distorcido. Os octaedros AlO_6 ou TiO_6 formam cadeias duplas fracamente ligadas por arestas compartilhadas. A diferença nos coeficientes de expansão térmica ao longo dos eixos cristalográficos ($a= 3,557 \text{ \AA}$, $b= 9,436 \text{ \AA}$ e $c= 9,648 \text{ \AA}$) é responsável pela indução de tensões residuais no corpo sinterizado, aumentando a sua tenacidade à fratura. No entanto, essa expansão térmica anisotrópica também pode levar a formação de microtrincas, o que pode ser resultado de uma histerese térmica. A estrutura cristalina do Al_2TiO_5 está na representada na Figura 1.10, onde pode-se observar os octaedros distorcidos vinculados pelo compartilhamento

de arestas nas direções da rede “b” e “c” e o compartilhamento de ápices na direção “a” (SKALA *et al.*, 2009).

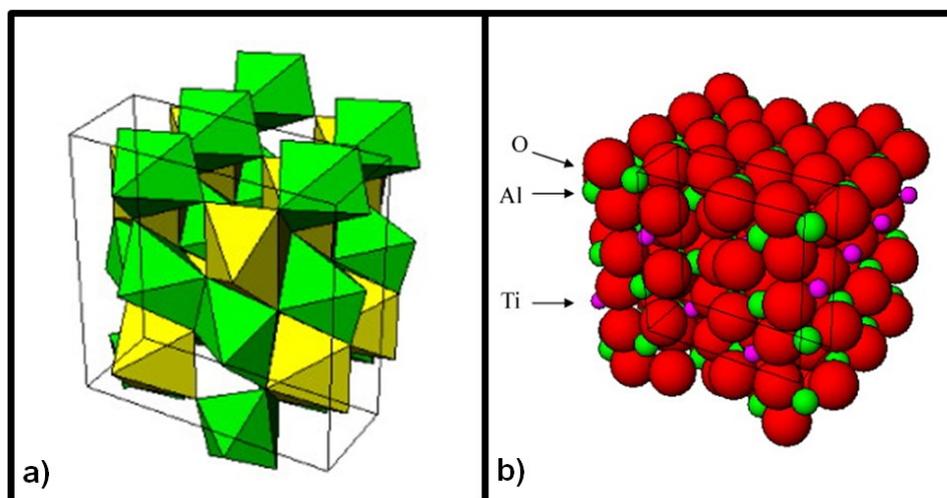


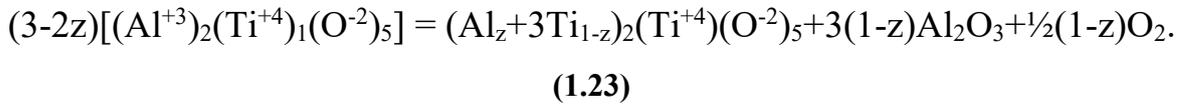
Figura 1.10 - Estrutura cristalina do Al₂TiO₅ mostrando os (a) octaedros de oxigênio com distorção compartilhada por arestas sobre cada local do metal e (b) as ligações oxigênio-metal (verde: Al, roxo: Ti, vermelho: O). A estrutura retangular em cada imagem é contorno de uma unidade de célula (SKALA *et al.*, 2009).

Devido às suas características estruturais, o titanato de alumínio tem propriedades de baixo coeficiente de expansão, condutividade térmica e módulo de elasticidade e alto ponto de fusão quando comparado com outros materiais cerâmicos. Essas propriedades propiciam a aplicação desse material em situações que exijam alta resistência mecânica e isolamento térmico (SKALA *et al.*, 2009).

O titanato de alumínio apresenta uma tendência a se decompor em seus óxidos precursores durante o resfriamento e por esta razão, pode ser dopado com óxidos do tipo MgO, SiO₂ e ZrO₂ para estabilizar a estrutura da solução sólida.

A valência do cátion do titânio nos óxidos de titânio depende da pressão parcial de oxigênio da atmosfera que o circunda. Em altas pressões de oxigênio, o titânio é tetravalente e forma o óxido TiO₂. Devido a razões entrópicas, em baixas pressões de oxigênio existe uma pequena fração de Ti³⁺ e a quantidade depende da temperatura. Ao reduzir a pressão parcial de oxigênio, a relação Ti³⁺/Ti⁴⁺ aumenta continuamente produzindo óxidos Ti_nO_{2n-1} e outras sub fases como Ti₄O₇, Ti₃O₅ e Ti₂O₃. A fase do titanato de alumínio mostra um comportamento similar. Sob altas pressões de O₂ o titanato de alumínio é quase estequiométrico com a fase composicional Al₂TiO₅. Reduzindo a pressão parcial de oxigênio, devido ao aumento da taxa

de Ti^{3+}/Ti^{4+} , ocorre um intercâmbio gradual de Al^{3+} por Ti^{3+} na estrutura do titanato de alumínio. Essa troca resulta na decomposição do Al_2TiO_5 estequiométrico para as formas reduzidas, de acordo com a Equação 1.23 (ARENAS, 2012):



Reduzindo o potencial de oxigênio ($z \rightarrow 0$), a reação de decomposição eventualmente produz o óxido de titânio Ti_3O_5 . O grau de decomposição do Al_2TiO_5 para Ti_3O_5 está relacionado com a mudança contínua do parâmetro de rede c do titanato de alumínio. Considerando a solubilidade entre o Al_2TiO_5 e o Ti_3O_5 sob várias pressões de oxigênio, o Al_2TiO_5 pode ser descrito de acordo com o modelo: $(Al^{3+}, Ti^{3+})_2(Ti^{4+})_1(O^{2-})_5$ derivado da estrutura ortorrômbica Al_2TiO_5 (ARENAS, 2012).

1.4.2 Processo de conformação

Existem diversos métodos de conformação de materiais que podem ser empregados na produção dos suportes cerâmicos. Para simplificação, essas rotas podem ser separadas em três grandes grupos: prensagem de pó, processamento de pasta ou suspensão coloidal. A Figura 1.11 exibe um diagrama esquemático com as principais técnicas reportadas pela literatura.

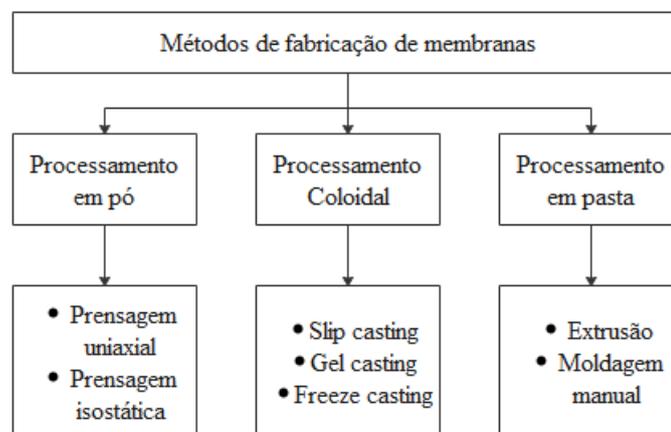


Figura 1.11 - Classificação dos métodos de produção dos suportes para membranas (adaptado de MONASH *et al.*, 2013).

Os métodos de fabricação das cerâmicas podem ser classificados em três rotas básicas: processamento dos pós inorgânicos em uma mistura seca ou com pouca quantidade de água, compreendendo basicamente o processo de compactação por prensagem e as suas variáveis como prensagem uniaxial, isostática, a quente e outros. Ao se tratar da mistura do pó inorgânico com uma maior quantidade de solvente a ponto de haver a formação de pasta, tem-se as rotas de moldagem com aplicação de pressão. A pressão pode ser aplicada por meio de moldagem manual ou por extrusão, onde a pasta é forçada, por meio de uma máquina para ocorrer a sua passagem por um molde, dando origem ao formato desejado. O processamento coloidal se baseia na formação de uma suspensão coloidal estável e comparado às demais são a classe que utilizam a maior quantidade de solvente. O método de processamento mais comuns são o *slip casting*, *gel casting*, *tape casting*, *freeze casting* entre outros, cada um possuindo uma metodologia singular.

A escolha do método de fabricação deve levar em conta o material de partida a ser utilizado e as características finais desejadas como resistência mecânica, porosidade e principalmente a geometria. Os formatos mais simples e comuns são tubos e placas planas, que podem ser cilíndricas ou retangulares. Uma representação esquemática do suporte plano e tubular está exibida na Figura 1.12. O grande avanço tecnológico na fabricação de peças cerâmicas possibilitou a obtenção de materiais com formas mais sofisticadas e com configurações estruturais para processamento industrial de grandes volumes, tais como, colmeia e fibras ocas (MONASH *et al.*, 2013).

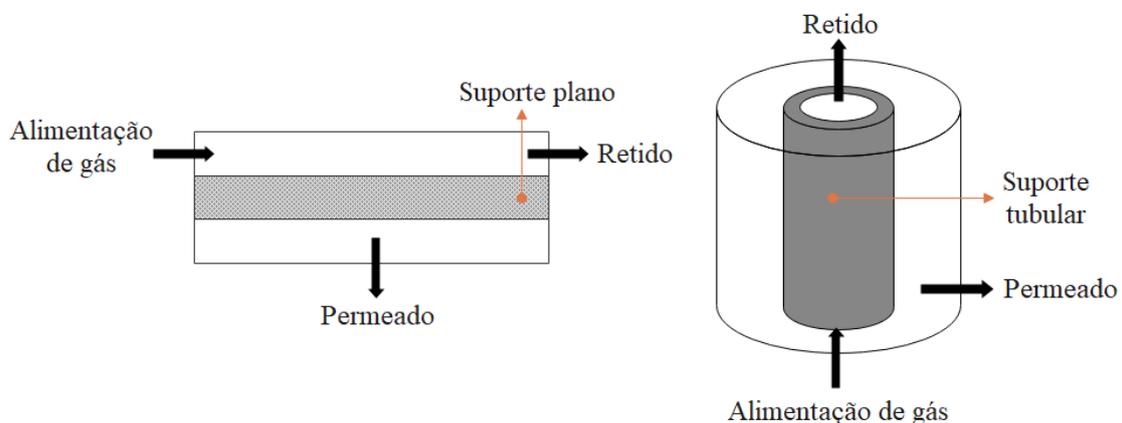


Figura 1.12 – Representação esquemática de um suporte plano (disco ou retangular) e um suporte tubular.

1.4.2.1 Prensagem

A prensagem é o método de processamento de materiais mais comum para fabricação de cerâmicas de formato plano. As peças planas podem ser de geometrias cilíndricas (discos) ou retangulares (barras). A metodologia da prensagem consiste basicamente na compactação do material em pó contendo uma pequena quantidade de água, ligante orgânico ou inorgânico e a conformação no formato desejado por meio da aplicação de pressão. O principal objetivo da técnica é a obtenção de um corpo verde compacto com tamanho pré-determinado e com alto valor de densidade. Dentre as suas vantagens, pode-se citar a produção de corpo verde com densidade uniforme ao longo da sua extensão, resistência mecânica suficiente para manuseio e conservação do tamanho e formato durante a secagem. Além disso, é um método de elevada produtividade, baixo custo e versátil na produção de peças com diferentes tamanhos e formas (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010; MONASH *et al.*, 2013; OBERACKER, 2011; HEIMANN, 2010). A Figura 1.13 mostra um desenho esquemático do aparato utilizado para prensagem de corpos cerâmicos.

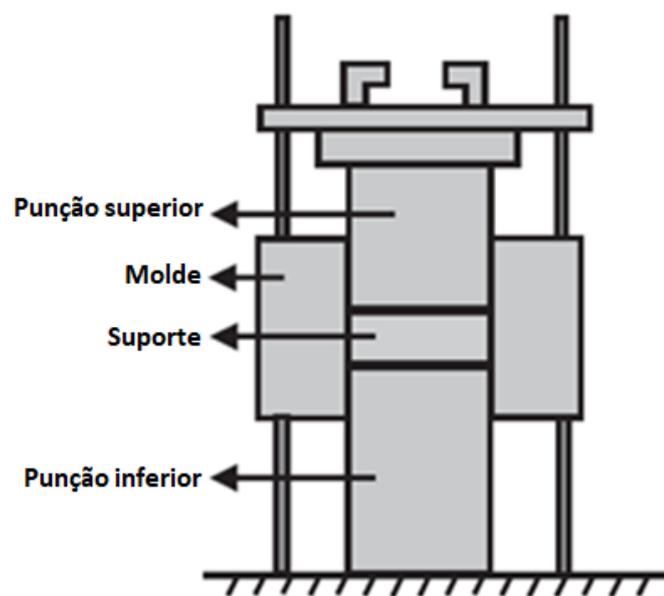


Figura 1.13 - Prensagem uniaxial (adaptado de LI, 2007).

Existem três tipos básicos de procedimentos de prensagem: uniaxial, isostática (ou hidro isostática) e prensagem a quente. Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico através da aplicação de pressão na punção superior que se movimentava em uma direção. A prensagem também pode ser realizada através da aplicação de carga nas duas punções e nesse

caso tem-se uma compactação bidirecional, recomendada para casos de peças de maior comprimento, uma vez que esse procedimento minimiza o efeito do gradiente de pressão e melhora a homogeneidade da densidade dos corpos verdes. Na prensagem isostática, o material em pó é adicionado em uma embalagem e a aplicação da pressão ocorre isostaticamente através de um fluido em todas as direções. Peças cerâmicas com formatos mais sofisticados são possíveis por meio da prensagem isostática, entretanto, essa técnica é mais onerosa e demorada quando comparada com a prensagem uniaxial. Na prensagem a quente, a compactação do pó e o tratamento térmico ocorrem simultaneamente, ou seja, os agregados do pó são compactados sob altas temperaturas. O procedimento é utilizado para materiais que não formam fase líquida e é utilizada quando altas densidades sem crescimento de grão são exigidas. Essa é uma técnica de fabricação onerosa e tem algumas limitações de tamanho e geometria. Além disso, é um método que requer tempo pois o molde e as punções devem ser aquecidos e refrigerados a cada ciclo. Além do mais, o molde deve ser fabricado com material resistente e geralmente tem vida útil curta (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).

As principais operações que compreendem a prensagem uniaxial são: o preenchimento da cavidade do molde com a quantidade da mistura necessária, a compactação do pó por meio da aplicação de pressão na punção superior e ejeção da peça compactada através da elevação da punção inferior. As etapas envolvidas nessa técnica estão ilustradas na Figura 1.14.

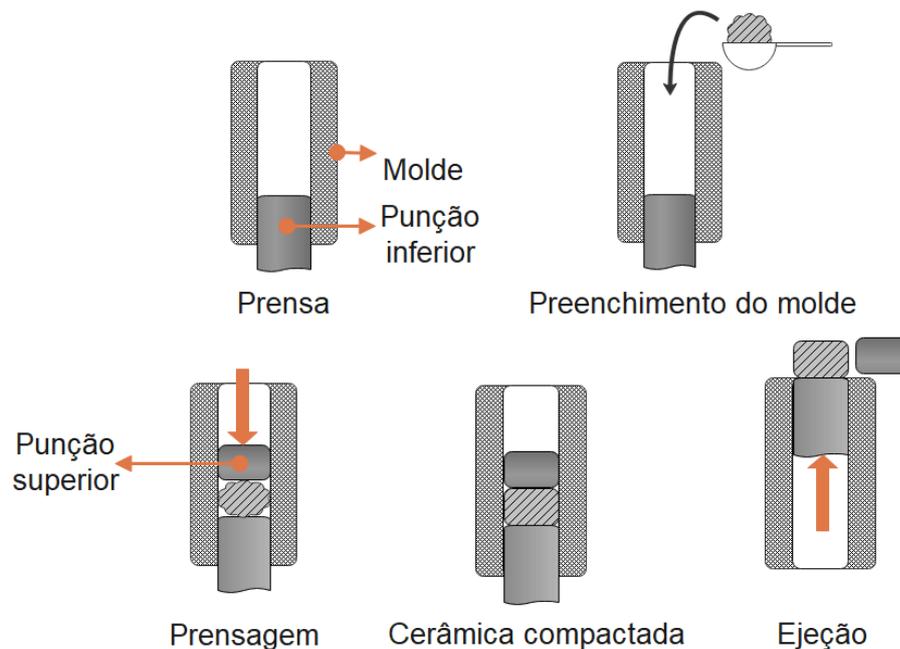


Figura 1.14 – Operações unitárias do processo de prensagem de corpos cerâmicos.

O pó cerâmico é o principal material utilizado na alimentação da prensagem. Em aplicações práticas, os pós finos não fluem bem sozinhos e são difíceis de se compactar homogeneamente, por isso, frequentemente é necessário fazer uma granulação. O processo de granulação envolve a mistura do pó cerâmico com alguns aditivos de processamento, que podem ser de composição orgânica ou inorgânica. Os aditivos orgânicos, que podem ser de origem sintética ou natural, são removidos quase que completamente antes da etapa de sinterização. Os aditivos inorgânicos não são eliminados durante o tratamento térmico e são utilizados com intenção de modular as propriedades finais das cerâmicas (RAHAMAN, 2017; DAS & BOSE, 2017).

Alguns exemplos de aditivos são os ligantes, os agentes de sinterização, os agentes porogênicos, os lubrificantes entre outros. Os ligantes são compostos orgânicos que tem a função de conferir resistência mecânica ao corpo verde para permitir o seu manuseio antes da sinterização. O tipo de ligante orgânico determinará a necessidade da adição de fluidos (geralmente água) para sua dissolução. O uso de lubrificante auxilia na redução da pressão de ejeção, melhora a uniformidade da densidade do material prensado através da redução do atrito e evita que partículas fiquem aderidas na prensa. Os agentes de sinterização são utilizados para mudar o comportamento das partículas durante a sinterização (HEIMANN, 2010; REED, 1995).

A uniformidade do preenchimento da cavidade do molde com a mistura cerâmica é importante para se garantir a homogeneidade do corpo verde. Após o preenchimento, a estrutura do material alimentado contém os grânulos e os espaços vazios entre cada um. Durante a compactação acontece a redução dos grandes espaços vazios, isto é, um aumento da densidade com o aumento da pressão, conforme ilustra a Figura 1.15 (RAHAMAN, 2017; DAS & BOSE, 2017).

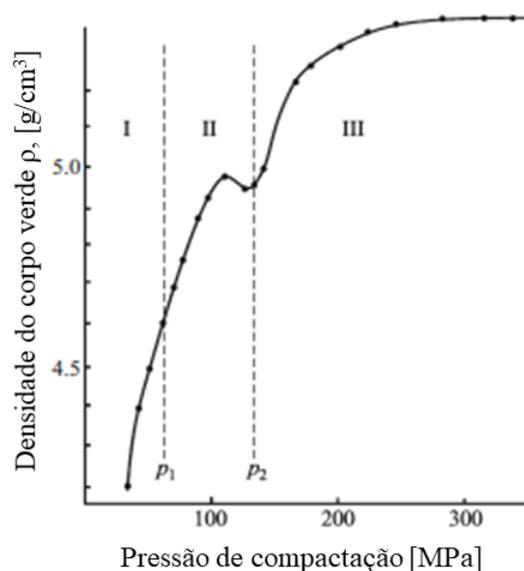


Figura 1.15 - Densidade do corpo verde ρ versus a pressão P . As linhas pontilhadas representam os limites entre o primeiro, o segundo e o terceiro estágio, respectivamente (adaptado de KATSNEL'SON & KERBEL, 2014).

O processo de compactação do material cerâmico pode ser dividido em três estágios. O primeiro estágio ($0 < p < p_1$) é caracterizado pela compactação dos grânulos através da movimentação causada pela aplicação de força externa. Nessa etapa, a densidade do corpo verde é aumentada devido ao maior contato entre as partículas. A pressão p_1 delimita o primeiro estágio.

No segundo estágio de prensagem ($p_1 < p < p_2$), com o aumento da pressão os grânulos individuais fraturam e conseqüentemente há uma redução momentânea da densidade. O momento da fratura dos grânulos é exibido no gráfico da Figura 1.14 na região de queda da densidade. Nessa etapa, a densidade do corpo verde é determinada pela ação da competição dos processos de quebra dos grânulos e o preenchimento dos espaços vazios pela aplicação da pressão. O segundo estágio é delimitado pela pressão p_2 onde a fratura dos grânulos está praticamente completa (KATSNEL'SON & KERBEL, 2014).

No terceiro estágio ($p > p_2$) as partículas iniciais de pó cerâmico estão sujeitas à compactação após a fratura dos grânulos e ocorre a redução da porosidade intergranular e a densidade atinge o seu valor de máximo. O término do processo de formação ocorre quando há a remoção da pressão externa e extração da peça, podendo aparecer defeitos (microfissuras, separação etc.) da microestrutura sob a ação de tensões mecânicas residuais.

Uma estratégia para melhorar o comportamento de compactação dos pós cerâmicos é a mistura de dois (ou mais) tamanhos de partículas inorgânicas, pois dessa forma, as partículas menores preenchem os espaços vazios entre as partículas grandes. A quantidade de partículas menores a ser utilizada deve ser analisada com cuidado, uma vez que se for utilizado além do necessário para preencher os espaços vazios, o excesso força as partículas grandes a se separar e não melhora a densidade de compactação. O comportamento básico de compactação utilizando diferentes tamanhos de diâmetro de partículas está esquematizado na Figura 1.16, que mostra que o volume de compactação, chamado de volume específico (razão do volume pela massa) é função da composição da mistura composta por partículas grandes e pequenas. A melhora na densidade de compactação depende da razão entre o tamanho das partículas grandes e pequenas (LI, 2007; CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).

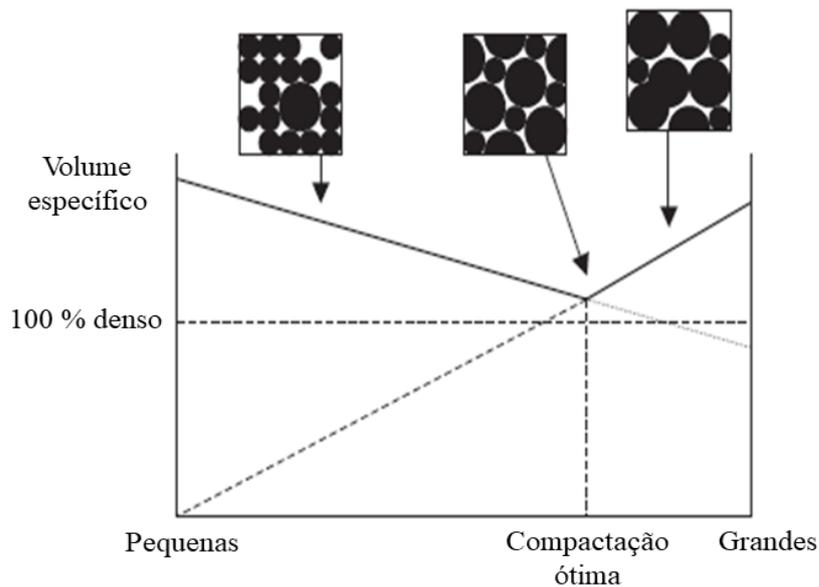


Figura 1.16 – A redução do volume específico pela mistura de partículas grandes e pequenas, e a condição de empacotamento ótimo onde as pequenas partículas preenchem os espaços vazios entre as grandes (adaptado de RAHAMAN, 2017).

A etapa final do processamento dos materiais cerâmicos é a sinterização, onde ocorre o “fortalecimento” do material cerâmico. O tratamento térmico deve ser estabelecido com base em um estudo térmico para determinar a temperatura de eliminação da água e aditivos orgânicos e, eventualmente, transições alotrópicas. O primeiro estágio da sinterização corresponde a combustão dos orgânicos, e o segundo, promove a densificação e crescimento dos grãos. A densidade, volume e diâmetro de poros e resistência mecânica dependem da temperatura e o tempo de sinterização (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

1.4.3 Sinterização

Após a etapa de conformação, o corpo verde é encaminhado para um tratamento térmico, denominado sinterização, para se transformar em uma estrutura sólida consolidada e resistente. A sinterização é um processo em que a amostra é aquecida até uma temperatura alta o suficiente para permitir o transporte de massa em escala atômica, promovendo a ligação entre as partículas. A força motriz da sinterização é a redução da energia livre associada à diminuição da área superficial do sistema, que ocorre através da coalescência das partículas que constituem o pó, conforme ilustra a Figura 1.17. A coalescência pode ser definida como a ligação que acontece entre as partículas adjacentes, que dá origem aos chamados “pescoços” de sinterização. Nessa região também são formados os contornos de grão e os espaços vazios entre as partículas se transformam em poros (GERMAN, 2010; CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).

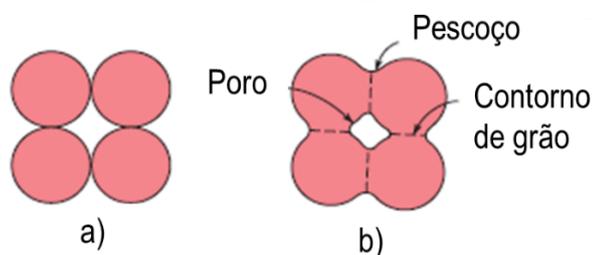


Figura 1.17 – Etapas da sinterização: a) partículas inorgânicas conformadas; b) coalescência de partículas e formação de poros (adaptado de CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).

O tratamento térmico de materiais cerâmicos pode ocorrer pela sinterização no estado sólido ou fase líquida. A sinterização no estado sólido se trata de corpos cerâmicos produzidos com partículas inorgânicas de fase única e com determinado grau de pureza. O material deve ser aquecido até temperaturas de aproximadamente 50 % a 80 % da temperatura de fusão do material. Por exemplo, para a sinterização de um corpo verde composto apenas por alumina, que tem temperatura de fusão igual a 2073 °C, seria necessário um tratamento entre 1400 °C e 1650 °C para garantir que ocorra a ligação entre as partículas e reduzir a porosidade (RAHAMAN, 2007).

Para diversas cerâmicas policristalinas, exigências de densidade, microestrutura ou propriedades não são acessíveis apenas através da sinterização no estado sólido ou a temperatura necessária por essa metodologia é muito alta. Uma estratégia é a utilização da

sinterização na fase-líquida. Para isso, é feita a adição ativos de sinterização na etapa de mistura em quantidades adequadas para que durante a sinterização ocorra a formação de fase líquida entre os grãos ou partículas. Esse método é capaz de aumentar a difusividade e o transporte de matéria durante o tratamento térmico e pode exigir valores de temperatura de sinterização menores do que os seriam utilizados na sinterização por solução sólida para uma dada aplicação (RAHAMAN, 2007).

Outra técnica, é a sinterização com formação de solução sólida, que ocorre por meio da incorporação na fase de mistura de um soluto ou dopante, capaz de modificar a taxa de sinterização e/ou provocar mudanças na microestrutura ou propriedades finais da cerâmica. Alguns dopantes podem ser adicionados em concentrações bem baixas como frações de molar ou ppm e essas quantidades são suficientes para influenciar significativamente a sinterização e desenvolvimento da microestrutura. Os dopantes atuam de modo a modificar o mecanismo de transporte dos átomos que constituem a mistura cerâmica, basicamente, o cátion do dopante irá substituir um íon na matriz em que será adicionado (hospedeiro). Quando a valência do cátion do soluto é a mesma que do cátion hospedeiro tem-se um dopante isovalente. Se as valências forem diferentes, tem-se um dopante aliovalente. Os solutos aliovalentes podem ser do tipo doador, quando a valência do cátion do dopante é maior do que do cátion hospedeiro ou do tipo receptor, quando for menor. Por exemplo, considerando uma matriz de Al_2O_3 , o dopante TiO_2 atua como doador e o MgO como receptor (RAHAMAN, 2007).

A sinterização de materiais policristalinos ocorre por meio do transporte difusional de matéria ao longo de caminhos bem definidos chamados de mecanismos de sinterização. A matéria é transportada de regiões de alto potencial químico para regiões de baixo potencial químico. Existem pelo menos seis mecanismos diferentes de transporte de massa e todos esses levam ao crescimento de pescoços e ligação entre as partículas, por isso a resistência dos materiais cerâmicos aumenta durante a sinterização. Apenas alguns mecanismos têm influência na densificação e a distinção entre eles é feita por mecanismos de densificação ou não densificação, conforme descrição na Tabela 1.3 e ilustração na Figura 1.18. A difusão superficial, a difusão de lacunas das partículas da superfície para os pescoços e o transporte de vapor (mecanismos 1, 2 e 3) levam ao crescimento dos pescoços sem densificação. A difusão dos contornos de grão e a difusão de lacunas dos contornos de grão para os poros (mecanismos 4 e 5) são os mecanismos de densificação mais importantes nas cerâmicas policristalinas e crescimento de pescoço. A deformação fluxo plástica também leva ao crescimento de pescoços e densificação, porém é mais comum na sinterização de pós metálicos (RAHAMAN, 2007; LI, 2007; DAS & BOSE, 2017).

Tabela 1.3 – Mecanismos de sinterização em sólidos policristalinos e amorfos (adaptado de RAHAMAN, 2007).

Tipo de sólido	Mecanismo	Fonte de matéria	Densificante	Não - densificante
Policristalino	Difusão superficial	Superfície	-	Sim
Policristalino	Difusão de lacunas	Superfície	-	Sim
Policristalino	Transporte de vapor	Superfície	-	Sim
Policristalino	Difusão no contorno de grão	Contorno de grão	Sim	-
Policristalino	Difusão de lacunas	Contorno de grão	Sim	-
Policristalino	Deformação plástica	Deslocamento	Sim	-
Amorfo	Fluxo viscoso	Inespecífico	Sim	-

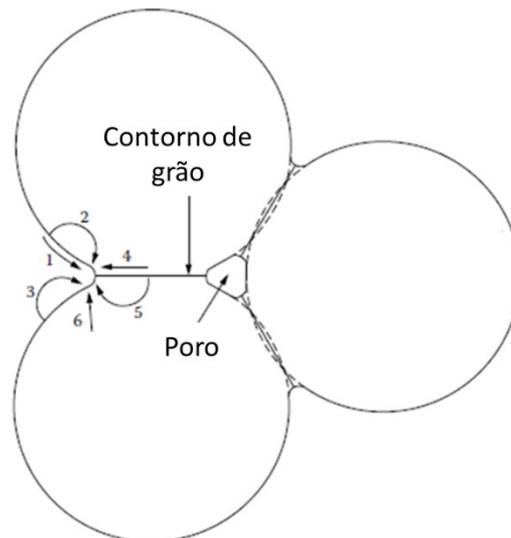


Figura 1.18 - Mecanismos que contribuem para a sinterização de partículas, sendo 1) difusão superficial; 2) difusão das lacunas da superfície; 3) transporte de vapor; 4) difusão contorno de grão; 5) difusão de lacunas do contorno de grão e 6) deformação plástica (adaptado de RAHAMAN, 2007).

A difusão superficial é um processo geral que envolve a movimentação dos átomos, moléculas e clusters atômicos na superfície do material sólido. Durante esse tipo de difusão ocorre uma suavização da superfície, união das partículas e arredondamento dos poros. A

difusão de lacunas refere-se à difusão atômica na lacuna do cristal, que ocorre por mecanismos substitucionais ou intersticiais. O transporte de vapor leva ao crescimento do pescoço sem ocorrer densificação. A difusão no contorno de grão ocorre ao longo dos contornos de grão e refere-se ao crescimento de pescoço. A difusão no contorno de grão é mais rápida que a difusão por volume em ordens de magnitude, o que significa que o contorno de grão é o caminho pelo qual a matéria é transportada em materiais com baixa porosidade. O fluxo viscoso é o mecanismo de transporte dominante de crescimento de pescoço e densificação para materiais amorfos (DAS & BOSE, 2017; RAHAMAN, 2007).

É importante ressaltar que antes da ocorrência da sinterização propriamente dita, tem-se uma etapa de aquecimento até atingir a temperatura de sinterização e durante esse processo acontece a decomposição e pirólise de aditivos orgânicos, evaporação de água e/ou solventes. O processo de sinterização propriamente dito pode ser dividido em três estágios gerais conforme ilustra a representação esquemática da Figura 1.19.

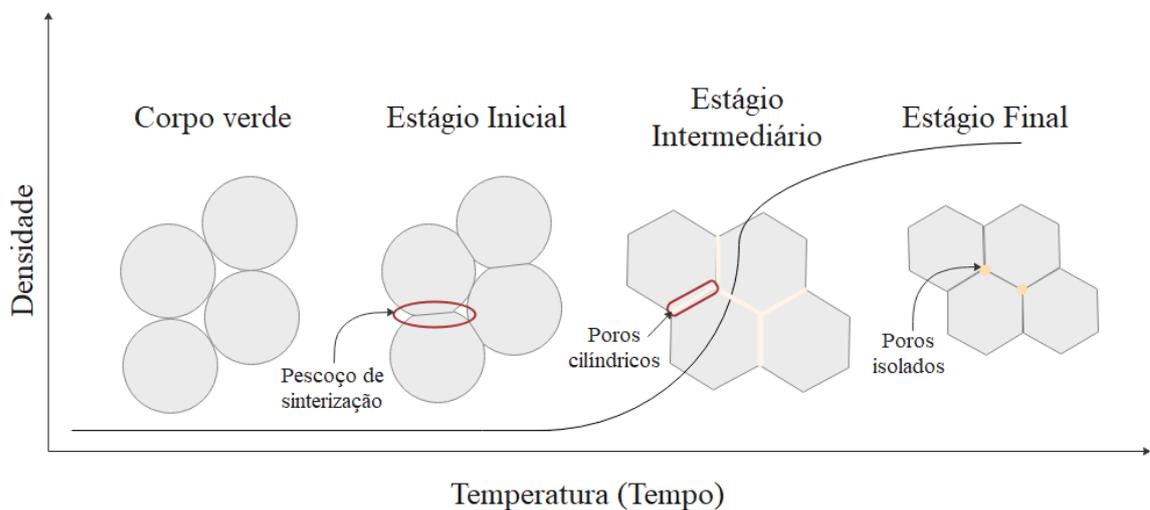


Figura 1.19 - Representação esquemática dos estágios da sinterização.

O estágio inicial é caracterizado pela formação de “pescoços” entre as partículas adjacentes. Esses pescoços são contornos de grãos criados no ponto de contato entre as partículas. A força motriz para a formação dos pescoços é a redução da área de superfície entre as partículas adjacentes e o mecanismo para a difusão na superfície é o transporte de massa (RAHAMAN, 2007; LI, 2007).

O estágio intermediário começa quando os poros alcançaram seus formatos de equilíbrios conforme determinado pelas tensões interfaciais e superficiais. A rede de poros está interconectada entre si e com a superfície externa. Nos modelos teóricos de sinterização, a

estrutura de poros é usualmente idealizada com formato de cilindros. A densificação acontece através da formação dos pescoços e da retração dos poros de modo a reduzir a sua área superficial. Os poros se tornam instáveis e isolados e nesse ponto se dá início ao estágio final da sinterização (RAHAMAN, 2007).

O último estágio da sinterização é mais lento do que o inicial e o intermediário. No último estágio, há um aumento do tamanho das partículas e os poros isolados se tornam cada vez menores ou desaparecem (RAHAMAN, 2007).

A taxa de sinterização entre as partículas cerâmicas depende de diversos fatores experimentais como temperatura, tamanho das partículas, concentração de dopantes, entre outros. De maneira genérica é possível afirmar que a termodinâmica da sinterização é favorecida quando os corpos cerâmicos são produzidos com partículas menores devido à maior superfície de contato. Analogamente, a cinética de sinterização é privilegiada com o aumento da temperatura do tratamento térmico devido ao favorecimento da difusão atômica (GERMAN, 2010; RAHAMAN, 2007).

1.5 Materiais cerâmicos e resistência mecânica

Em temperatura ambiente, as cerâmicas cristalinas e amorfas fraturam antes que possa ocorrer deformação plástica significativa quando uma carga de tensão é aplicada. O processo de formação de uma fratura frágil consiste na formação e propagação de trincas através da seção transversal do material na direção perpendicular à força aplicada. O crescimento das trincas em cerâmicas cristalinas pode ser do tipo transgranular (através dos grãos) ou intergranular (ao longo dos contornos de grão). Para a fratura transgranular as trincas se propagam ao longo de planos cristalográficos específicos, que são planos de alta densidade atômica (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).

A resistência à fratura medida da maior parte dos materiais cerâmicos é bem menor do que o previsto pela teoria das forças de ligação interatômicas. Isso pode ser explicado pela presença de defeitos que estão presentes no material e que funcionam como pontos de concentração de tensão onde a magnitude da tensão aplicada é amplificada. Esses pontos de concentração de tensão podem ser microtrincas internas, poros internos, inclusões e outros (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).

A habilidade de resistir a fratura medida para um material cerâmico quando uma trinca está presente é especificada em termos da resistência a fratura, K_{ic} , que é definida de acordo com a expressão descrita na Equação 1.24:

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi\alpha}, \quad (1.24)$$

onde Y é um parâmetro adimensional ou função que depende do material e da geometria da trinca, σ é a tensão aplicada e α é o comprimento da trinca superficial ou metade do comprimento de uma trinca interna (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).

Para as cerâmicas cristalinas as deformações plásticas ocorrem por deslocamentos. Um dos motivos pelos quais as cerâmicas são duras e frágeis é a dificuldade de deslocamentos. Para os materiais cerâmicos cristalinos em que as ligações são predominantemente iônicas, existem poucos sistemas de deslizamento (planos cristalográficos e direções para esses planos) ao longo dos quais os deslocamentos podem se movimentar. Essa é uma consequência na natureza elétrica dos íons. Para ocorrer o deslizamento em alguma direção, os íons de mesma carga são posicionados muito perto um do outro e por causa da repulsão elétrica, esse tipo de deslocamento é muito restrito. Para as cerâmicas altamente covalentes, a movimentação também é difícil, tornando-as frágeis devido as ligações covalentes serem relativamente fortes, a existência de um número restrito de sistemas de deslizamento e as estruturas de discordâncias serem complexas (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010).

É inerente ao processo de conformação de cerâmicas a produção de poros ou espaços vazios entre as partículas inorgânicas. Durante o tratamento térmico uma parte da porosidade será eliminada, entretanto, alguma porosidade residual permanecerá e a quantidade dependerá do tipo de aplicação a que o material se destina. Para as cerâmicas, a magnitude do módulo de elasticidade E diminui com a redução da fração de poros P de acordo com a Equação 1.25 (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010):

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2), \quad (1.25)$$

onde E_0 é o módulo de elasticidade do material denso. A porosidade é deletéria para a resistência à flexão por reduzir a área transversal através da qual a carga é aplicada e por atuar como um ponto de concentração de tensão. Por exemplo, para um poro esférico isolado, a tensão aplicada é amplificada por um fator de 2. Experimentalmente foi mostrado que a resistência à tração diminui exponencialmente com a fração de poros P conforme descrito pela Equação 1.26 (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP), \quad (1.26)$$

onde σ_0 e n são constantes experimentais.

A resistência dos materiais cerâmicos depende, entre outros parâmetros, do tamanho do grão. A relação de Hall-Petch, originalmente aplicada para metais e ligas, mas que também pode ser aplicada a cerâmicas, relaciona o diâmetro das partículas com a resistência mecânica de acordo com a expressão descrita na Equação 1.27 (CALLISTER JR & RETHWISCH, 2010):

$$\sigma_0 = \sigma_i + kd^{1/2}, \quad (1.27)$$

onde σ_0 representa a resistência mecânica, σ_i representa a resistência do material ao movimento do deslocamento e k é uma constante.

Para avaliação da resistência mecânica dos suportes planos com geometria cilíndrica pode ser utilizado um ensaio de compressão diametral, conforme ilustra o desenho esquemático representado pela Figura 1.20. Durante o teste, uma carga é aplicada ao longo do diâmetro do disco, induzindo tensões compressivas no sentido axial. Tensões de tração são criadas perpendicularmente ao diâmetro comprimido até que ocorra a falha (JONSÉN *et al.*, 2007).

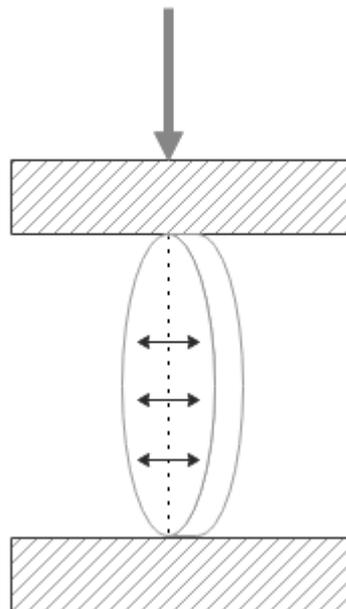


Figura 1.20 - Representação esquemática do ensaio de compressão diametral em um disco cerâmico.

A resistência σ é calculada utilizando a Equação 1.28:

$$\sigma = \frac{2F}{\pi Dt}, \quad (1.28)$$

onde F é a carga de ruptura aplicada ao longo do diâmetro d e t é a espessura da amostra.

1.6 Topologia da rede de macroporos

Uma descrição completa da estrutura de poros requer informações geométricas, bem como, topológicas. A topologia lida com as propriedades de um objeto que se mantém inalteradas quando o espaço ao qual está inserido é deformado. Os parâmetros topológicos que caracterizam a morfologia de um meio poroso são a densidade numérica, número de coordenação, conectividade e o genus (PERRET *et al.*, 1999, DULLIEN, 1992).

1.6.1 Densidade numérica de redes

A densidade numérica pode ser definida como o número de redes por unidade de volume, independentemente do tamanho ou formato. Essa propriedade é grosseiramente estimada pelo corte de seções planas paralelas através da amostra utilizando imagens em duas dimensões. A quantificação da densidade numérica é complicada de ser realizada na prática e possui a desvantagem de não apresentar nenhuma correspondência entre o número de redes estimado em seções 2D com a estrutura em três dimensões (SCOTT *et al.*, 1988; PERRET *et al.*, 1999).

1.6.2 Número de Coordenação

Um dos conceitos mais simples para caracterização da topologia de poros é o número de coordenação, definido como o número de “gargantas de poros” que se encontram em um dado ponto ao longo do poro. Em outros termos, o número de coordenação determina o número de braços que se encontram em um nó, conforme ilustrado na Figura 1.21. A determinação do número de coordenação é feita através da reconstrução dos braços e os nós de uma estrutura de poros por meio de uma série de seções paralelas no meio poroso (PERRET *et al.*, 1999; DULLIEN, 1992).

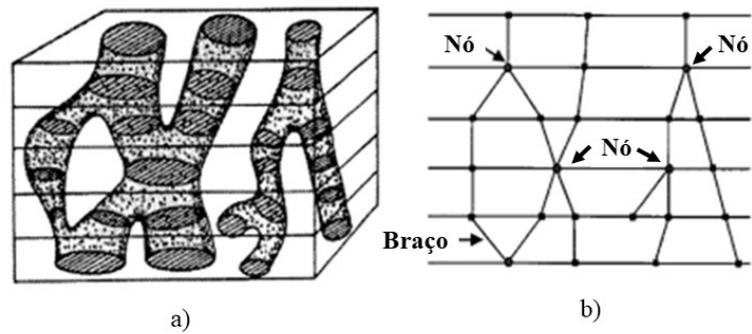


Figura 1.21 – Representação esquemática do (a) poro no espaço e (b) o número de coordenação de braços e nós (Adaptado de FISCHMEISTER, 1974).

No caso de uma estrutura irregular de poros, a única forma de determinação da conectividade é pela reconstrução da retração por deformação ou diagrama de braços e nós de uma estrutura de poros em uma série de seções paralelas. Um número desconhecido de linhas de retração que passam pelos contornos do volume está conectado com os nós, portanto, existe uma incerteza considerável no resultado, a menos que um grande volume seja estudado.

1.6.3 Conectividade e genus de uma rede de macroporos

A conectividade (C) é determinada pelo número de caminhos fechados não redundantes pelo qual todas as regiões dentro de um formato podem ser contornadas, representada pelas linhas dentro das imagens na Figura 1.21. Caminhos redundantes são aqueles que podem ser transformados em outros por deformação e podem ser contraídos em um ponto sem passar por uma superfície fechada ou não dão acesso a nenhuma nova parte do formato (PERRET *et al.*, 1999).

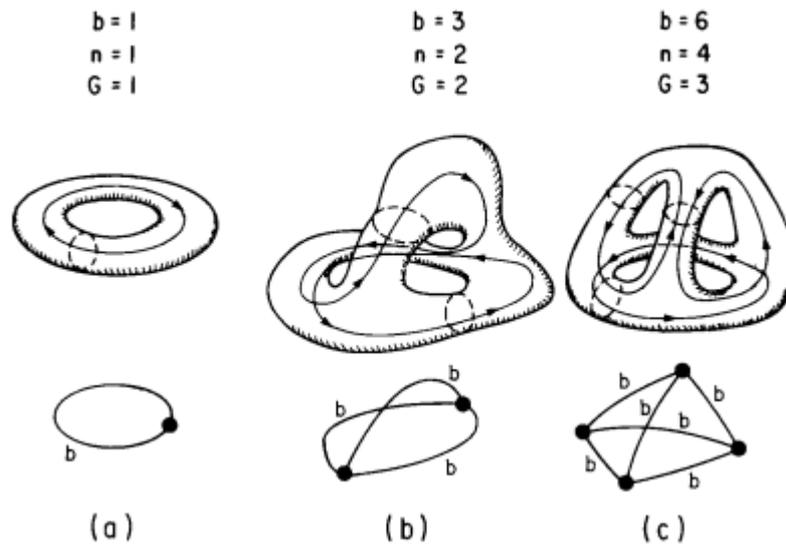


Figura 1.21 – Formatos para ilustrar os conceitos de conectividade e os diagramas *branch-node* utilizados para computar o genus (adaptado de DULLIEN, 1992).

O teorema básico da topologia define que a conectividade de uma superfície fechada ou formato é igual ao seu Genus (G). O genus é o maior número de cortes que pode ser feito através das partes de um formato sem desconectar nenhuma parte do restante. Na imagem da Figura 1.21(a) o genus e a conectividade é um porque o todo o interior pode ser explorado através de um caminho fechado e nenhum outro corte pode ser feito sem ter alguma parte desconectada. Torcendo ou esticando o objeto da Figura 1.21a não acarretará nenhuma mudança na sua topologia. O objeto da Figura 1.21b tem conectividade e genus igual a dois porque há dois caminhos não redundantes, sendo a linha pontilhada uma representação de um caminho redundante. A Figura 1.21c mostra um exemplo de genus e conectividade igual a três.

Abaixo das formas mostradas na Figura 1.21 estão desenhados diagramas conhecidos como retração de deformação ou nós de ramificação (*branch-node*). Os nós (pontos pretos) representam a terminação de um caminho traçado ou uma ramificação. O teorema geral da topologia define que o genus é dado pela Equação 1.29 (MACDONALD *et al.*, 1986; PATHAL *et al.*, 1982):

$$G = C = b - n + N, \quad (1.29)$$

onde b é o número de braços, n é o número de nós e N é o número de redes separadas. Deve ser ressaltado que braços abertos e não conectados a um nó não devem ser contabilizados uma vez que podem ser reduzidos sem modificar o genus.



Capítulo 2

Objetivos e justificativa do estudo.

2 OBJETIVOS

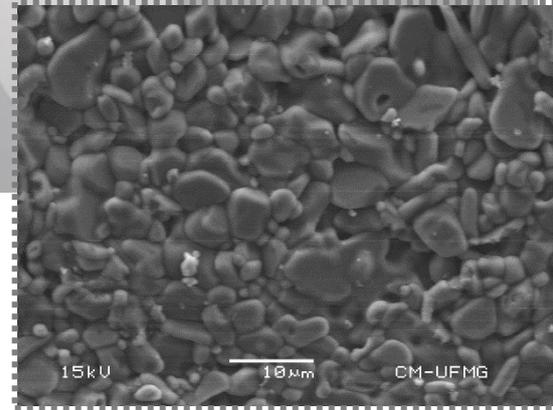
O objetivo do presente estudo é a síntese de suportes cerâmicos constituídos por α -alumina. Além disso, busca-se que esses materiais contenham uma estrutura de poros controlada e resistência mecânica suficiente para aplicação em processos de separação como substratos cerâmicos para membranas. Visa-se a investigação da influência de variáveis operacionais na estrutura do material. Portanto, será analisado o efeito de dopantes e diferentes temperaturas de tratamento térmico nas propriedades do suporte sinterizado através de caracterizações como retração linear, porosidade, microestrutura, tamanho de poros, resistência mecânica e permeabilidade gasosa.

2.1 Objetivos específicos

- Desenvolvimento de uma metodologia para preparo de suportes planos com geometria cilíndrica (discos) por meio da técnica de prensagem uniaxial;
- Avaliar a influência de diferentes temperaturas de sinterização na estrutura e quantidade de poros dos suportes;
- Avaliar a influência do dopante dióxido de titânio e as suas diversas concentrações nos suportes de alumina em relação à microestrutura e à resistência mecânica;
- Avaliar o comportamento de permeação gasosa através do suporte.

2.2 Justificativa

O suporte cerâmico desempenha um importante papel nos sistemas filtrantes de fornecer resistência mecânica e estabilidade durante a operação de permeação gasosa para todas as camadas que compõem a membrana. O desenvolvimento de substratos cerâmicos nesse estudo visa controle do tamanho e quantidade de poros a partir da seleção das matérias-primas, controle do método de produção e a utilização de processos simples e de baixo custo para ampliação da tecnologia. Busca-se a elaboração de suportes que apresentem qualidade estrutural, resistência mecânica para processos de filtração com operação em altas pressões e porosidade interconectada que permita a livre permeação das moléculas de gás.



Capítulo 3

Síntese e caracterização de suportes de alumina e alumina/titânia com geometria plana por meio de prensagem uniaxial.

3. PRENSAGEM UNIAXIAL

No processamento dos suportes cerâmicos por meio da prensagem uniaxial, foi utilizada a alumina bi-modal em pó da Alteo (PAR) com elevada pureza (> 99 % de α - Al_2O_3). O emprego da alumina bimodal tem como vantagens uma reologia aprimorada da mistura devido a menor demanda de água e maior reatividade durante a sinterização. A mistura cerâmica foi produzida através da combinação dos aditivos: metilcelulose, água e dióxido de titânio. O metilcelulose (Methocel – Dow) foi adicionado com o objetivo de proporcionar uma ligação temporária para as partículas de alumina, isto é, conferir resistência mecânica suficiente ao corpo verde para permitir o seu manuseio. A água foi adicionada com o objetivo de se obter uma mistura de consistência adequada para a etapa de conformação mecânica. O dióxido de titânio é comumente incorporado na matriz de alumina com o intuito de melhorar a resistência mecânica do corpo sinterizado. E por último, para redução do atrito entre as partículas de alumina e o material da prensa foi-se aplicada graxa de silicone nas paredes do molde de aço. Na Tabela 3.1 estão apresentadas as formulações testadas nesse trabalho.

Tabela 3.1 - Composição dos suportes.

Concentração (% em massa)	
Al_2O_3	TiO_2
100	0
99,5	0,5
99	1
97	3
95	5

A primeira etapa corresponde à mistura dos materiais de partida secos, em seguida é realizada a adição de água e todos os componentes são homogeneizados em um graal de ágata com auxílio de um pistilo por cinco minutos. Em seguida, uma alíquota da mistura, aproximadamente 0,6 g, foi alimentada no aparato de compactação de maneira uniforme. Posteriormente ao fechamento do aparato, é feita a aplicação de uma pressão de 600 MPa sob vácuo durante 5 minutos. A massa cerâmica moldada tem formato de disco cilíndrico e apresenta as dimensões de 13 mm de diâmetro e 1,6 mm de espessura. O processo de prensagem uniaxial foi conduzido em prensa hidráulica manual da marca Specac ilustrada na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Prensa manual hidráulica Specac.

Após a extração do corpo verde, as amostras foram mantidas em um recipiente fechado por 24 horas para evitar a secagem precoce e permitir a difusão do ligante e da água. Finalizada essa etapa, os suportes foram sinterizados em forno do tipo mufla, do fabricante Termolab, existente no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG. A sinterização foi realizada nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C e patamar de 1 hora, com taxa de aquecimento de 2 °C/minuto e uma taxa de resfriamento de 10 °C/minuto. A Figura 3.2 mostra uma imagem do suporte na forma de disco após a etapa da sinterização ao lado de uma moeda de 50 centavos.



Figura 3.2 - Fotografia do suporte obtido por prensagem uniaxial.

As etapas do processamento de prensagem uniaxial estão esquematizadas no fluxograma da Figura 3.2.

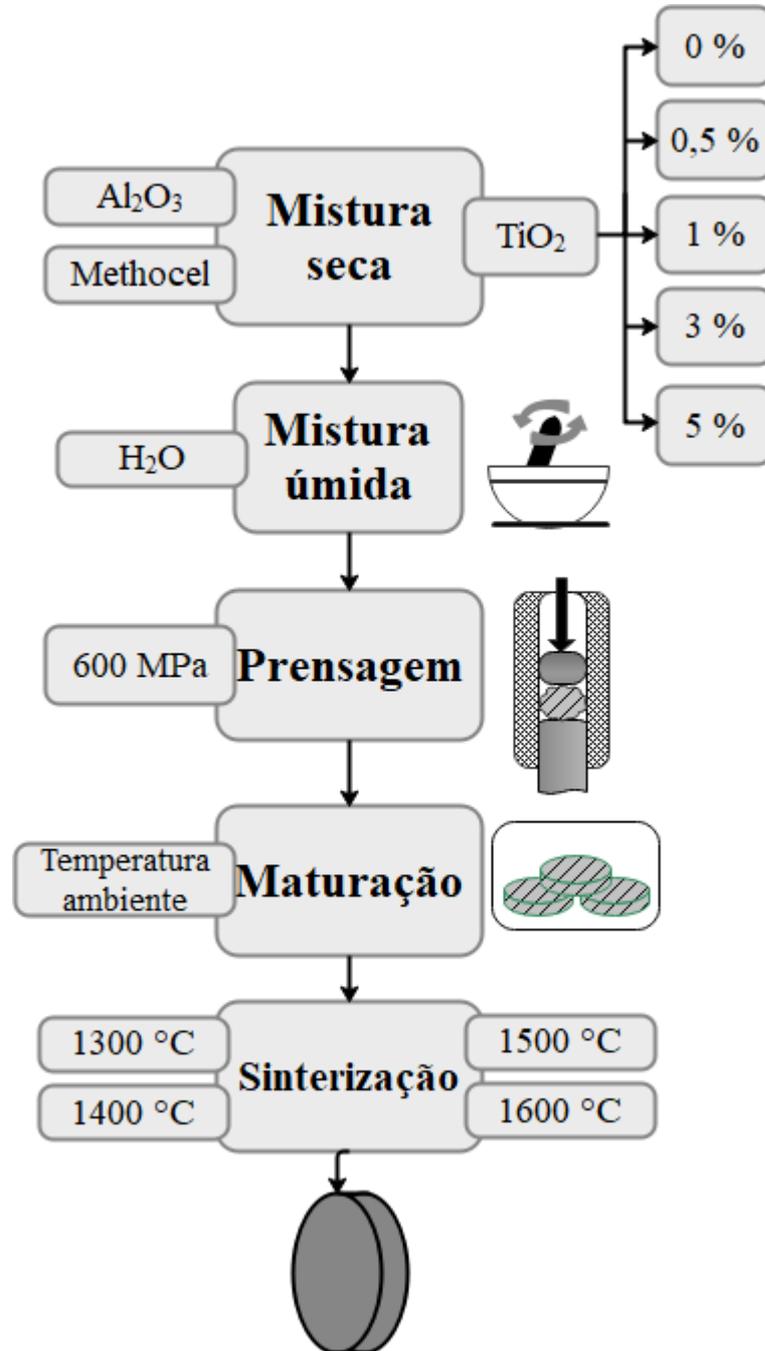


Figura 3.3 - Fluxograma do processo de prensagem uniaxial.

3.1 Caracterizações da matéria-prima

Inicialmente, foi determinada a distribuição granulométrica das partículas de alumina e titânia por via úmida em um granulômetro a laser (CILAS, modelo 1064) utilizando água como

dispersante. A identificação das estruturas cristalinas presentes na alumina e na titânia foi realizada utilizando um difratômetro de raios X Philips modelo PW1710 utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) operado a 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos entre 10° e 90° (2θ) com passo de $0,06^\circ$.

3.2 Caracterizações dos suportes

Primeiramente, foram realizados os ensaios de porosidade utilizando o método de Arquimedes, segundo normas ASTM (B962-17 e C20-00). Para esses ensaios os suportes foram submetidos a limpeza ultrassônica em água deionizada por 60 minutos e posteriormente foram secos em estufa a 100°C por 24 horas. Após essa etapa foi medida a massa seca (D) de cada um. Em seguida, as amostras passaram por um processo de fervura em água deionizada por 2 horas. Os suportes foram então resfriados naturalmente até a temperatura ambiente e mantidos imersos por 12 horas antes da pesagem. Após essa etapa, foi possível determinar a massa da amostra suspensa em água (S). Foram retiradas as gotas de água da superfície com o auxílio de pano úmido e determinado a sua massa saturada (W).

O volume exterior (V) em cm^3 das amostras foi obtido através da subtração da massa suspensa (W) da massa saturada (S) em gramas, conforme a Equação 3.1:

$$V = W - S. \quad (3.1)$$

A porcentagem da porosidade aberta (P) pôde ser calculada através da Equação 3.2:

$$P = \left(\frac{W - D}{V} \right) \times 100. \quad (3.2)$$

A retração linear ε , em porcentagem, relaciona a dimensão do material cerâmico após a sinterização com seu tamanho original (corpo verde) e pode ser expressa através da variação do diâmetro dos suportes, conforme exibido na Equação 3.3:

$$\varepsilon = \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right) \times 100, \quad (3.3)$$

onde d e d_0 são os valores dos diâmetros dos suportes em formato de disco antes e após a sinterização, respectivamente.

As fases presentes nos pós dos materiais de partida e nas estruturas sinterizadas foram analisadas pela técnica de DRX. Para isso, amostras dos suportes foram moídas até se obter um pó fino utilizando um almofariz e pistilo. O pó fino foi analisado em um difratômetro PHILIPS-PANALYTICAL PW 1710 com radiação Cu K α e operação em 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos nas faixas de 10°-90° (2 θ) com passo de 0,06°. Análise quantitativa de fases foi realizada pelo método de Rietveld através do software High Score Plus.

A identificação qualitativa da estrutura dos materiais, assim como dos teores de componentes em uma mistura, foi conduzida através de análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Utilizou-se equipamento da marca PerkinElmer e modelo Frontier. Os ensaios foram realizados com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 50 varreduras. Os espectros obtidos foram normalizados utilizando a banda de 645 cm⁻¹ como referência.

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em uma Máquina de Ensaio Universal INSTRON 8802 localizada no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Foi empregada uma taxa de compressão constante de 1 mm/min. A resistência à compressão σ foi calculada no pressuposto de que a falha inicia no ponto de tensão máxima, utilizando-se a Equação 3.4 (JONSÉN *et al.*, 2007):

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt} , \quad (3.4)$$

onde P é a carga máxima atingida no momento de ruptura (N), t é a espessura (mm) e D é o diâmetro (mm) do disco.

A morfologia dos suportes foi verificada por meio de micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360L disponível no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram previamente recobertas com um filme de carbono de aproximadamente 15 nm de espessura e as imagens obtidas por meio de elétrons secundários.

As distribuições dos poros para os suportes cerâmicos foram obtidas por meio do método de porosimetria por intrusão de mercúrio e os testes foram conduzidos no Laboratório de Caracterização de Materiais localizado no Centro de Tecnologia de Ferrosos da empresa Vale usando o equipamento Micromeritics, Autopore II.

A fim de se avaliar o comportamento dos suportes em relação à permeação de gases, testes de permeabilidade gasosa foram conduzidos em temperatura ambiente (aproximadamente $20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) usando um aparato similar ao esquematizado na Figura 3.4. Esse aparato exibe uma fonte de gás, uma válvula agulha, uma célula de permeação do tipo Wicke-Kallenbach (Figura 3.5), dois manômetros, um medidor de vazão do tipo bolhômetro e uma bomba de vácuo. Essa configuração permite o monitoramento da pressão de alimentação e permeação, além do fluxo de gás através das amostras do suporte. Os testes de permeação foram conduzidos usando como gás de alimentação o nitrogênio (N_2) e o dióxido de carbono (CO_2) com pureza de 99,9995 % e 99,995 %, respectivamente. Três amostras de cada condição foram testadas para garantir reprodutibilidade dos resultados. As amostras sob teste estavam expostas a uma área circular de permeação de $0,008 \text{ m}^2$, calculada com base no diâmetro exposto de 5 mm.

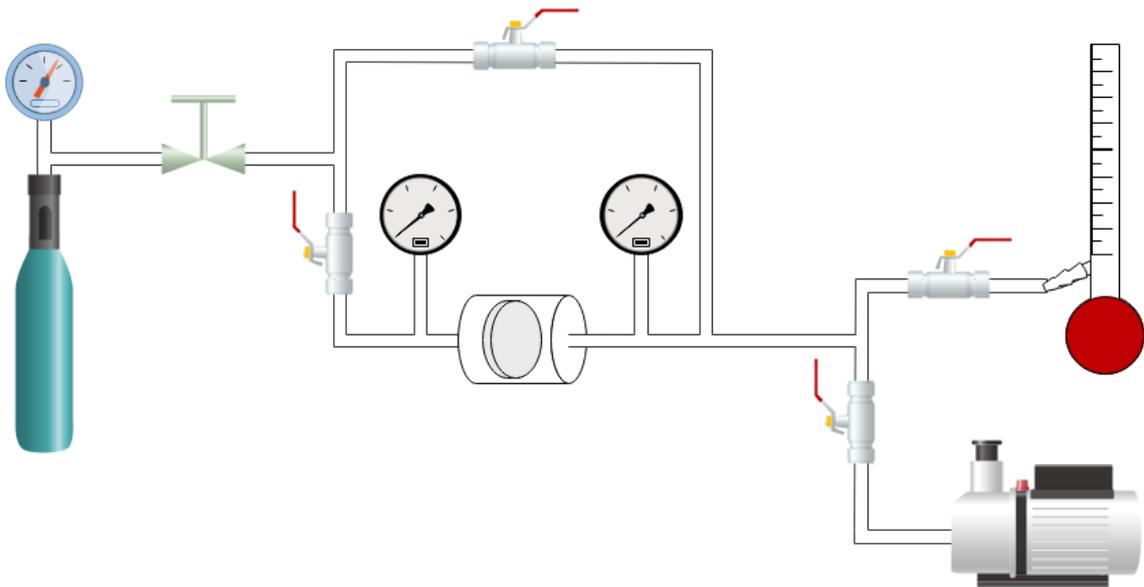


Figura 3.4 - Representação esquemática do aparato para permeação utilizado nesse trabalho.

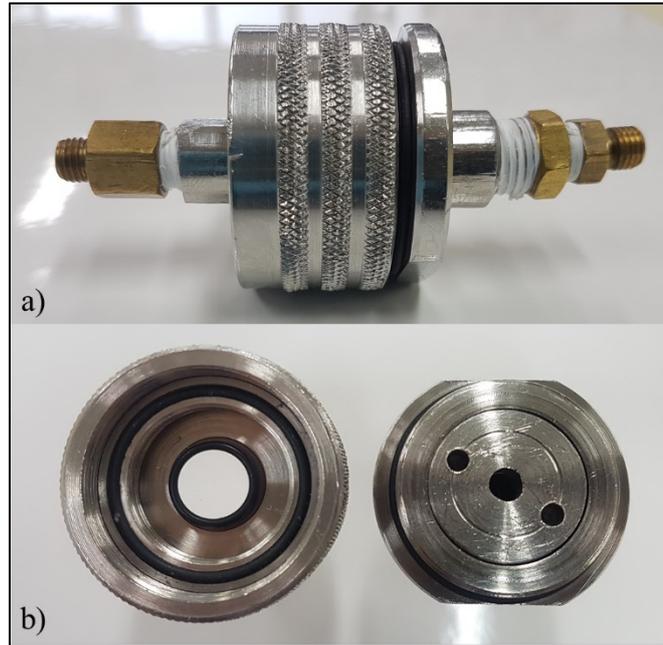


Figura 3.5 - Célula de permeação do tipo Wicke-Kallenbach sendo a) parte externa e b) as partes internas.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Caracterização dos pós de alumina e titânia

Na Figura 3.6 está apresentada a distribuição granulométrica das partículas de alumina e titânia empregadas na produção dos suportes cerâmicos. Observa-se que o valor calculado de tamanho médio de partículas foi de 3,71 μm para a alumina e 0,56 μm para a titânia. Segundo as informações do fabricante da alumina (Alteo), esse pó inorgânico possui a característica de bimodalidade, no entanto, na curva de distribuição granulométrica é possível identificar três pontos de inflexão, ou seja, um a mais do que o esperado. A presença do terceiro pico sugere a formação de aglomerados, elevando o valor do diâmetro médio calculado pelo equipamento. O desenvolvimento desses agregados é favorecido pela presença de partículas finas, ou seja, com tamanho de partícula abaixo de 0,1 μm que se atraem devido a forças eletrostáticas (PAPINI *et al.*, 2005).

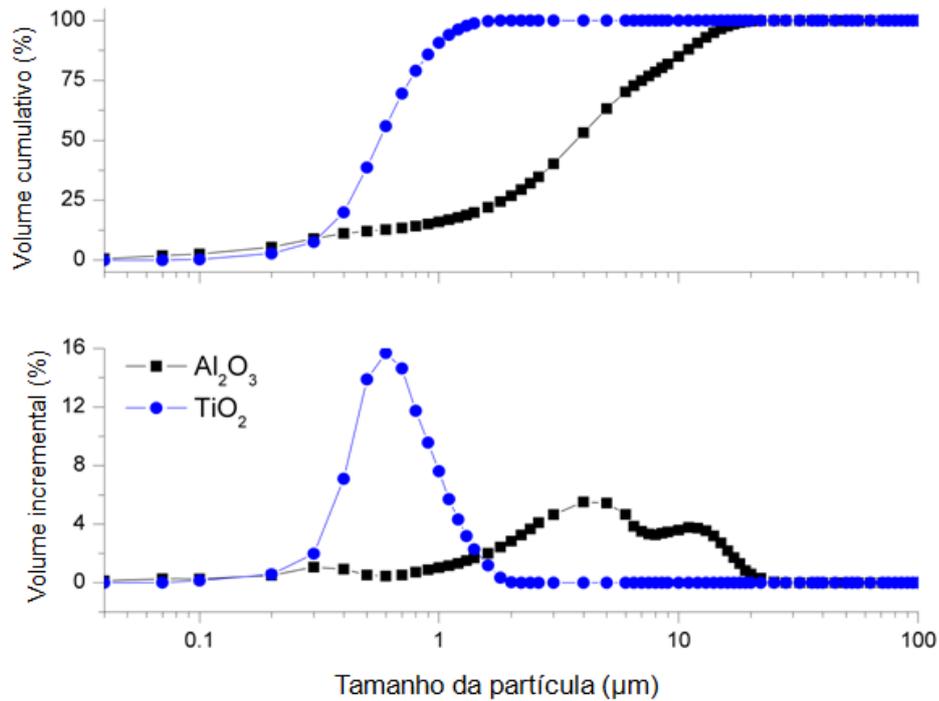


Figura 3.6 - Curva de distribuição granulométrica da alumina e titânia.

A mistura de pós cerâmicos com diversidade de tamanho de partículas é vantajosa por melhorar o comportamento do empacotamento e favorecer o tratamento térmico. Durante a prensagem os grãos com diâmetros menores podem ocupar os interstícios vazios entre os grãos com diâmetros maiores. No caso da sinterização, os pequenos se fundem aos grandes, promovendo o crescimento dos maiores em razão do seu detrimento, conforme ilustrado pela Figura 3.7 (GERMAN, 1992).

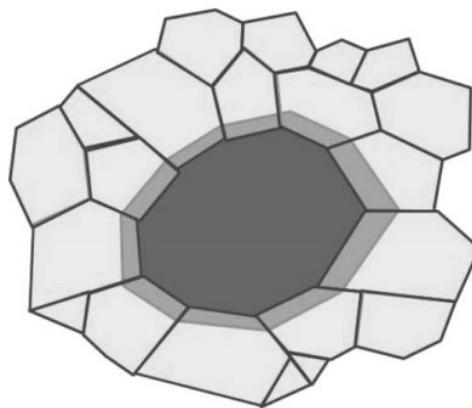


Figura 3.7 - Ilustração de um grão grande em expansão (representado pela sombra) através do consumo dos pequenos (GERMAN, 2010).

Na Figura 3.8 é possível observar o difratograma referente a alumina utilizada para fabricação dos suportes. A amostra de alumina mostrou ser composta majoritariamente pela fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (coríndon) de elevada cristalinidade.

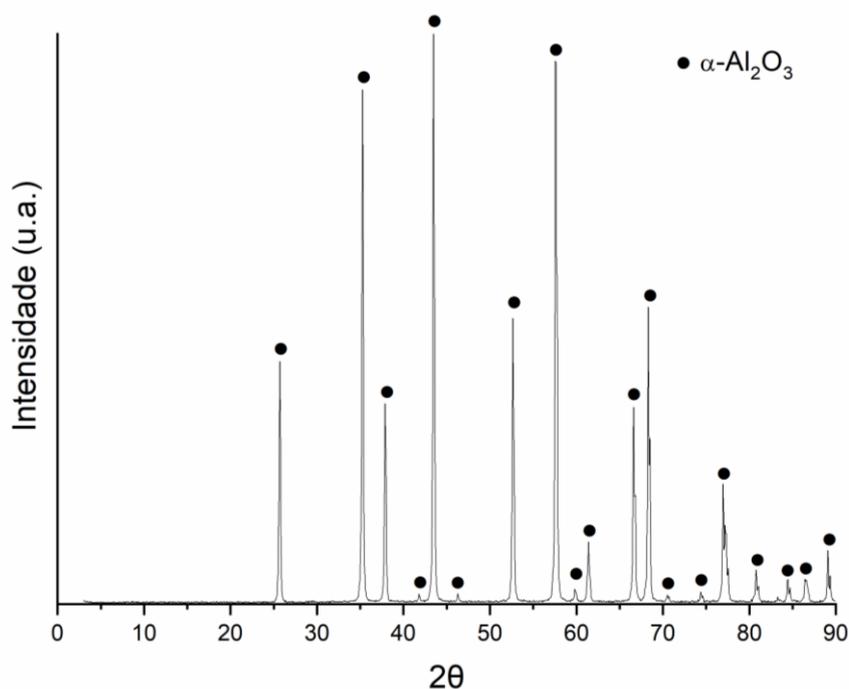


Figura 3.8 - Difratograma da amostra de alumina.

Na Figura 3.9 está disposto o difratograma da amostra de TiO_2 utilizado na síntese do suporte. É possível observar a presença de duas fases, nomeadas rutilo e anatásio. A quantificação das fases realizada pelo método de refinamento por Ritveld utilizando o software High Score Plus mostrou que essa amostra é composta por 99,4 % de rutilo e 0,6 % de anatásio.

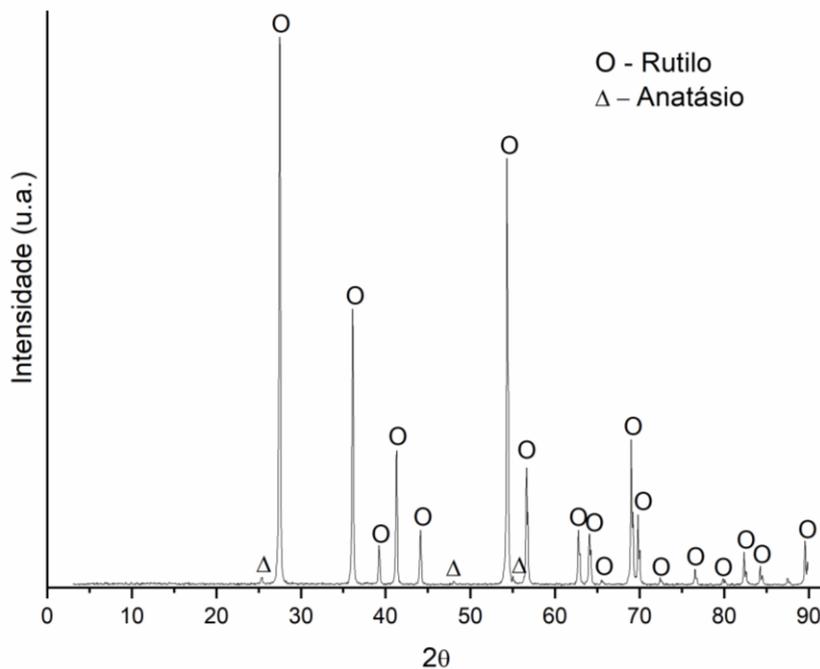


Figura 3.9 - Difratograma da amostra de titânia.

3.3.2 Efeito do tratamento térmico e concentração de titânia nas propriedades dos suportes

3.3.2.1 Análise de aspecto dos discos obtidos

Os corpos verdes prensados apresentaram visualmente uniformidade em toda a sua extensão, não sendo verificadas inconformidades como superfície irregular, trincas ou poros demasiadamente grandes. A concentração do ligante orgânico (metilcelulose) utilizada conferiu resistência mecânica suficiente às peças verdes de modo que permitiu o manuseio sem a ocorrência de fraturas. Além disso, o lubrificante (graxa de silicone) reduziu o atrito entre as partículas e a parede do molde durante a prensagem de modo eficiente, facilitando assim a ejeção do corpo verde.

Após o período de maturação por 24 horas em recipiente fechado, os discos verdes conservaram o seu formato original e não apresentaram defeitos como trincas, encurvamento ou retração.

Os discos verdes seguiram para tratamento térmico nas temperaturas de 1300 °C até 1600 °C. Após o resfriamento, foi possível observar para todas as condições de sinterização um comportamento de retração dimensional conforme será posteriormente discutido, no entanto em nenhum corpo cerâmico foram identificados defeitos macroscópicos superficiais.

3.3.2.2 Estrutura cristalina

Na Figura 3.10 estão apresentados os difratogramas dos suportes com formato de discos tratados termicamente na temperatura de 1400 °C por uma hora nas concentrações de 0 %, 1 %, 3 % e 5 % de titânia. A amostra produzida com alumina puramente apresentou os picos do Al_2O_3 na fase α . O DRX das amostras dopadas com 1 - 5 % de TiO_2 confirmam a significativa quantidade de coríndon e um aumento da concentração de titanato de alumínio quando há um acréscimo na concentração de 1 % para 3 % e 5 % de titânia. É reportado na literatura que quando o TiO_2 é adicionado acima do limite de solubilidade na alumina (0,27 % em peso), o dióxido de titânio remanescente coexiste como rutilo em temperaturas até 1280 °C, o que é confirmado pelo diagrama de fases da mistura Al_2O_3 - TiO_2 (Figura 1.10) (KHASKHOUSI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2006; QI *et al.*, 2010). Acima dessa temperatura, ocorre a formação do titanato de alumina em atmosferas oxidantes conforme a reação descrita na Equação 3.5:

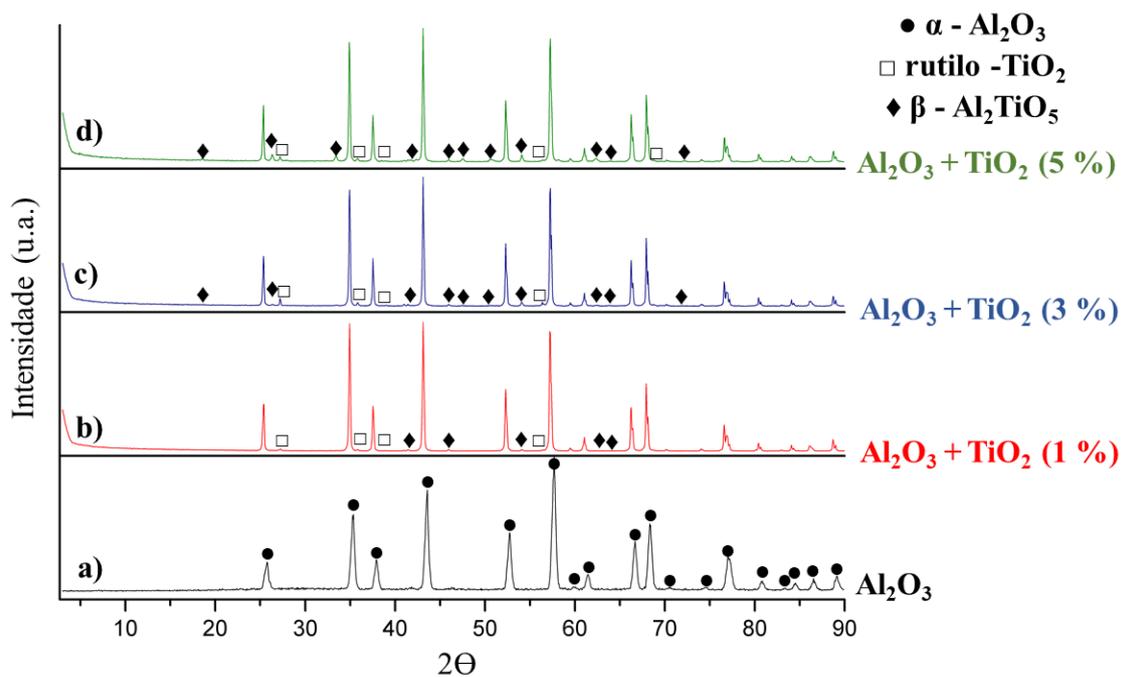
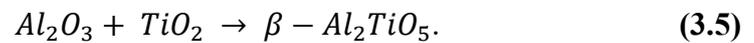


Figura 3.10 - Difratograma das amostras de suporte com diferentes concentrações de titânia sinterizadas a 1400 °C por 1 hora.

A Figura 3.11 exibe os resultados de DRX das amostras de suportes planos de alumina contendo 0 %, 0,5 %, 1 %, 3 % e 5 % de dióxido de titânio tratados termicamente a 1600 °C. Comparando esse difratograma com o disposto na Figura 3.8 é possível observar um aumento na quantidade de picos referentes ao titanato de alumina.

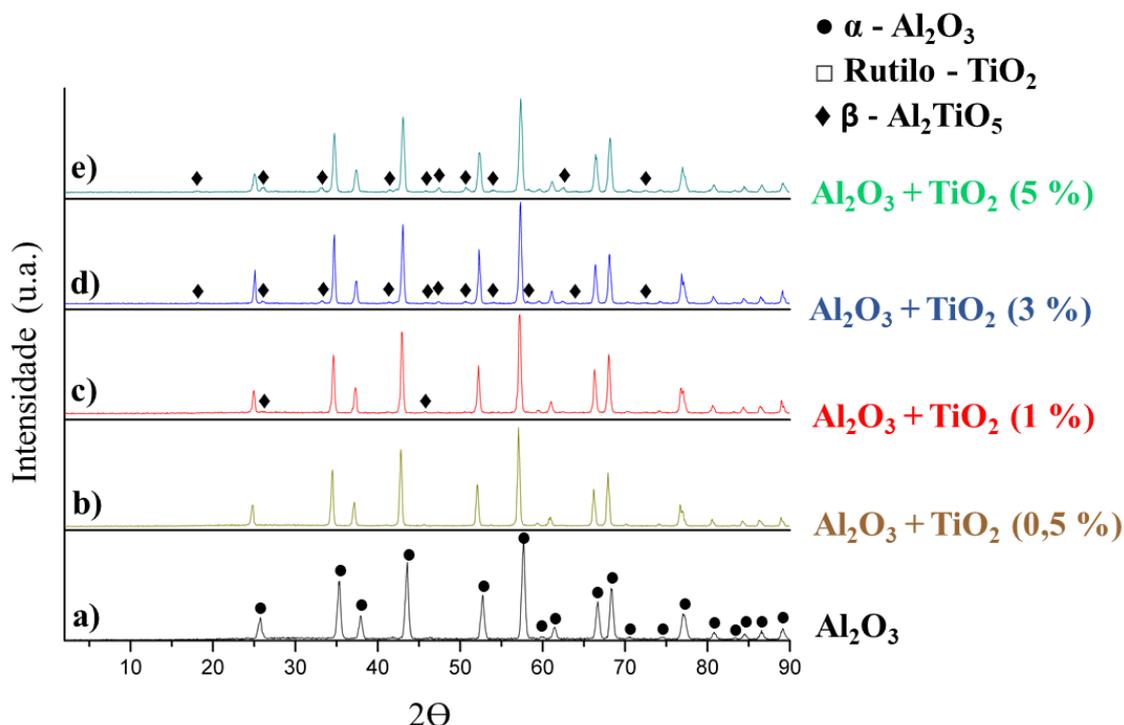


Figura 3.11 - Difratograma das amostras de suporte com diferentes concentrações de titânia sinterizadas a 1600 °C por 1 hora.

A amostra do suporte de alumina dopado com 0,5 % de TiO_2 mostrou picos referentes apenas à alumina alfa. Esse comportamento se deve ao fato de a concentração de dióxido de titânio estar abaixo do limite de detecção da DRX, que se situa em níveis acima de aproximadamente 1 % em peso de dopante. Isso significa que quando um composto está abaixo dessa concentração, é possível que nenhum pico acima do ruído seja detectado (SITDIKOV *et al.*, 2017).

A fim de se investigar o titanato alumínio produzido na reação da Equação 3.5 nas amostras tratadas a 1400 °C e 1600 °C foi-se realizada uma quantificação de fases com os dados de DRX (Figura 3.8 e Figura 3.9) pelo método de refinamento por Ritveld e os resultados estão dispostos na Tabela 3.2. É possível observar que a reação de formação da fase secundária é favorecida quanto maior for a adição de TiO_2 assim como para a temperatura do tratamento térmico. A reação do Al_2O_3 e TiO_2 é espontânea e reversível, portanto, um acréscimo na quantidade de reagentes e temperatura provoca um aumento do número de colisões efetivas

entre as moléculas do Al_2O_3 e o TiO_2 , e conseqüentemente leva à formação de uma maior quantidade de produtos. Essa mudança do equilíbrio químico é uma observação do princípio de que mudanças na concentração ou estado termodinâmico resultam em mudanças no sistema para se estabelecer um novo estado de equilíbrio (ARENAS, 2012).

Tabela 3.2 - Porcentagem de Al_2TiO_5 formado em função da temperatura de sinterização e concentração de TiO_2 adicionado.

Concentração de TiO_2 [%]	1400 °C	1600 °C
1 %	0,1 %	0,1 %
3 %	0,4 %	1,8 %
5 %	3,7 %	3,3 %

A Figura 3.12 exibe o espectro de FTIR dos discos de alumina contendo TiO_2 sinterizados a 1400 °C. O espectro das amostras tem formato similar. Os picos de 450 cm^{-1} a 650 cm^{-1} são associados com as vibrações do octaedro AlO_6 . A presença desses picos indica que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a principal fase das amostras. Geralmente, as vibrações de estiramento do TiO_2 aparecem abaixo de 730 cm^{-1} , no entanto foram sobrepostas pelas bandas da coordenação do Al nas ligações terminais do AlO (SANCIU, 2004). Essas bandas na faixa de $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ podem ser associadas com a ligação do AlO nas unidades de AlO_4 (SILVA *et al.*, 2015; SANCIU, 2004). É possível observar uma banda em 880 cm^{-1} nas amostras contendo TiO_2 , que é atribuída a coordenação octaédrica do Ti nas unidades de TiO_6 devido a formação do Al_2TiO_5 (SILVA *et al.*, 2015).

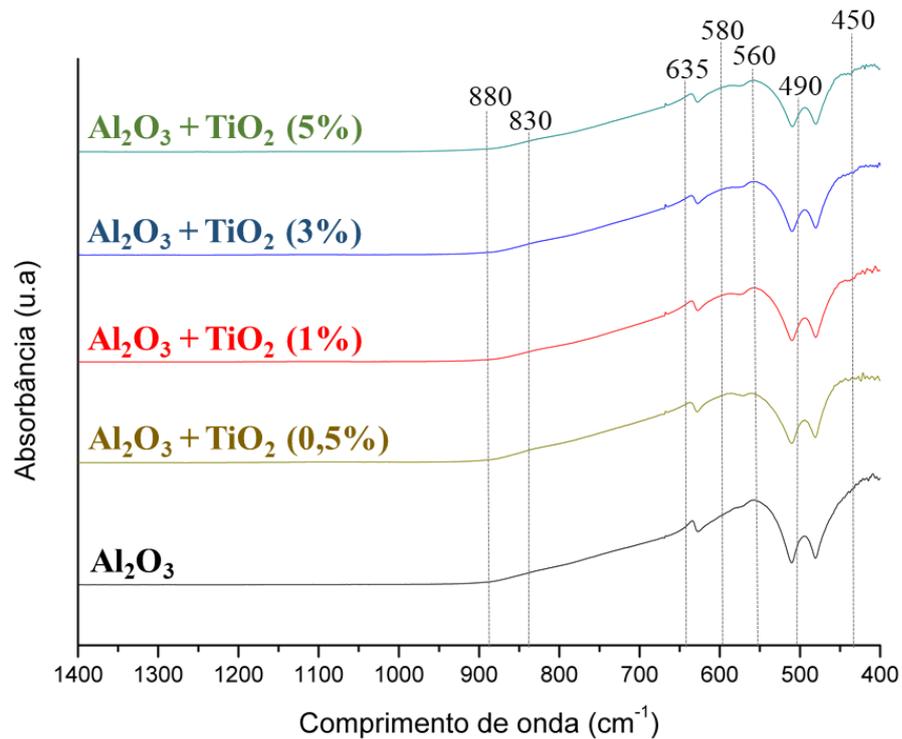


Figura 3.12 - Espectro FTIR dos suportes de alumina sinterizados a 1400 °C por 1 hora.

A Figura 3.13 apresenta a razão das bandas calculadas para as amostras contendo titânia em 880 cm^{-1} em relação às amostras contendo alumina pura. A razão dos picos aumentou quase linearmente com o aumento da concentração de TiO_2 . Esses resultados estão em concordância com os difratogramas, que sugerem o deslocamento do equilíbrio químico da reação da Equação 3.5 em direção da formação da fase Al_2TiO_5 devido ao aumento da concentração de TiO_2 .

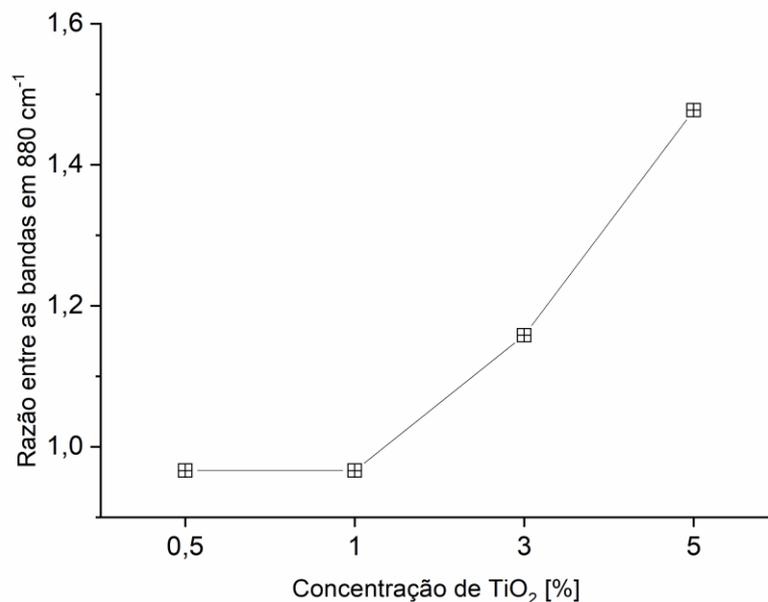


Figura 3.13 - Razão entre as bandas em 880 cm^{-1} do espectro de FTIR em função da concentração de titânia nos suportes de alumina sinterizados a 1400 °C por uma hora.

3.3.2.3 Análise de porosidade

A Figura 3.14 mostra a influência da temperatura de sinterização nas propriedades de porosidade aberta dos suportes de alumina pura sinterizados em 1300 °C , 1400 °C , 1500 °C e 1600 °C . Os discos produzidos a partir de alumina pura tratados termicamente nas temperaturas de 1300 °C e 1400 °C não mostraram diferença significativa no percentual de porosidade aberta. Quando houve um aumento da temperatura de sinterização para 1500 °C , tanto quanto 1600 °C , observa-se uma redução da porosidade.

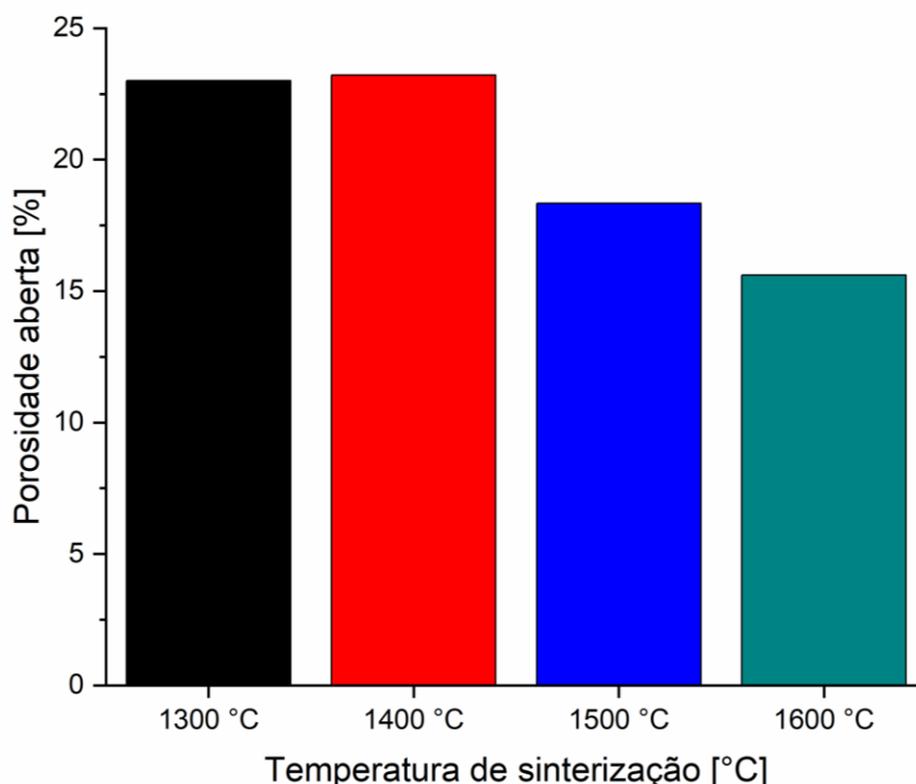


Figura 3.14 - Influência da temperatura de sinterização na porosidade aberta dos suportes de alumina.

Esse fenômeno é resultado do favorecimento da difusão do alumínio em altas temperaturas. É bem estabelecido que a redução da área superficial é a força motriz da sinterização. Isso é obtido por meio da redução da energia livre do sistema causada pela diminuição da área interfacial sólido/vapor (WU *et al.*, 2013). Nas amostras contendo apenas

partículas de Al_2O_3 , a mobilidade das partículas durante a sinterização pode ser explicada através da derivação da Primeira Lei de Fick (Equação 3.6), que define a proporção das distâncias de difusão entre os átomos em diferentes temperaturas:

$$\frac{x_2}{x_1} = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}, \quad (3.6)$$

onde D é o coeficiente de difusão e x representa a distância de difusão do átomo. Assumindo $T_1 = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_2 = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e levando em consideração a energia de ativação do alumínio no Al_2O_3 proposto por Paladino & Kingery, 1962 ($477 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), é possível obter a Equação 3.7:

$$x_2 \approx 19x_1. \quad (3.7)$$

Portanto, um aumento na temperatura de sinterização leva a um maior número de colisões efetivas entre as partículas reduzindo assim a porosidade aberta.

Na Figura 3.15a-d são exibidos os dados de porosidade aberta para os suportes de alumina dopados com 0,5 %, 1 %, 3 % e 5 % e sinterizados nas temperaturas de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

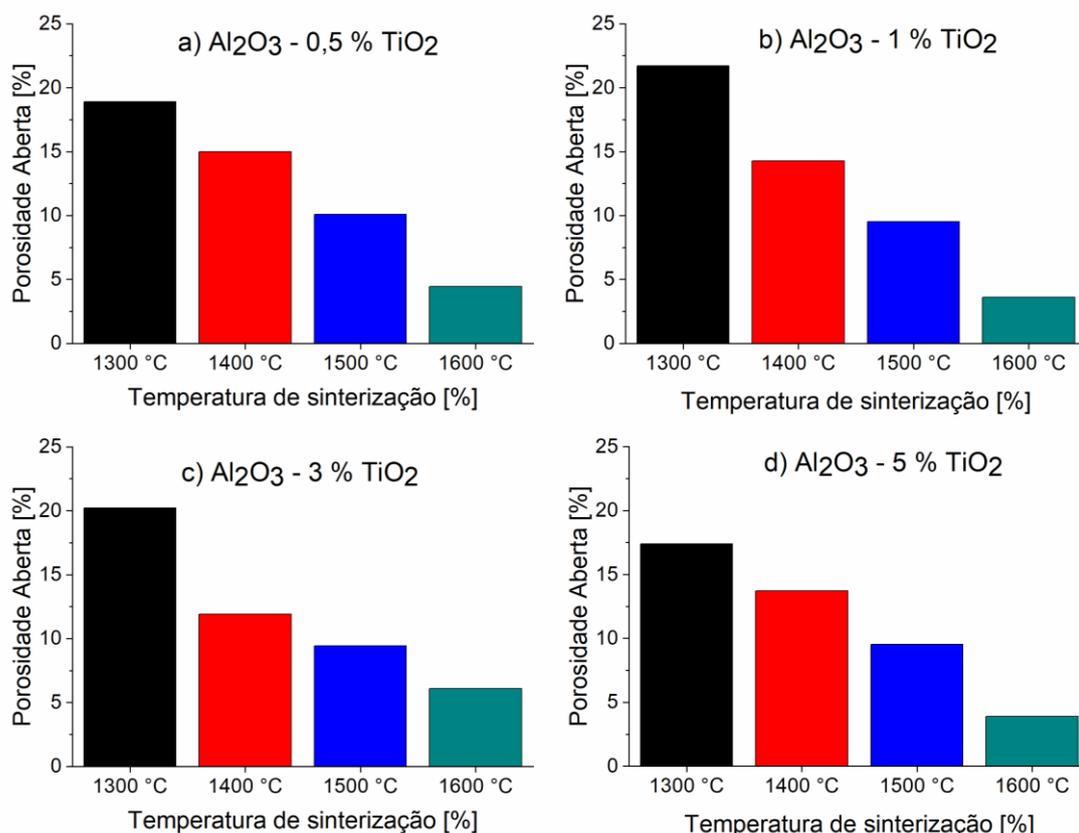


Figura 3.15 - Porosidade aberta para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C dopados com a) 0,5 %, b) 1 %, c) 3 % e d) 5 % de TiO₂.

Através da Figura 3.15 é possível perceber que, de maneira geral, os discos de alumina dopados com titânia mostraram resultados de redução de porosidade com o aumento da temperatura do tratamento térmico mais pronunciados quando comparados com aqueles sem adição de TiO₂, ou seja, feitos com alumina pura. Esse comportamento é atribuído ao fato da adição do TiO₂ na alumina promover a sinterização através da introdução de vacâncias, que são criadas pela dissolução do Al³⁺ no TiO₂ e do Ti⁴⁺ no Al₂O₃ em altas temperaturas. A difusão dos íons de oxigênio é mais lenta comparada com Al³⁺ e Ti⁴⁺ pelo fato do valor do seu raio ser maior do que o raio dos cátions. Portanto, a difusão dos íons de oxigênio pode ser negligenciada. Como pode ser visto na Equação 3.8 e o desenho esquemático da Figura 3.16, para manter o balanço das cargas, uma lacuna de cátion é criada para cada 3Ti⁴⁺ que entra na estrutura de Al₂O₃:



sendo que a letra h representa a lacuna. A concentração de lacunas aumenta em temperaturas maiores, favorecendo a movimentação dos íons e conseqüentemente auxiliando o processo de sinterização.

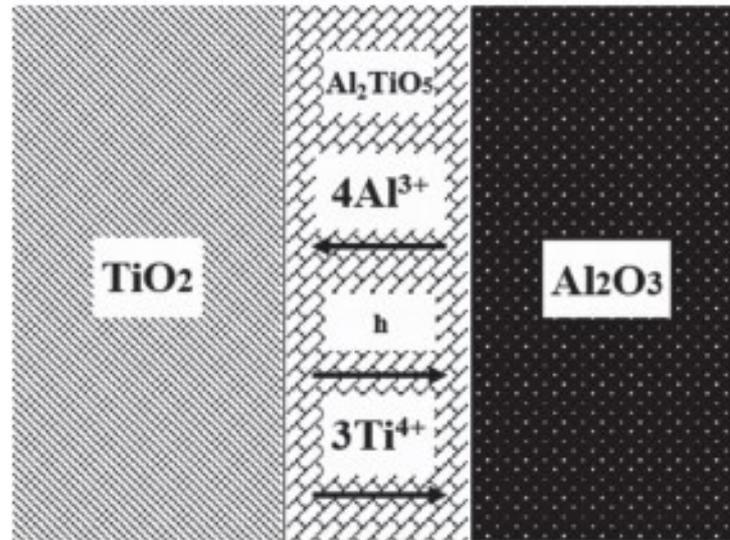


Figura 3.16 - Diagrama esquemático do processo de formação do Al_2TiO_5 na dupla difusão do Al_2O_3 - TiO_2 (adaptado de ZHENG *et al.*, 2017).

O estudo conduzido por Slepety & Vaughan em 1989 propõe duas hipóteses para a acomodação dos cátions titânio na matriz de alumina: substitucional e intersticial. Para a primeira alternativa, devido ao tamanho similar do cristal iônico do Al^{3+} (0,057 nm) e Ti^{4+} (0,064 nm), o alumínio pode ser posicionado em posições de cátions regulares obtendo uma solução sólida substitucional. Como hipótese alternativa, o alumínio e oxigênio, na proporção 1:2 (de acordo com a estequiometria do TiO_2) pode ocupar os sítios de lacunas da titânia e o Al^{3+} remanescente irá ocupar os espaços intersticiais.

Os dados referentes ao teste de porosidade aberta dos suportes em função da concentração de TiO_2 nas diferentes temperaturas de tratamento térmicos estão representados no gráfico exibido na Figura 3.17. Nessa figura é possível confirmar a influência exercida pela titânia nos índices de porosidade, inclusive para o menor valor de concentração de TiO_2 adicionado (0,5 %). Quando a quantidade de titânia adicionada excede essa concentração, ou seja, para dopagens de 1 %, 3 % e 5 % não há expressivas diferenças de porosidade entre diferentes amostras em uma mesma temperatura de sinterização. Esse comportamento pode estar atribuído ao efeito de fixação (“*Zener pinning*”) da fase secundária do Al_2TiO_5 , que exerce uma força que retarda o movimento nos contornos de grão. Analogamente Wahsh *et al.*, 2013 mostraram um comportamento similar nos resultados de porosidade dos compósitos alumina-

titânia. Apesar do aumento da concentração de titânia, os valores de porosidade permaneceram constantes devido à formação da fase secundária Al_2TiO_5 .

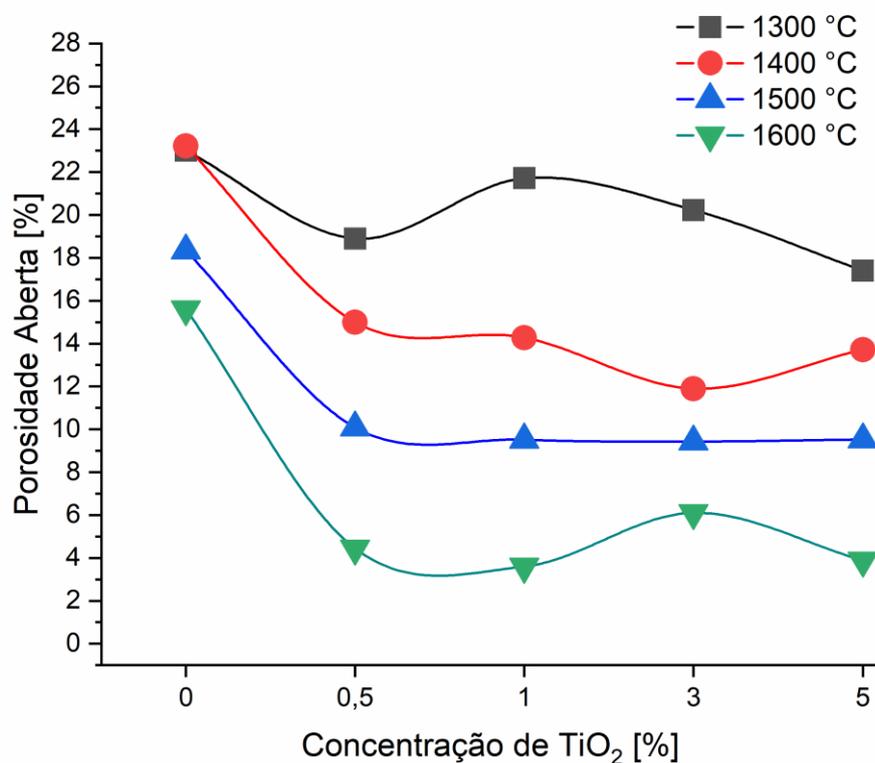


Figura 3.17 – Porosidade aberta para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C em função da concentração de TiO_2 adicionada. As linhas são apenas um guia para visualização.

A contração dimensional das amostras foi obtida por meio da análise da redução percentual do diâmetro do suporte em formato de disco antes e depois da sinterização e os resultados estão dispostos na Figura 3.18. Uma análise dos dados mostra que de modo geral, a retração é um reflexo do comportamento de porosidade aberta. Um aumento na temperatura de sinterização leva a uma redução acentuada do diâmetro das amostras. Esse fenômeno acontece através da redução da porosidade conforme já previsto na Figura 3.15. Novamente, nota-se um efeito mais pronunciado nas amostras contendo titânia.

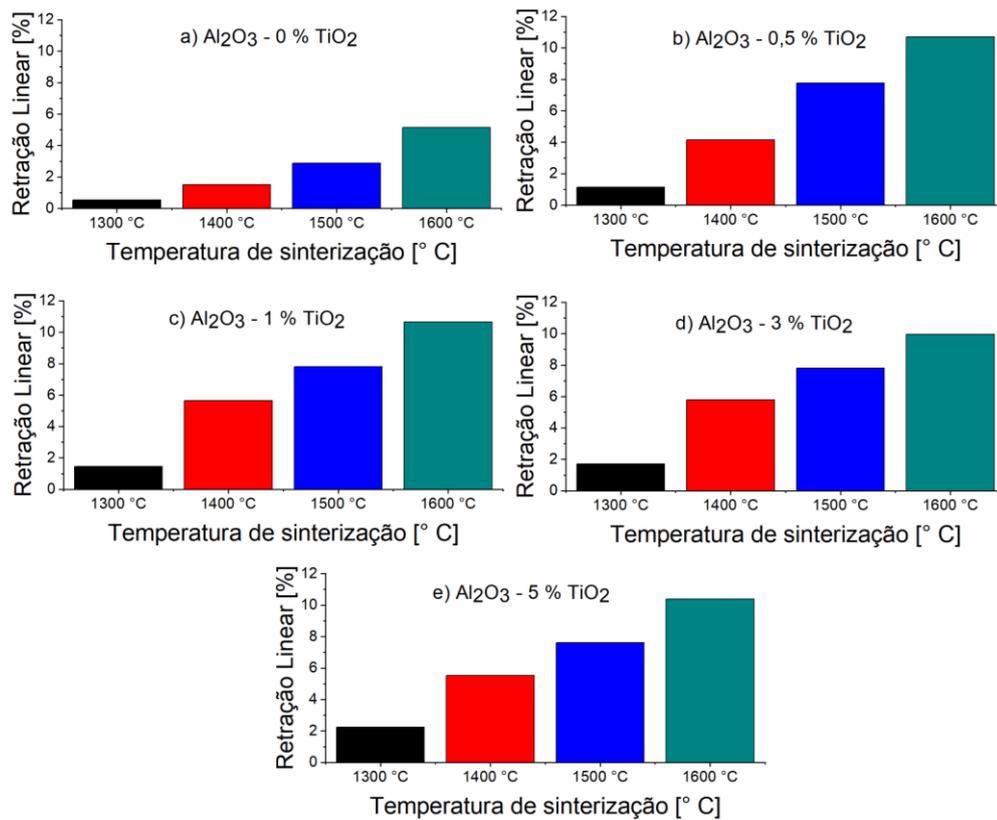


Figura 3.18 – Contração dimensional para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C dopados com a) 0 %, b) 0,5 %, c) 1 %, d) 3 % e e) 5 % de TiO₂.

Uma comparação dos dados obtidos de retração linear para as diversas concentrações de TiO₂ utilizadas está exibida na Figura 3.19. Pode-se observar que os resultados estão em consonância com aqueles reportados para porosidade, ou seja, um aumento na concentração de titânia de 0,5 % de TiO₂ para 1 %, 3 % ou 5 % não acarretou diferenças consideráveis de retração linear dentro da mesma temperatura de sinterização.

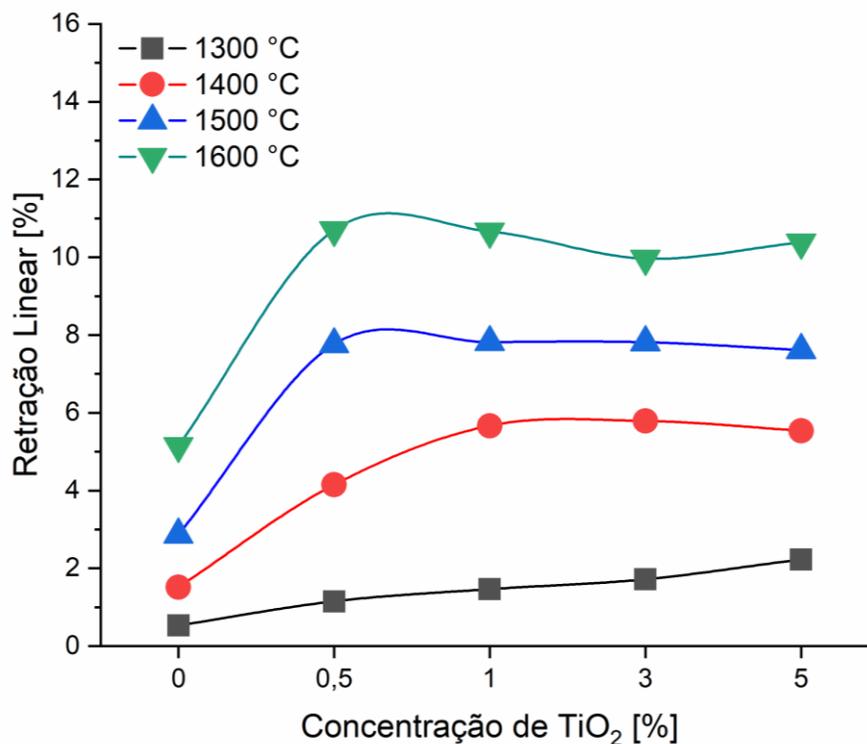


Figura 3.19 – Contração dimensional para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C em função da concentração de TiO₂ adicionada. As linhas são apenas um guia para visualização.

3.3.2.4 Resistência mecânica por compressão diametral

A Figura 3.20 apresenta os resultados das medidas de resistência a compressão acessadas por meio do teste de compressão diametral dos suportes com formato de disco sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C dopados com 0 % de TiO₂ (Figura 3.20a), 0,5 % de TiO₂ (Figura 3.20b), 1 % de TiO₂ (Figura 3.20c), 3 % de TiO₂ (Figura 3.20d) e 5 % de TiO₂ (Figura 3.20e). Os suportes de alumina pura quadruplicaram a resistência mecânica quando a temperatura de sinterização foi aumentada de 1300 °C para 1600 °C. Os discos dopados com 0,5 % de TiO₂ mostraram um crescimento de aproximadamente cinco vezes para resistência a compressão, comparando as amostras tratadas na temperatura de 1600 °C com aquelas de 1400 °C. Vale ressaltar ainda que as amostras de suporte de alumina dopadas com 0,5 % de TiO₂ e sinterizadas a 1600 °C apresentaram o maior valor numérico de resistência a compressão de 68,9 MPa dentre todos os suportes analisados. As amostras

contendo 3 % e 5 % de TiO_2 mostraram crescimento de 7 e 8 vezes, respectivamente, quando a temperatura de sinterização foi aumentada de 1300 °C para 1600 °C.

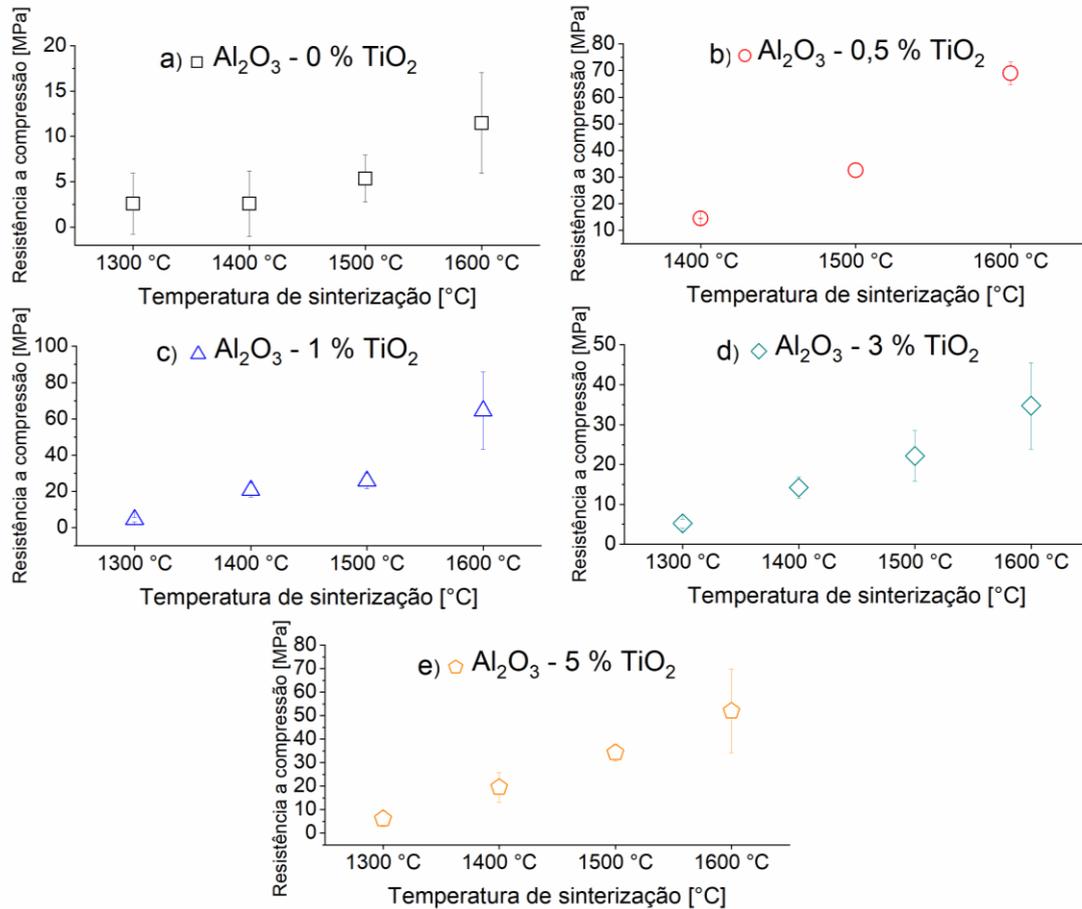


Figura 3.20 – Resistência a compressão dos suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C dopados com a) 0 %, b) 0,5 %, c) 1 %, d) 3 % e e) 5 % de TiO_2 .

De forma geral, é possível concluir que o aumento da temperatura de sinterização é benéfico para o aumento da resistência mecânica de todas as amostras consideradas. Conforme constatado na análise da porosidade aberta, o aumento da temperatura de sinterização favorece a difusão das partículas durante a reação no estado sólido, ou seja, aumenta o contato entre as partículas e fortalece a ligação. A fim de se investigar a relação entre a resistência mecânica e a porosidade dos suportes cerâmicos foi produzido o gráfico exibido na Figura 3.21. As amostras obtidas puderam ser segregadas em quatro diferentes grupos. O Grupo A representa as amostras que possuem baixa porosidade, na faixa de 2–4 % de poros abertos, porém uma alta resistência mecânica de aproximadamente 50–70 MPa. O Grupo D reúne as amostras que apresentaram maior porosidade aberta (17–24 %) e reduzidos valores de resistência mecânica (2–15 MPa).

Representando as amostras que apresentaram os valores intermediários tem-se o Grupo B e o Grupo C.

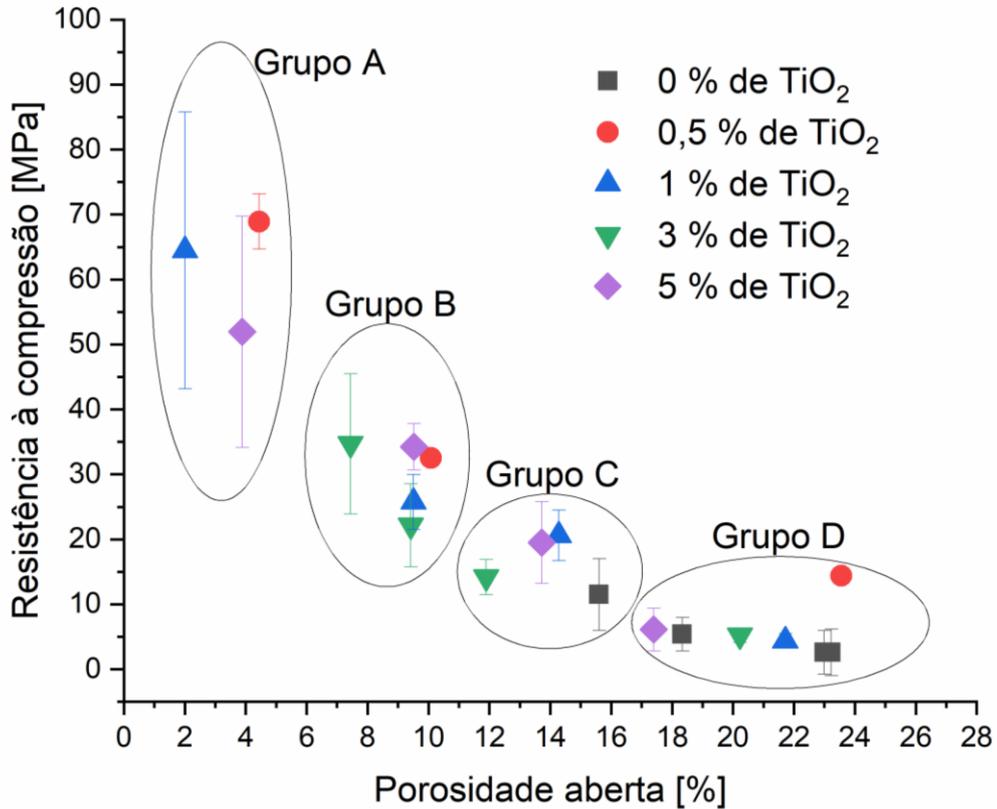


Figura 3.21 - Relação entre resistência mecânica e porosidade aberta das amostras.

O gráfico exibido na Figura 3.21 traz uma constatação a respeito da relação prevista pela literatura entre resistência mecânica e porosidade, característica típica dos materiais cerâmicos. A relação proposta por Ryskewitsch, 1953 (Pan *et al.*, 2020), transcrita na Equação 3.9, mostra o vínculo que existe entre a resistência a fratura e a quantidade de poros para os materiais cerâmicos:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\alpha p), \quad (3.9)$$

onde σ é a resistência (MPa), σ_0 é a resistência do corpo com 0 % de poros, p é a porosidade (%) e α é uma constante.

Da equação 3.9 pode-se deduzir a Equação 3.10:

$$\sigma \propto \exp(-p). \quad (3.10)$$

Portanto, de acordo com a relação destacada na Equação 3.10 deduzida da expressão empírica descrita na Equação 3.9, é de se esperar que uma diminuição da porosidade aberta conduza a um aumento da resistência mecânica do material cerâmico.

Para avaliar o comportamento dos suportes cerâmicos tratados termicamente nas temperaturas de 1300 °C a 1600 °C com diferentes concentrações de titânia adicionadas, foi gerado o gráfico exibido na Figura 3.22. A Figura 3.22 ressalta que o menor valor de TiO₂ adicionado (0,5 % em peso) provocou um acentuado aumento de resistência mecânica em comparação com as amostras de alumina pura. Comparando os resultados das amostras tratadas em 1500 °C e 1600 °C, observa-se que este valor de dopagem resultou nos maiores valores de resistência mecânica, que foram de 32,5 MPa e 68,9 MPa, respectivamente. A adição de 1 % não mostrou acréscimos significativos de resistência a compressão, comparado às amostras dopadas com 0,5 %.

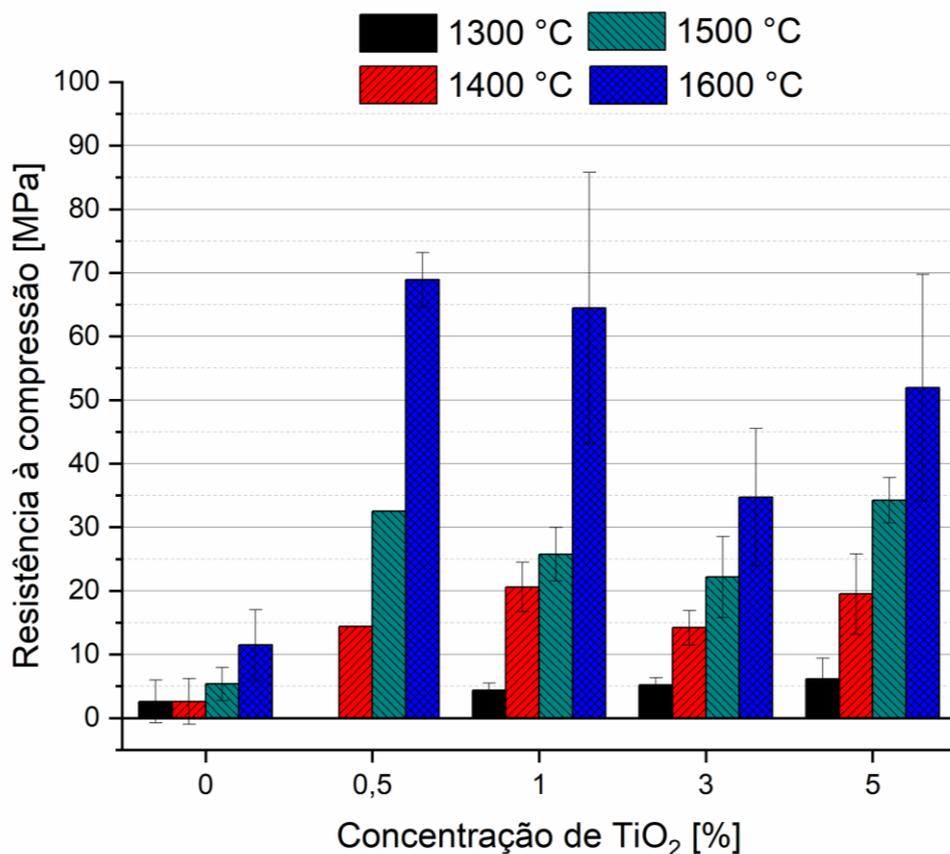


Figura 3.22 – Resistência a compressão dos suportes cerâmicos tratados termicamente a 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C e dopados com diferentes concentrações de TiO₂.

O aumento pronunciado da resistência mecânica nas amostras dopadas com TiO₂ está associado à formação da fase secundária Al₂TiO₅ durante o tratamento térmico, conforme

detectado nas análises de DRX exibidas nas Figuras 3.10 e 3.11 e quantificado pelo método de refinamento por *Ritveld* (Tabela 3.2). O fortalecimento da estrutura cerâmica devido ao acréscimo de titânia na matriz de alumina pode ser explicado pelas deformações elásticas que são induzidas na matriz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ decorrentes do tratamento térmico e a incompatibilidade no coeficiente de expansão térmica entre os óxidos, induzindo a geração de tensões residuais térmicas na matriz. Essas tensões permanecem no material sólido mesmo após o resfriamento da temperatura de sinterização para temperatura ambiente. Uma vez presente no material, as tensões residuais térmicas contribuem para o reforço do material cerâmico pelo aumento da resistência ao crescimento de trincas devido a presença de tensões residuais compressivas (HAYASHI *et al.*, 2017), como ilustrado na representação esquemática da Figura 3.23. O mecanismo de reforço do material cerâmico ocorreu pela restrição ao crescimento das trincas pelas tensões residuais compressivas antes da sua propagação (FU & LI, 1996).

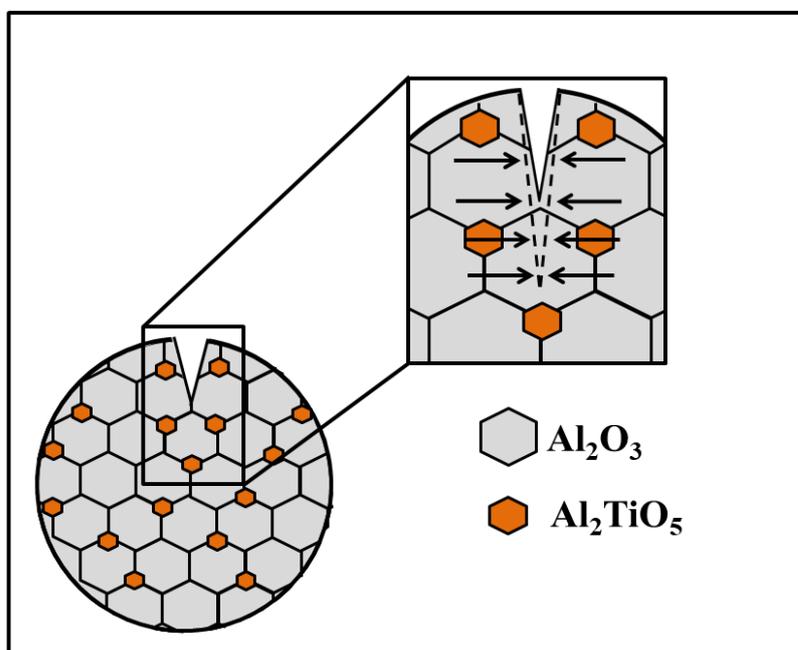


Figura 3.23 - Representação esquemática das tensões residuais geradas pela diferença da expansão térmica entre o Al_2TiO_5 e a Al_2O_3 .

Alguns autores reportaram que o aumento da resistência a fratura da alumina também pode estar associado ao aumento das tensões residuais devido à considerável divergência do coeficiente de expansão térmica entre a alumina e o titanato de alumínio (BORRELL *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2015).

As amostras dopadas com 3 % apresentaram queda em relação aos suportes com concentração de 1 % de TiO_2 . Enquanto aquelas que tiveram adição de 5 % de TiO_2 mostraram

valores similares aos dopados com 3 % de titânia. Os suportes de alumina com maiores quantidades acrescentadas em peso de titânia (3 % e 5 %) e tratadas termicamente em temperaturas mais altas formaram porcentagens superiores de Al_2TiO_5 , conforme os resultados do refinamento por Rietveld exibido na Tabela 3.2. Esses resultados sugerem a formação de microtrincas nos suportes sinterizados devido à expansão anisotrópica do titanato de alumínio, de acordo com as observações experimentais reportadas por Silva *et al.*, 2015.

De maneira análoga ao estudo apresentado, Chang *et al.*, 2014 prepararam suportes para membranas de microfiltração utilizando alumina e TiO_2 como material de partida. Nesse estudo foram utilizados grãos grosseiros de Al_2O_3 , com diâmetro médio de partículas de 29 μm e para a dopagem foi utilizado partículas nanométricas de TiO_2 , na faixa de tamanho de aproximadamente 70 nm. Os pós inorgânicos foram prensados no formato de barras e a resistência mecânica foi avaliada por meio de teste de flexão de 3 pontos. Nesse estudo o aumento da resistência mecânica dos suportes de alumina é alcançado com adições de titânia até 1,2 % em relação a quantidade de Al_2O_3 , independentemente do valor de temperatura de sinterização. Maiores adições do agente de sinterização foram responsáveis por reduções na resistência a flexão.

De forma geral, os mecanismos de reforço da estrutura cerâmica dos suportes para membranas podem ser sumarizados em dois fatores:

- 1 - Aumento das tensões residuais geradas pela considerável diferença do coeficiente de expansão térmica entre o Al_2O_3 e o Al_2TiO_5 durante o tratamento térmico;
- 2 - Redução da porosidade decorrente do tratamento térmico que está interligado a:
 - 2.1 - Adição do agente de sinterização dióxido de titânio e
 - 2.2 - Aumento da temperatura de sinterização.

3.3.2.5 Avaliação morfológica

Na Figura 3.24 está disposto um gráfico contendo o tamanho médio dos grãos para os suportes de alumina pura e os de alumina dopado com 1% em peso de titânia sinterizados em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Esses valores foram calculados utilizando o software Image J (domínio público) para tratamento das imagens obtidas na análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 3.25 – 3.30). É possível observar que o aumento da temperatura de sinterização de 1400 °C para 1500 °C levou a uma diminuição do tamanho dos grãos tanto para os discos de Al_2O_3 pura quanto os de Al_2O_3 contendo TiO_2 . Entretanto, um

acrécimo de 100 °C, de 1500 °C para 1600 °C gerou um crescimento das partículas, causado pela diminuição acentuada de porosidade conforme indicado na Figura 3.24.

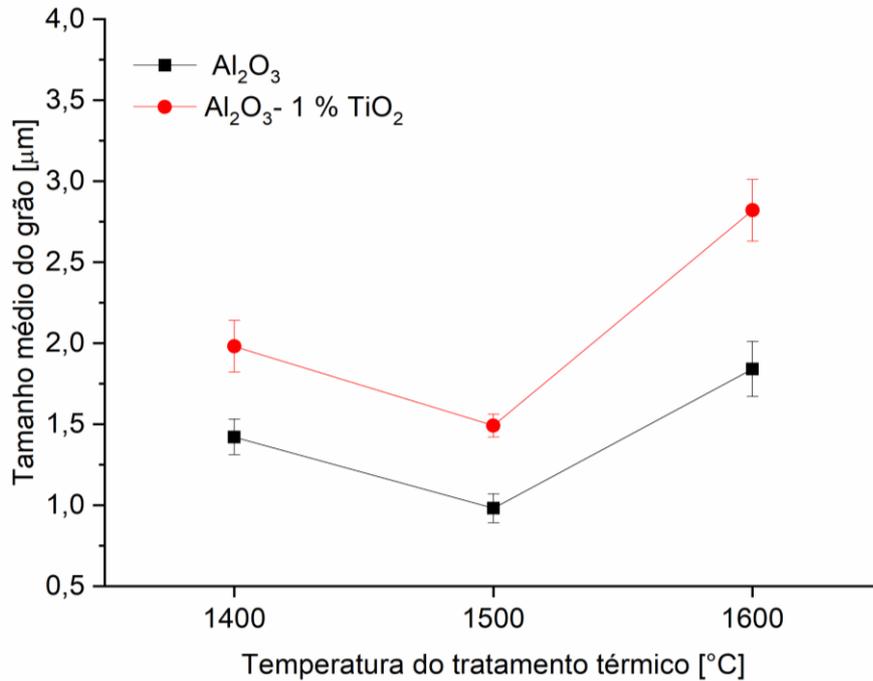


Figura 3.24 - Tamanho médio dos grãos das amostras de alumina e alumina-titânia em função da temperatura de sinterização.

Na Figura 3.25 está a fotomicrografia de uma amostra de um suporte de alumina sinterizado a 1400 °C durante uma hora. É possível observar nessa imagem uma distribuição grosseira do tamanho dos grãos de Al_2O_3 e a presença de porosidade intergranular. Nessa imagem é possível identificar que grãos possuem bordas grosseiras e pouca conectividade entre si. Essa imagem sugere que a temperatura de 1400 °C não foi suficiente para promover sinterização completa das partículas de alumina. Esse fato pode ser evidenciado pelos valores de alta porosidade (23 %) e baixa resistência à compressão (2,6 MPa) quando comparado às demais amostras.

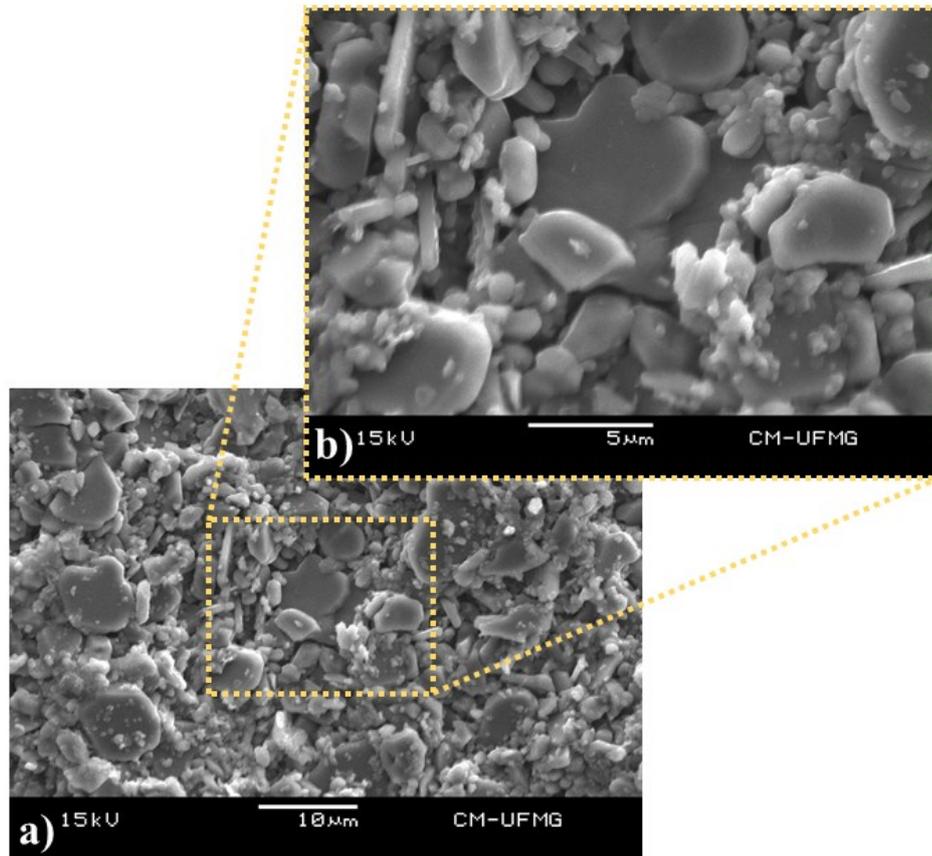


Figura 3.25 - Suporte plano de alumina pura sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1400 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.

Na microestrutura do suporte de alumina sinterizado na temperatura de 1500 °C por uma hora, exibido na Figura 3.26, é possível observar uma maior conexão entre as partículas de alumina adjacentes e as bordas das partículas estão mais suaves quando comparado com a amostra calcinada à 1400 °C. A imagem da Figura 3.26 sugere que a amostra sinterizada na temperatura de 1500 °C teve uma evolução da sinterização da microestrutura mais pronunciada do que a tratada em 1400 °C, evidenciado pela redução no diâmetro médio das partículas (0,98 μm) e da porosidade aberta (18 %) e aumento da resistência mecânica (5,4 MPa).

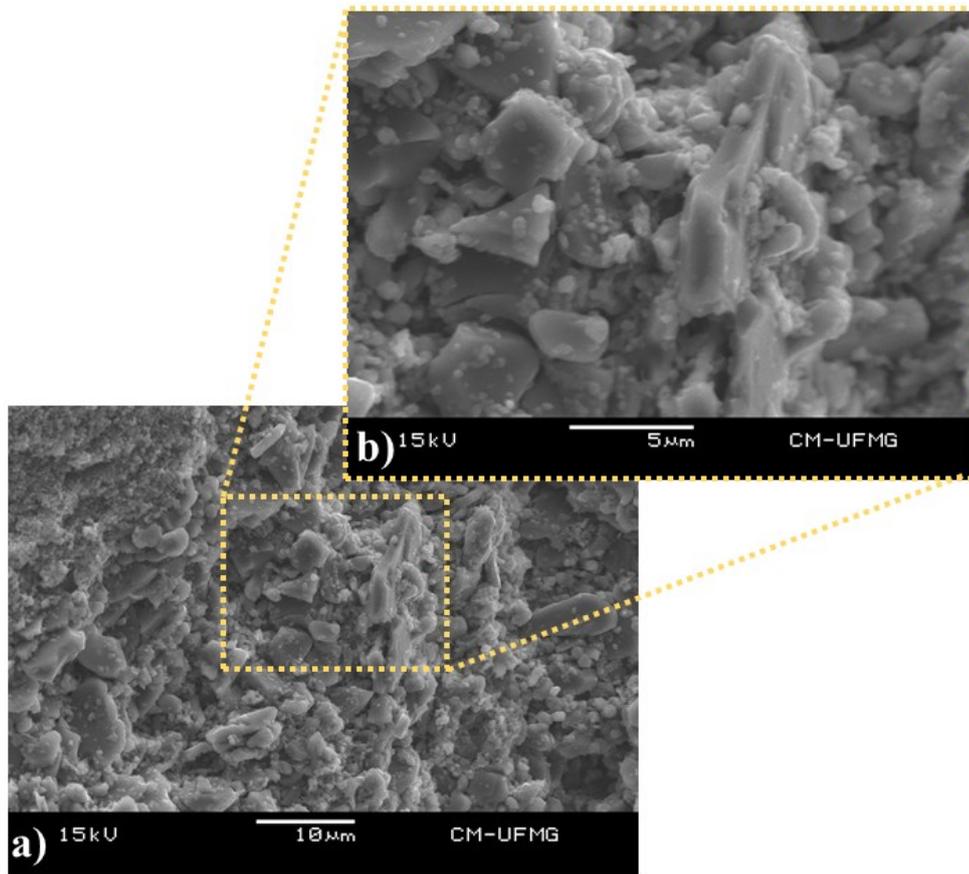


Figura 3.26 - Suporte plano de alumina pura sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1500 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.

Um acréscimo na temperatura do tratamento térmico de 1500 °C para 1600 °C levou a uma mudança na microestrutura dos suportes de alumina, conforme indicado na Figura 3.27. A imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrou que as partículas de alumina apresentaram bordas mais arredondadas e suaves e é possível identificar mais pontos de conexão e pescoços de sinterização quando comparada às amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas. Essa amostra apresentou um aumento do tamanho de grão (1,84 μm) quando comparado com as demais amostras de suporte de alumina, o que pode ter acontecido por meio do coalescimento das partículas pequenas às grandes. Vale ressaltar que não foi identificada nenhuma partícula com crescimento anormal.

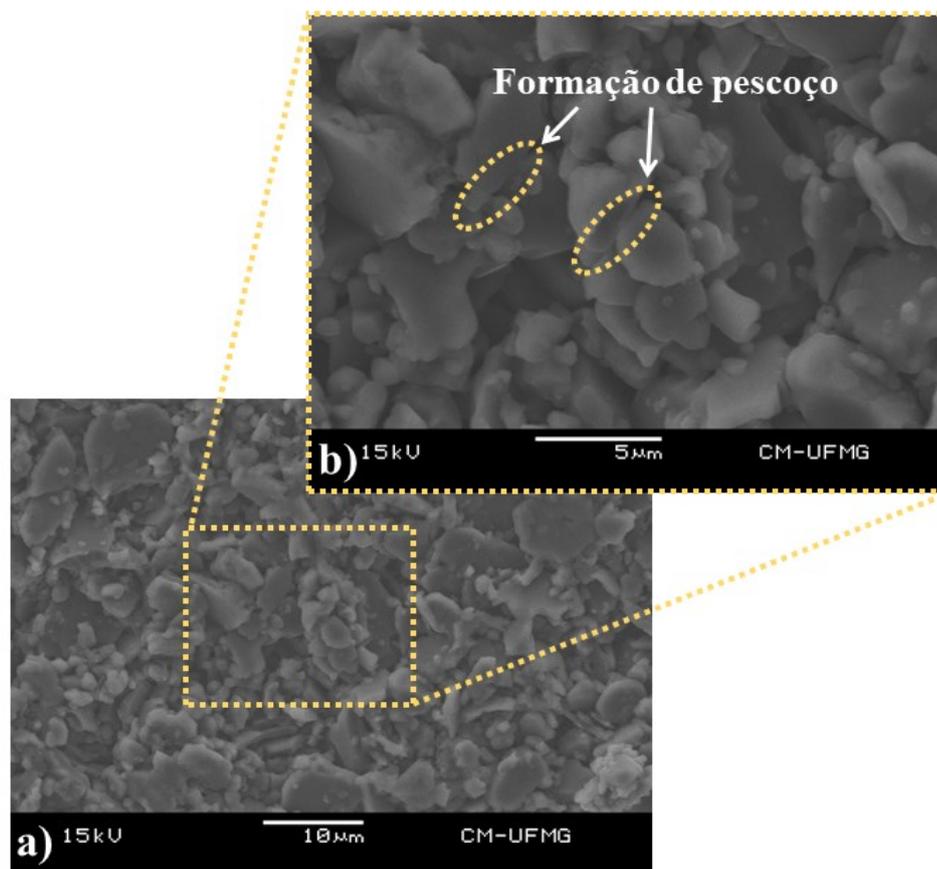


Figura 3.27 - Suporte plano de alumina pura sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1600 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.

Nas Figuras 3.28 – 3.30 é possível visualizar as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as amostras de suporte que tiveram adição de 1 % de dióxido de titânio na etapa de mistura e sinterizadas em 1400 °C, 1500 °C e 1600 °C. Na amostra sinterizada a 1400 °C (Figura 3.28) é possível observar que a presença do TiO_2 promoveu a sinterização do suporte de alumina, o que foi confirmado pelo maior tamanho de grão quando comparado ao resultado obtido na mesma temperatura para o suporte de alumina pura (Figura 3.25). É possível identificar a presença de pescoços de sinterização e coalescência das partículas pequenas às maiores. Nota-se ainda a presença de poros entre os grãos. Esses resultados estão em concordância com os reportados por Lahiri *et al.*, 2016.

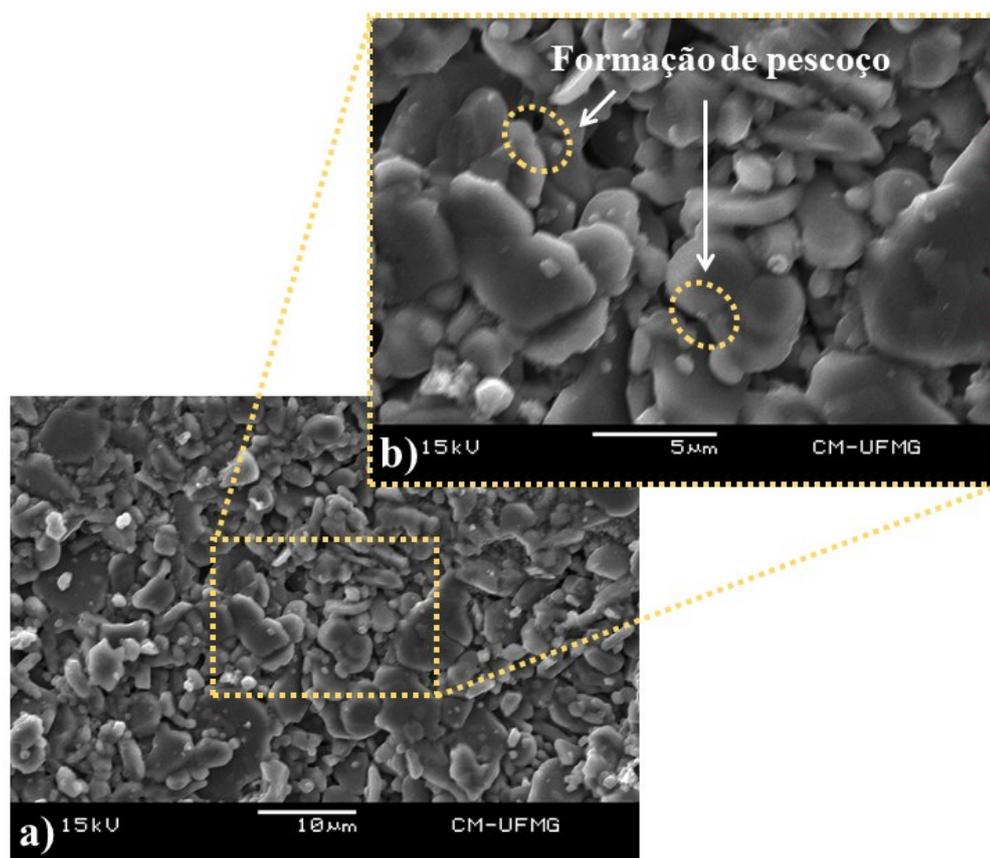


Figura 3.28 - Suporte plano de alumina dopado com 1 % de TiO₂ sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de 1400 °C com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.

Através da fotomicrografia do suporte de alumina dopado com 1% em peso de titânia sinterizado na temperatura de 1500 °C (Figura 3.29) é possível observar uma gradual diminuição na quantidade e tamanho dos poros em comparação ao suporte de mesma composição e sinterizado a 1400 °C. Esse comportamento é reforçado pelos resultados de redução da porosidade (9,5 %) de acordo com o ensaio de Arquimedes e aumento da resistência a compressão (25,7 MPa).

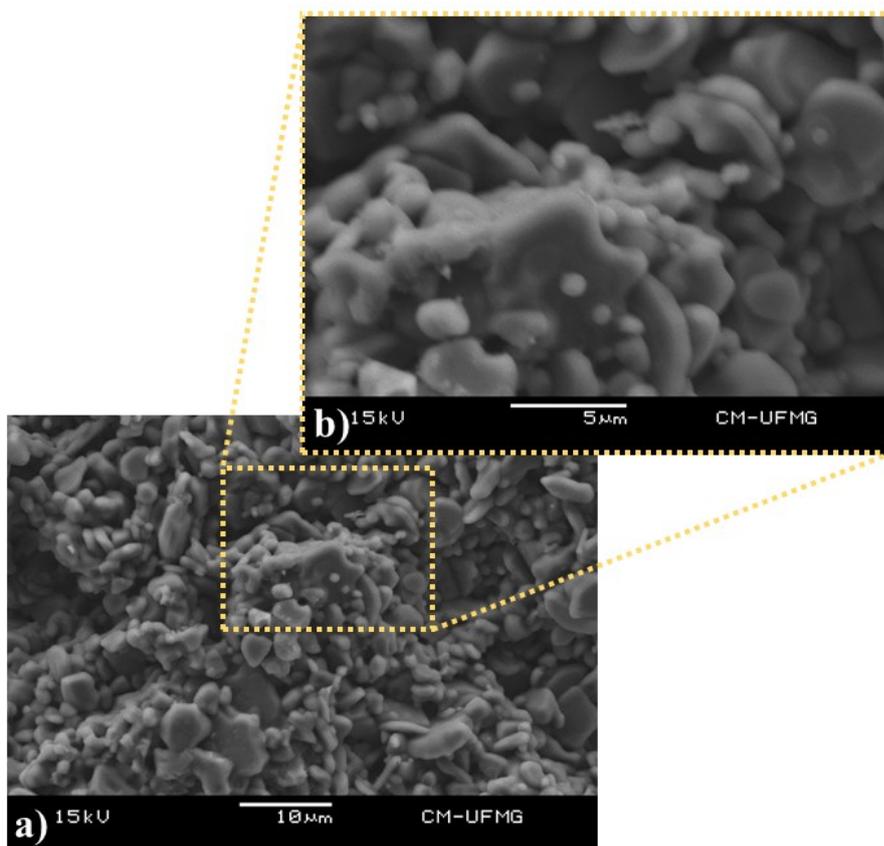


Figura 3.29 - Suporte plano de alumina dopado com 1 % de TiO_2 sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.

Quando o suporte de alumina dopado com 1% de TiO_2 foi tratado termicamente em $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.30), ocorreu de forma intensa a redução de poros, quando comparado às amostras de mesma composição e tratadas termicamente em temperaturas mais baixas, evidenciado pelo valor de 2 % de porosidade aberta e $64,4\text{ MPa}$ para a resistência a compressão. Além disso, nota-se o crescimento dos grãos de Al_2O_3 , atingindo o maior valor para as amostras analisadas ($2,82\text{ }\mu\text{m}$). É possível observar ainda grãos com contornos bem definidos e com distribuição de tamanho uniforme, um comportamento similar aos reportados por Lahiri *et al.*, 2016 e Qi *et al.*, 2010. Chang *et al.*, 2014 mostraram que a temperatura de sinterização de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ é suficiente para promover a difusão do TiO_2 e fazer com que esse penetre no espaço entre os grãos de alumina, contribuindo para a sinterização acelerada dos grãos de Al_2O_3 .

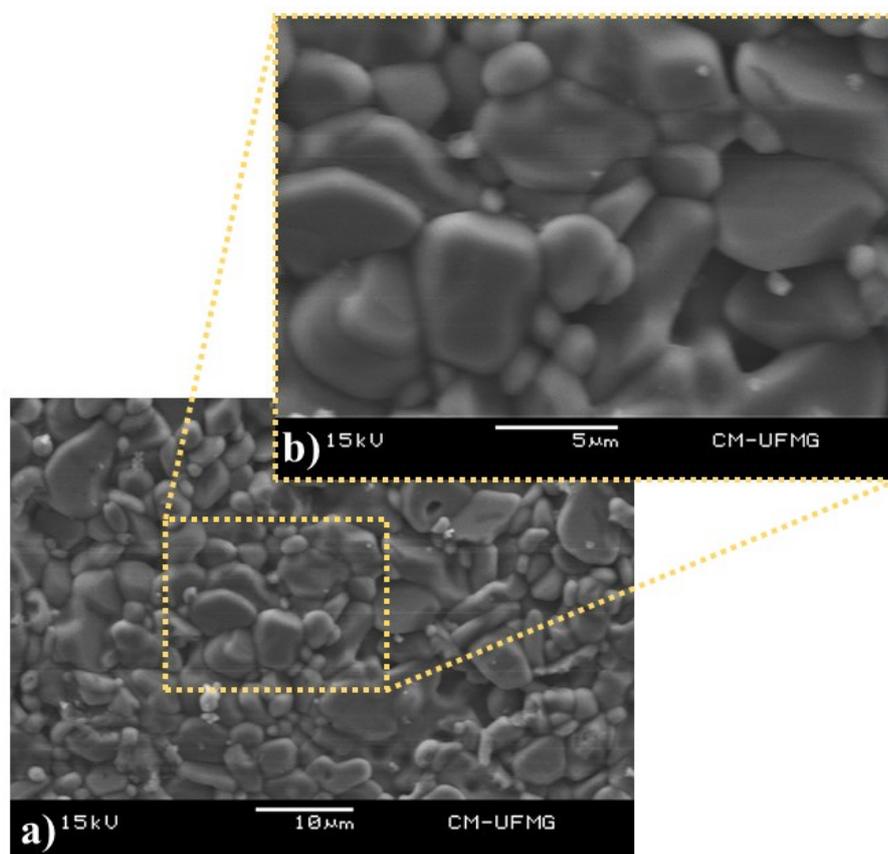


Figura 3.30 - Suporte plano de alumina dopado com 1 % de TiO_2 sinterizado por 1 hora na temperatura de patamar de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ com aumento de a) 2000 x e b) 5000 x.

3.3.2.6 Análise de porosidade pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Os suportes cerâmicos que apresentaram maior porcentagem de poros abertos segundo a avaliação pelo método de Arquimedes foram selecionados para avaliação de porosidade pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Portanto, as amostras escolhidas foram os discos compostos quimicamente por alumina pura e tratados termicamente em $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e $1500\text{ }^\circ\text{C}$ e, também, os produzidos com Al_2O_3 dopado com 0,5 % e 1 % de TiO_2 , ambos sinterizados na temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Um resumo dos percentuais de poros abertos segundo a avaliação de Arquimedes e o respectivo tipo suporte selecionado está descrito na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Amostras selecionadas para o teste de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Composição química do suporte	Temperatura de sinterização	Porosidade Aberta (Arquimedes)
Al_2O_3	1400 °C	23,2 %
Al_2O_3	1500 °C	18,3 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{TiO}_2$	1400 °C	15,0 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{TiO}_2$	1400 °C	14,3 %

A curva de distribuição de tamanho de poros dos suportes cerâmicos produzidos com alumina pura e tratados termicamente nas temperaturas de 1400 °C e 1500 °C está disposta na Figura 3.31 e para os suportes de alumina dopados com 0,5 % e 1 % de TiO_2 sinterizados em 1400 °C está exibida na Figura 3.32. Os principais resultados para os quatro tipos de amostras de suporte avaliadas estão reunidos na Tabela 3.4.

As amostras produzidas a partir de alumina pura e sinterizados nas temperaturas de 1400 °C e 1500 °C demonstraram a presença de poros com diâmetros variando entre 0,049 e 3,7 μm . O aumento da temperatura de sinterização de 1400 °C para 1500 °C não produziu diferenças significativas no diâmetro médio dos poros, mas sugere uma pequena redução no volume de poros. De acordo com Wang *et al.*, 2006, esse fenômeno está associado ao favorecimento do transporte de massa durante a sinterização para temperaturas mais altas, promovendo o rearranjo das partículas e fechamento de poros abertos.

A curva de distribuição de poros para os suportes de alumina dopados com 0,5 % e 1 % de TiO_2 , ambos sinterizados a 1400 °C, mostraram poros com diâmetros na faixa de 0,049 μm a 3,7 μm , o mesmo intervalo apresentado pelas amostras de alumina pura. O aumento da adição de TiO_2 de 0,5 % para 1 % não provocou diferenças significativas no volume de poros das amostras, no entanto reduziu o tamanho médio dos poros de 0,090 μm para 0,085 μm . A redução do diâmetro médio dos poros pode ter sido causada pelo favorecimento da introdução de vacâncias, criadas pela dissolução do Al^{3+} no TiO_2 e do Ti^{4+} no Al_2O_3 em altas temperaturas, levando a formação de poros menores.

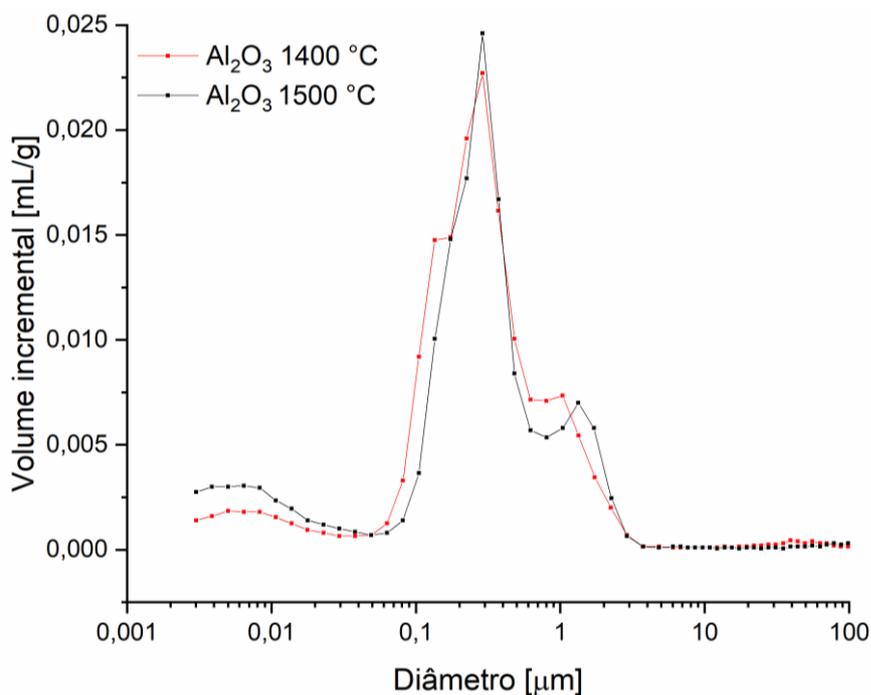


Figura 3.31 – Curva de distribuição de tamanho dos poros acessado por porosimetria por intrusão de mercúrio para os suportes de alumina sinterizados nas temperaturas de 1400 °C e 1500 °C.

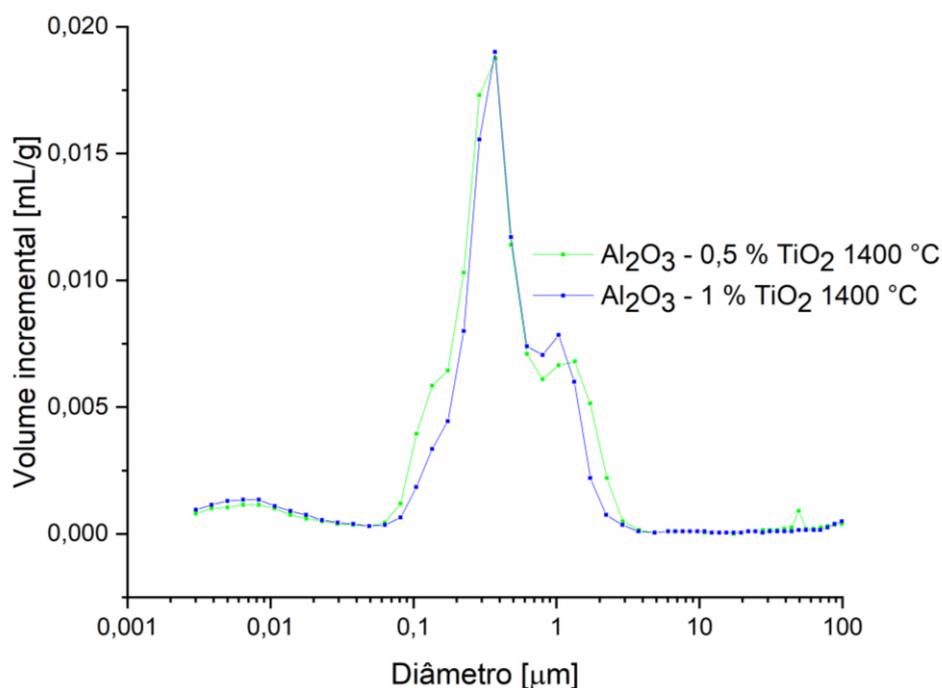


Figura 3.32 - Curva de distribuição de tamanho dos poros acessado por porosimetria por intrusão de mercúrio para os suportes de alumina dopados com 0,5 % e 1 % de TiO₂ e sinterizados na temperatura de 1400 °C.

Tabela 3.4 – Volume, diâmetro e percentual de poros dos suportes cerâmicos planos analisados por porosimetria por intrusão de mercúrio.

Composição do suporte	Temperatura de sinterização	Porosidade aberta	Volume de poros	Diâmetro médio dos poros
Al₂O₃	1400 °C	41,1 %	0,17 mL/g	0,071 µm
Al₂O₃	1500 °C	39,6 %	0,16 mL/g	0,071 µm
Al₂O₃ + 0,5% TiO₂	1400 °C	34,1 %	0,13 mL/g	0,090 µm
Al₂O₃ + 1% TiO₂	1400 °C	32,5 %	0,12 mL/g	0,085 µm

Através do gráfico de volume cumulativo exibido na Figura 3.33 é possível observar que as distribuições dos poros dos suportes cerâmicos apresentam um comportamento similar, independente da composição química ou temperatura de sinterização. O aumento da temperatura de sinterização de 1400 °C para 1500 °C levou a uma redução no percentual de poros abertos, o que resultou na diminuição do volume de poros. A adição de TiO₂ na matriz de Al₂O₃ reduziu o volume dos poros para as amostras avaliadas, entretanto, provocou um aumento na dimensão do diâmetro médio dos poros em comparação com as demais amostras produzidas com alumina pura.

Fazendo-se uma análise do gráfico de volume cumulativo (Figura 3.33) juntamente à Tabela 3.5, é possível observar ainda que, para todas as amostras analisadas a maior parte dos poros está localizada na faixa de diâmetros entre 0,05 µm e 3,0 µm. Os poros nessa faixa representam mais de 80 % do volume de poros em relação ao volume total de poros das amostras. As amostras analisadas apresentaram faixa de tamanho dos poros característica de membranas de ultrafiltração e microfiltração (Tabela 1.2) podendo ser aplicadas, na configuração atual, para separação de componentes no estado líquido. Para que ocorra a separação gasosa é necessária a deposição de sucessivas camadas de revestimentos sobre o suporte para redução gradual do diâmetro médio dos poros.

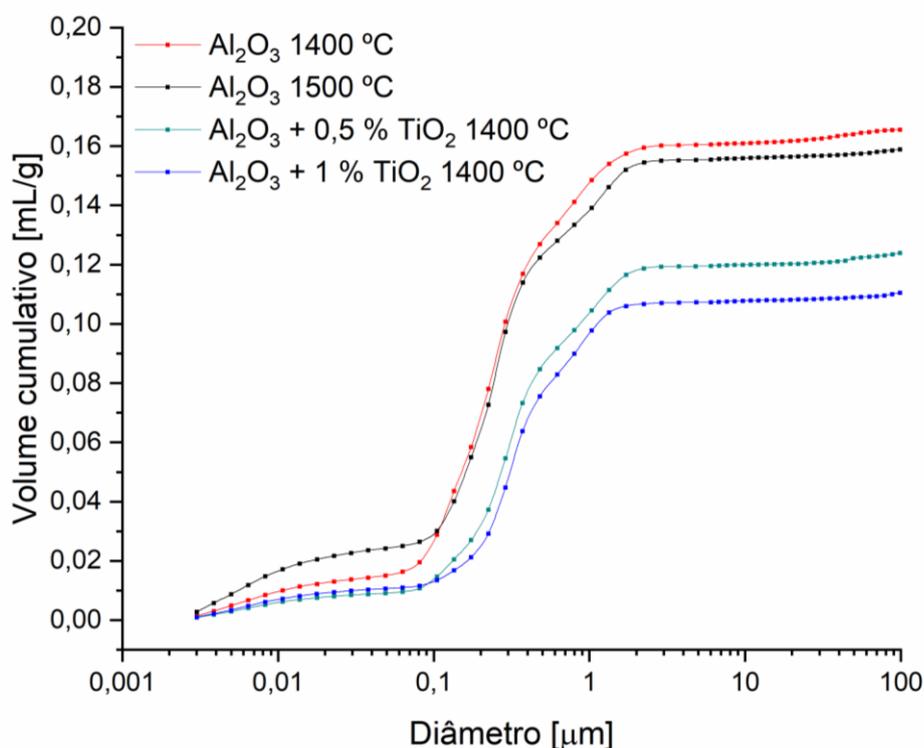


Figura 3.33 - Curvas com volume cumulativo de poros acessado por porosimetria por intrusão de mercúrio dos suportes planos de alumina pura sinterizados em 1.400 °C e 1.500 °C e suportes planos de alumina dopados com 0,5 % e 1 % de TiO₂ e sinterizados em 1.400 °C.

Tabela 3.5 – Volume dos poros dos suportes cerâmicos planos analisados por porosimetria por intrusão de mercúrio.

Composição química do suporte	Temperatura de sinterização	Volume de poros		Percentual de poros entre 0,05 e 3,0 μm
		0,05-3,0 μm	0,003-100 μm	
Al ₂ O ₃	1400 °C	0,14 mL/g	0,17 mL/g	82 %
Al ₂ O ₃	1500 °C	0,13 mL/g	0,16 mL/g	81 %
Al ₂ O ₃ + 0,5% TiO ₂	1400 °C	0,11 mL/g	0,13 mL/g	85 %
Al ₂ O ₃ + 1% TiO ₂	1400 °C	0,10 mL/g	0,12 mL/g	83 %

É possível observar nas curvas de distribuição de poros para as amostras compostas por Al₂O₃ sinterizadas nas temperaturas de 1400 °C e 1500 °C (Figura 3.31) e Al₂O₃ dopado com 0,5 % e 1 % de TiO₂ (Figura 3.32) uma distribuição de tamanho de poros centralizados em dois picos, conforme demonstrado na Tabela 3.6. Esse comportamento pode ser associado à

característica de bimodalidade da distribuição granulométrica do pó de alumina de partida, que deu origem a poros centralizados em dois tamanhos diferentes.

Tabela 3.6 –Diâmetros dos poros dos suportes analisados por porosimetria por intrusão de mercúrio.

Composição química do suporte	Temperatura de sinterização	Diâmetro dos poros		
		Médio	Pico 1	Pico 2
Al ₂ O ₃	1400 °C	0,071 µm	0,3 µm	1,0 µm
Al ₂ O ₃	1500 °C	0,071 µm	0,3 µm	1,3 µm
Al ₂ O ₃ + 0,5% TiO ₂	1400 °C	0,090 µm	0,4 µm	1,4 µm
Al ₂ O ₃ + 1% TiO ₂	1400 °C	0,085 µm	0,4 µm	1,0 µm

Os percentuais de porosidade aberta dos suportes acessados através do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) (Tabela 3.4) apresentaram a mesma tendência de comportamento dos reportados pelo método de Arquimedes (Tabela 3.3). Ou seja, houve uma redução da quantidade de poros abertos para as condições em que houve um aumento da temperatura de sinterização de 1400 °C para 1500 °C para os suportes de Al₂O₃ pura e, também, para a ocorrência de acréscimo na adição de TiO₂ na matriz de alumina de 0,5 % para 1%, mantendo fixa a temperatura máxima de sinterização de 1400 °C. Entretanto, é possível observar que ao comparar os valores individuais para a mesma composição química e temperatura de sinterização, os dados reportados pela técnica de PIM são significativamente maiores que os da técnica de Arquimedes. Apesar das duas técnicas serem do tipo gravimétrica, uma possível explicação para a variação dos dados se sustenta na característica de operação do PIM, que ocorre através da aplicação de pressão no mercúrio para promover a penetração do líquido nos poros da cerâmica, podendo levar a uma maior apuração na quantificação dos poros dos materiais, diferentemente do método de Arquimedes que procede através da penetração de água sem utilização de pressão. Portanto, o método de Arquimedes é adequado para realizar uma estimativa do comportamento de porosidade para materiais cerâmicos (CAMPOS *et al.*, 2017).

Vale ressaltar que, de acordo com a classificação do tamanho de poros proposta pela IUPAC (Tabela 1.2), todos os suportes podem ser caracterizados como macroporosos por possuírem poros de diâmetros maiores que 50 nm.

3.3.2.7 Relação entre a microestrutura e a porosidade

Uma determinação direta de conectividade ou a extensão em que a rede de poros está conectada é o uso da medida do genus G_v , definida por DeHoff e Rhines (1968) como o número de curvas fechadas que podem ser feitas sobre uma superfície sem provocar interseções ou gerar partes desconectadas e que pode ser descrito na forma representada pela Equação 3.11 (VASCONCELOS, 1997):

$$G_v = \frac{S_v^3}{16\pi V_v(1-V_v)}, \quad (3.11)$$

onde S_v é a área superficial por unidade de volume (superfície específica, cm^{-1}) e V_v é a fração volumétrica de poros. Com base nos dados de S_v e V_v obtidos pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, foi possível realizar uma estimativa dos valores de genus e os dados estão dispostos na Figura 3.34. É possível observar para os suportes compostos por alumina pura, que o aumento da temperatura de sinterização de 1400 °C para 1500 °C não provocou alterações significativas na conectividade dos poros. A adição de 0,5 % de TiO_2 na matriz de alumina levou ao menor valor de genus em comparação às demais amostras analisadas. No entanto, o aumento do acréscimo de TiO_2 de 0,5 % para 1 % levou a um aumento do genus, apesar da redução do diâmetro médio e volume dos poros (Tabela 3.4), o que pode ser atribuído a formação de uma estrutura de poros mais bem conectada, conforme também observado nos estudos de QUEIROGA *et al.*, 2017.

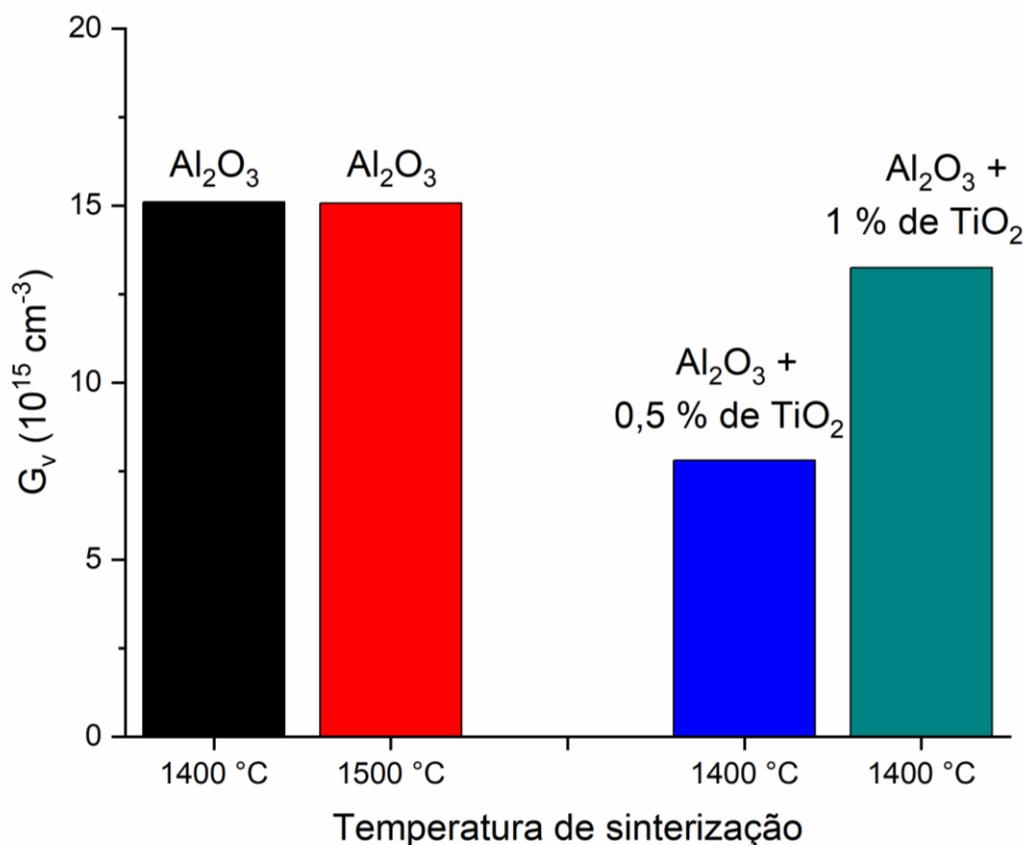


Figura 3.34 - Genus por unidade de volume (G_v) para os suportes planos com diferentes composições sinterizados em 1400 °C e 1500 °C durante 1 hora.

O coeficiente de permeabilidade K_p é geralmente utilizado para representar a componente intrínseca da permeabilidade pode ser avaliado pela Equação 3.12 (VASCONCELOS, 1997):

$$K_p = \frac{V_v D^2}{4C}, \quad (3.12)$$

onde V_v representa a fração volumétrica de poros (%), D o diâmetro médio de poros (μm) e C é uma constante. De acordo com Reed (1998), C pode ser considerado igual a 8 assumindo que os materiais contenham poros cilíndricos.

O genus pode ser introduzido na Equação 3.13, dando origem ao fator geométrico de permeabilidade P_g representado na Equação 3.13 (VASCONCELOS, 1997):

$$P_g = \frac{V_v D^2 G_v}{4c}. \quad (3.13)$$

O fator geométrico de permeabilidade descreve a influência da geometria dos poros no coeficiente de permeabilidade. Os resultados obtidos nos cálculos de genus, coeficiente de permeabilidade e fator geométrico de permeabilidade utilizando os dados obtidos no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio estão apresentados na Tabela 3.7. É possível observar que as amostras de suporte de alumina pura sinterizadas nas temperaturas de 1400 °C e 1500 °C apresentaram diâmetro médio dos poros similares (71 nm) e previsão teórica de conectividade e permeabilidade bastante próximos. O substrato de Al₂O₃ dopado com 0,5 % de TiO₂, apesar de ter sofrido uma redução do volume de poros (Tabela 3.4) em comparação com as amostras de alumina pura, exibiu o maior coeficiente de permeabilidade, o que pode ser atribuído ao valor superior de diâmetro médio de poro, de aproximadamente 90 nm, em relação às demais amostras analisadas.

Um acréscimo na quantidade de titânia adicionada de 0,5 % para 1 % de TiO₂, mantendo a temperatura de sinterização de 1400 °C, reduziu o tamanho médio dos poros para 85 nm, no entanto aumentou o valor de genus e levou ao melhor resultado do fator geométrico de permeabilidade. Os resultados sugerem a formação de uma rede de poros melhor conectada.

Tabela 3.7 – Dados obtidos de genus, coeficiente de permeabilidade e fator geométrico de permeabilidade para as amostras de suporte ensaiadas no teste de PIM.

Composição química do suporte	Temperatura sinterização	Diâmetro médio dos poros	Genus G [10 ⁹ m ⁻³]	Coeficiente de permeabilidade Kp [10 ⁻¹⁷ m ²]	Fator geométrico de permeabilidade Pg [10 ⁻⁷ m ⁻¹]
Al ₂ O ₃	1400 °C	70,7 nm	15,09	6,42	9,69
Al ₂ O ₃	1500 °C	70,7 nm	15,07	6,18	9,31
Al ₂ O ₃ + 0,5% TiO ₂	1400 °C	89,8 nm	7,81	8,60	6,72
Al ₂ O ₃ + 1% TiO ₂	1400 °C	85,2 nm	13,25	7,39	9,79

3.3.2.7 Análise de permeabilidade gasosa

Foram selecionados para o teste de permeabilidade gasosa os suportes planos avaliados na técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, sendo, portanto, os discos compostos por Al₂O₃ pura sinterizado nas temperaturas de 1400 °C e 1500 °C e, também, os discos de alumina que sofreram adição de 0,5 % e 1 % de TiO₂, ambos sinterizados em 1400 °C.

Os experimentos de permeação de gás nos suportes planos geraram curvas de permeabilidade em função da pressão de alimentação para os gases nitrogênio (N₂) e dióxido de carbono (CO₂), conforme exposto nas Figuras 3.35 e 3.36, respectivamente. São apresentados os dados referentes aos suportes produzidos a partir de alumina pura e sinterizados nas temperaturas de 1400 °C e 1500 °C e os suportes dopados com 0,5 % e 1 % de dióxido de titânio, ambos tratados termicamente a 1400 °C. Todos os testes foram conduzidos em temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C.

Os valores de permeabilidade variaram de $1,1 \times 10^{-8}$ mol.m/m².s.Pa a $2,6 \times 10^{-8}$ mol.m/m².s.Pa para o gás N₂ e CO₂, sendo esses valores muito próximos aos reportados por Isobe *et al.*, 2013 para suportes tubulares de alumina obtidos por *slip-casting*. Os valores de fluxo gasoso de N₂ e CO₂ para todos os suportes cerâmicos (Figura 3.35 e Figura 3.36) comprova que a rede de poros existente apresenta um caminho acessível para permeação de gases, validando o objetivo desse estudo que consiste na obtenção de substratos porosos aptos para aplicação de membranas para separação gasosa.

É possível verificar que as curvas produzidas para permeabilidade do N₂ e CO₂ mostram um aumento da permeação gasosa em função do aumento da pressão de alimentação para todas as amostras de suporte analisadas, sugerindo a existência de fluxo viscoso como mecanismo de transporte dos gases através do suporte. Embora esse mecanismo não contribua para a seletividade da membrana, ele possui grande influência na permeabilidade (LI e LIANG *et al.*, 2012; PURKAIT & SINGH, 2018; ISMAIL *et al.*, 2018).

A amostra de suporte composto por alumina pura e sinterizada em 1400 °C mostrou os maiores valores de permeabilidade e esse comportamento pode ser atribuído a sua característica de elevado percentual de porosidade aberta (41,1 %), de acordo com os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio, em comparação às demais amostras, favorecendo a permeação dos gases. Um aumento na temperatura de sinterização de 1400 °C para 1500 °C para o disco de Al₂O₃ pura levou a uma redução no percentual de poros de poros abertos (39,6 %), refletindo em uma queda na permeabilidade gasosa, conforme pode ser observado na Figura 3.35 e Figura 3.36.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3.35 e Figura 3.36, o substrato de alumina dopado com 0,5 % de TiO₂ e sinterizado a 1400 °C apesar de ter apresentado uma redução no percentual de poros abertos (34,1 %) (Tabela 3.4), mostrou resultados de permeabilidade superiores aos obtidos pelas amostras de alumina pura (1500 °C) e alumina dopada com 1 % de titânia (1400 °C). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato desse suporte ter apresentado o maior tamanho de poro (90 nm) em relação às demais amostras

analisadas, levando a um favorecimento do transporte de massa dos gases do lado da alimentação para o permeado.

Similarmente ao suporte de alumina pura (1500 °C), o dopado com 1 % de TiO₂ (1400 °C) também mostrou valores inferiores de permeabilidade, o que pode ser atribuído ao fenômeno do fechamento de poros abertos que é favorecido com o aumento da temperatura de sinterização e ao aumento da difusão do íon alumínio na presença do íon titânio durante o tratamento térmico.

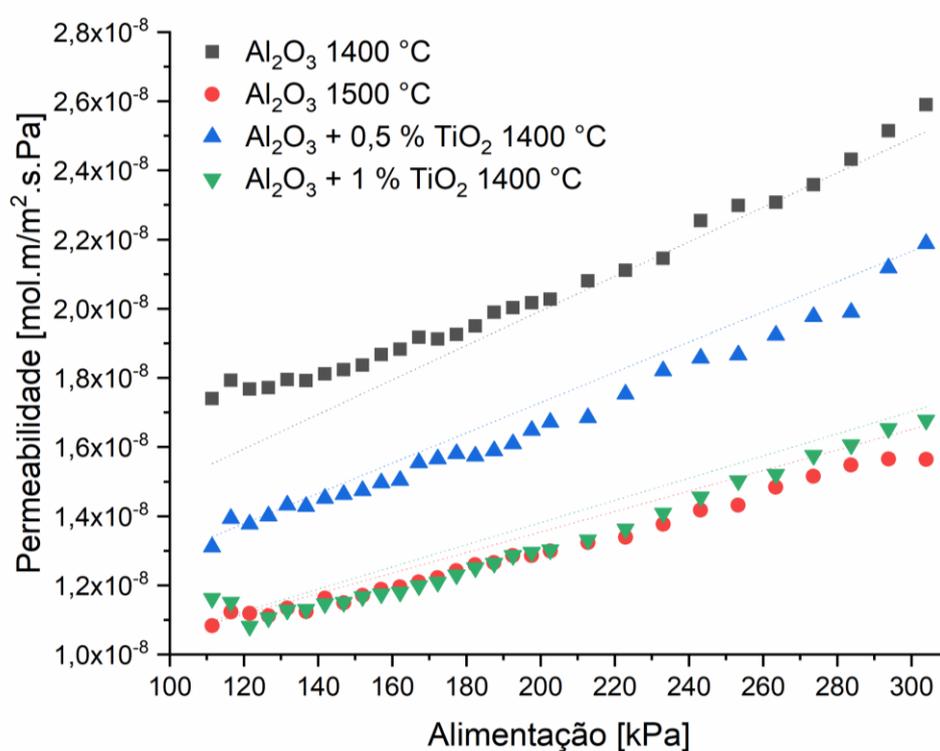


Figura 3.35 - Permeabilidade do gás nitrogênio em função da pressão de alimentação.

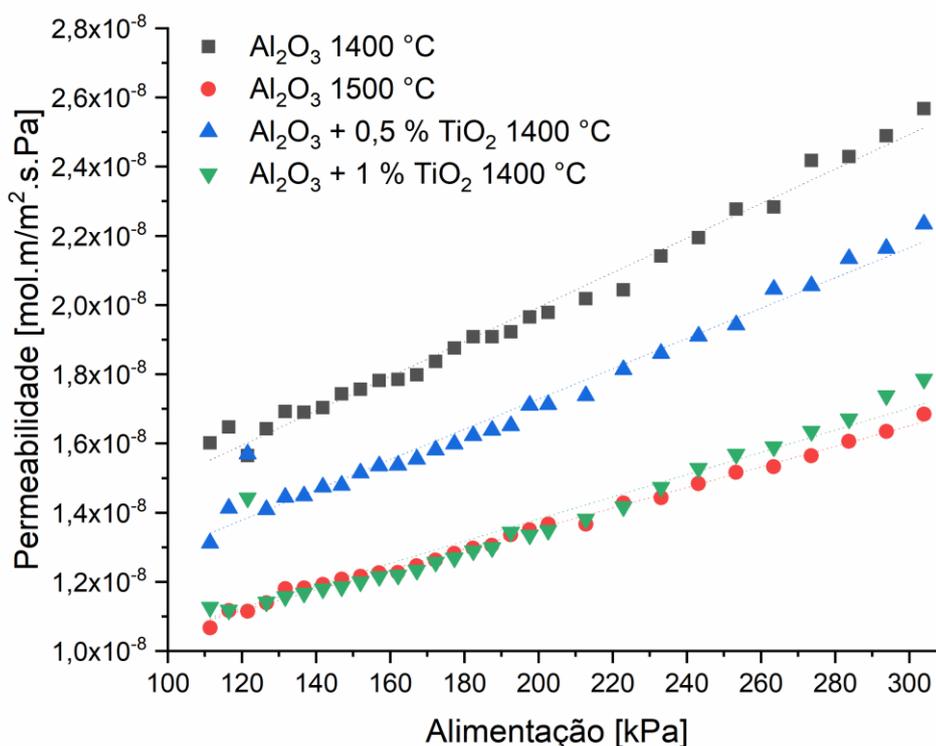


Figura 3.36 - Permeabilidade do gás dióxido de carbono em função da pressão de alimentação.

Para investigação da capacidade de seleção, foram obtidos dados de permeseletividade dos suportes através da razão da permeabilidade do CO₂ (P_{CO_2}) e do N₂ (P_{N_2}) de acordo com a Equação 1.7 e os resultados estão dispostos na Figura 3.37.

Observa-se que o fator de separação CO₂/N₂ para as amostras dos suportes considerados apresentou valores próximos a 1,0 e mantiveram-se aproximadamente constantes com o aumento de pressão indicando que as amostras são não seletivas para o par de gases CO₂/N₂. Esse comportamento é atribuído ao fato de que, em geral, o processo de separação em materiais cerâmicos ocorre de forma semelhante a uma peneira molecular (difusão em microporos), onde as moléculas menores do que o tamanho dos poros do material passam como permeados enquanto as moléculas maiores são retidas (ISMAIL *et al.*, 2018; SADRZADEH *et al.*, 2019; BASILE *et al.*, 2015). Uma vez que o tamanho médio dos poros dos suportes cerâmicos (70-90 nm) é significativamente grande em relação ao tamanho médio das moléculas de gás nitrogênio (0,364 nm) e gás dióxido de carbono (0,330 nm), era de se esperar a livre passagem desses gases pelas amostras, não havendo, portanto, a separação das moléculas por critério de tamanho conforme verificado pelos resultados. Para que ocorra a separação gasosa é necessária a

deposição de sucessivas camadas de revestimentos cerâmicos sobre o suporte para redução gradual do diâmetro médio dos poros até que seja alcançado um diâmetro médio de poros suficiente para a separação CO_2/N_2 (HUBADILLA *et al.*, 2016; ISOBE *et al.*, 2013).

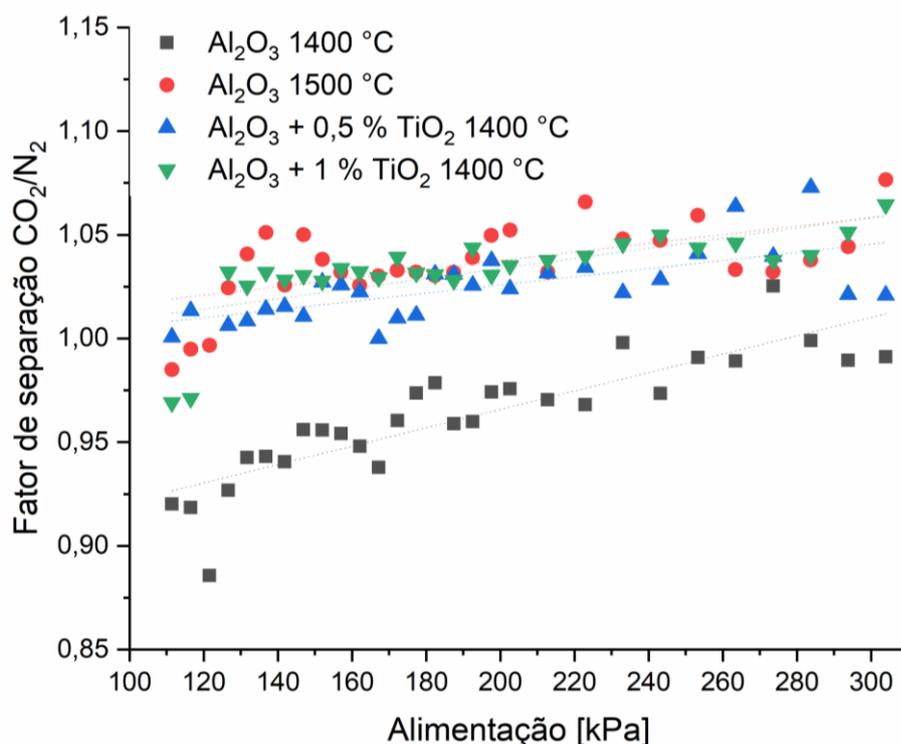


Figura 3.37 - Fator de separação baseado na razão da permeabilidade do CO_2 sobre o N_2 .

Através dos dados obtidos de permeabilidade do gás nitrogênio foi possível a avaliação do comportamento de queda de pressão em função da velocidade superficial para os suportes compostos por alumina pura e sinterizada a 1400 °C e 1500 °C e alumina dopada com 0,5 % e 1 % de TiO_2 tratados termicamente a 1400 °C. Os dados foram calculados através da Equação 1.12 e apresentaram coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,999, indicando que os dados coletados são explicados pelo modelo proposto por Forchheimer, conforme dispostos na Figura 3.38.

Em todos os suportes avaliados é possível observar que à medida que a velocidade superficial do gás é aumentada, proporcionalmente ocorre um acréscimo na perda de carga do elemento filtrante. Uma análise paralela aos dados das amostras para os testes de permeabilidade permite constatar que maiores quedas de pressão estão associadas às amostras

com menor capacidade de permeação, sugerindo uma menor disponibilidade de caminho livre para transporte das moléculas gasosas, conforme reportado por Souza *et al.*, 2018.

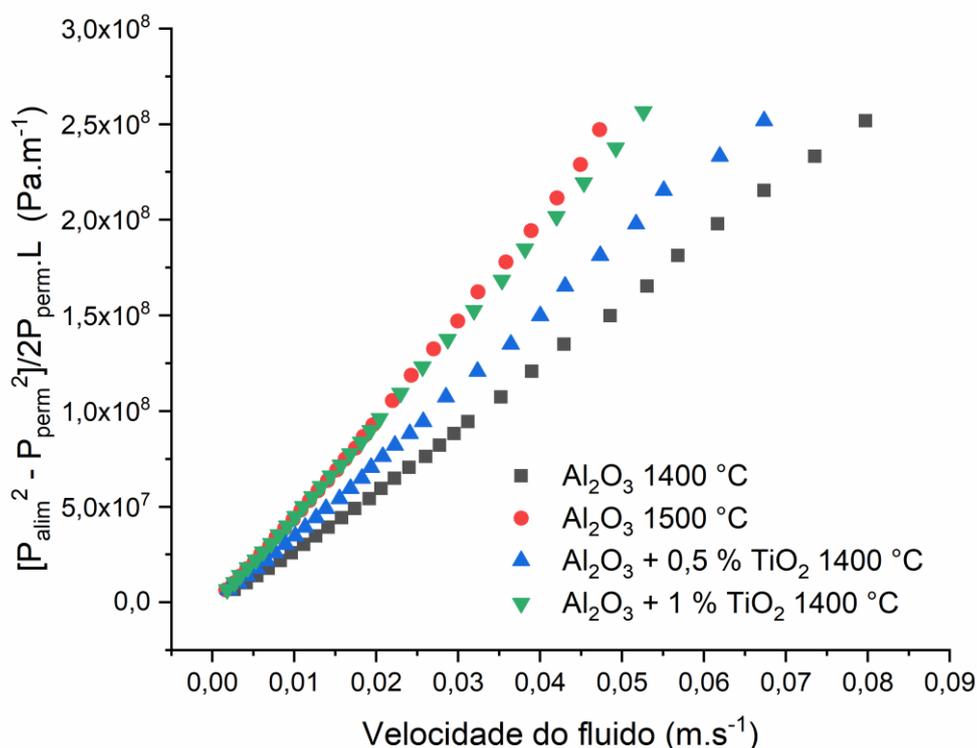


Figura 3.38 - Curvas de Forchheimer baseadas na permeabilidade de N₂ para suportes cerâmicos planos.

As curvas obtidas através da Equação de Forchheimer (Figura 3.38) permitem o cálculo dos coeficientes de permeabilidade Darciano (k_1) e não-Darciano (k_2) e os resultados estão apresentados na Figura 3.39a e Figura 3.39b, respectivamente. A constante k_1 corresponde a perda de energia do fluido por efeitos viscosos e os valores calculados variaram de $3,6 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ a $5,7 \times 10^{-15} \text{ m}^2$. A constante k_2 , que representa a contribuição do meio poroso para a ocorrência de efeitos inerciais/cinéticos sobre a queda de pressão se manteve na faixa de $8,1 \times 10^{-11} \text{ m}$ a $3 \times 10^{-8} \text{ m}$. Correlacionando os dados obtidos para o coeficiente Darciano aos de permeabilidade gasosa, verifica-se que a constante k_1 apresentou redução para as amostras com menor permeabilidade. Por outro lado, o comportamento de k_2 não mostrou a mesma tendência.

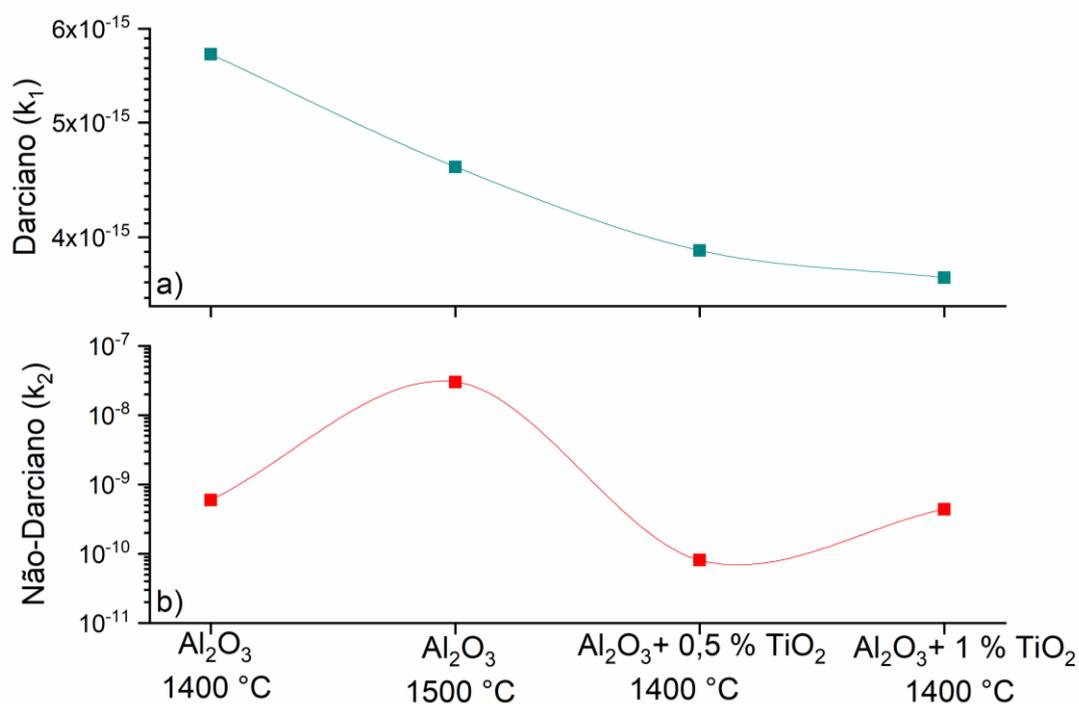


Figura 3.39 - Constante de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2).

Para investigação das contribuições viscosas e inerciais no comportamento de perda de carga dos suportes foi avaliado o número de Forchheimer (F_o) de acordo com a Equação 1.16. Os números de Forchheimer calculados mostraram valores $\ll 1$, levando a conclusão de que os efeitos de fluxo inerciais não são predominantes para as amostras avaliadas e podem ser desprezados. O valor máximo percentual calculado para as contribuições viscosas baseados na Equação 1.20 e de mínimo percentual para os efeitos inerciais (Equação 1.21) está apresentado na Tabela 3.8. Conforme esperado, o fluxo viscoso é o principal contribuinte para o fluxo de gás, comprovado pelos percentuais acima de 87 %. De acordo com Burgraft e Cot, 1996 o fluxo viscoso é o mecanismo de transporte de massa dominante em materiais com poros maiores que 20 nm.

Tabela 3.8 - Contribuições viscosas e inerciais para o fluxo dos fluidos nos suportes cerâmicos.

Composição química:	Al_2O_3	Al_2O_3	$Al_2O_3 + 0,5 \% TiO_2$	$Al_2O_3 + 1 \% TiO_2$
Tsinterização:	1400 °C	1500 °C	1400 °C	1400 °C
Efeitos viscosos:	< 95 %	< 87 %	< 99 %	< 97 %
Efeitos inerciais:	> 4 %	> 12 %	> 0,01 %	> 2 %

O coeficiente de permeabilidade Darciano pode também ser associado ainda a relação de Carman-Kozeny, dada pela Equação 3.14 (CARMAN,1956):

$$k_1 = \frac{pd^2}{16f_{CK}\tau^2}, \quad (3.14)$$

onde p representa a porosidade aberta que contribui positivamente para a permeabilidade, d é o diâmetro médio do poro, f_{CK} é coeficiente de Carman-Kozeny e τ é a tortuosidade do canal de poros, definido pela taxa entre o trajeto médio percorrido pelo fluido passando pelo meio poroso e a espessura do meio poroso na direção macroscópica na direção do fluxo. É possível observar que a permeabilidade Darciana é diretamente proporcional a porosidade e ao quadrado do diâmetro do poro e inversamente proporcional ao quadrado da tortuosidade. Essa porosidade é contribuída pelos poros abertos interconectados indo de um lado ao outro da amostra porosa, logo, uma redução na porosidade aberta e tamanho do poro e aumento da tortuosidade reduz a permeabilidade Darciana. Com o aumento da temperatura de sinterização no caso das amostras de alumina pura e o aumento da dopagem de TiO_2 , a quantidade de poros fechados é aumentada e mais caminhos tortuosos são gerados. Portanto, a interação inercial entre o gás e as paredes dos poros é diminuída com a redução da porosidade aberta e o tamanho do diâmetro do poro (DING *et al.*, 2007).

3.4 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram obtidos com sucesso suportes planos para membranas com geometria cilíndrica utilizando α - Al_2O_3 como material inorgânico principal e em algumas amostras foi utilizado o TiO_2 (rutilo) como agente de sinterização. Após a conformação por meio da técnica de processamento da prensagem uniaxial, os corpos verdes foram submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas que variaram entre 1300 °C e 1600 °C. Em geral as dimensões dos suportes cerâmicos sinterizados foram de aproximadamente 12 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. Os parâmetros de processamento como temperatura de patamar de sinterização e concentração dos agentes de sinterização demonstraram serem variáveis determinantes no controle das propriedades como porosidade, tamanho dos poros, contração linear, resistência mecânica e microestrutura.

A adição de TiO_2 viabilizou o transporte de massa durante a sinterização através da introdução de vacâncias, criadas pela dissolução do Al^{3+} no TiO_2 e do Ti^{4+} no Al_2O_3 em altas temperaturas. A adição de TiO_2 na matriz de Al_2O_3 foi responsável ainda pela formação da fase secundária Al_2TiO_5 .

O menor valor de TiO_2 adicionado (0,5 % em peso) provocou um acentuado aumento de resistência mecânica em comparação com as amostras de alumina pura e demonstrou ser o valor mais adequado para dopagem.

De forma geral, os mecanismos de reforço da estrutura cerâmica dos suportes para membranas podem ser resumidos a dois fatores. O primeiro é o aumento das tensões residuais geradas pela considerável diferença do coeficiente de expansão térmica entre o Al_2O_3 e o Al_2TiO_5 durante o tratamento térmico. E em segundo lugar, a redução da porosidade decorrente do tratamento térmico que está interligada a adição do agente de sinterização e ao aumento da temperatura de sinterização.

Os valores de fluxo gasoso de N_2 e CO_2 para todos os suportes cerâmicos comprovam que a rede de poros existente apresenta um caminho acessível para permeação de gases, validando o objetivo desse estudo que consiste na obtenção de substratos porosos aptos para aplicação de membranas em processos de separação.

A dimensão do diâmetro médio dos poros é maior que 50 nm, o que permite a sua classificação como macroporoso. Portanto, pode-se concluir que os suportes cerâmicos obtidos nesse trabalho são um meio promissor para ser utilizado em processos de ultrafiltração e microfiltração. E no futuro, através da deposição de camada adicionais para redução gradual do tamanho dos poros em processos de separação gasosa e nanofiltração. Para a aplicação em

processos de nanofiltração e separação gasosa é necessário a deposição de sucessivas camadas para alcançar uma redução gradual da dimensão do diâmetro dos poros.

3.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros:

- Investigar a dopagem de diferentes concentrações de TiO_2 na matriz de Al_2O_3 e consequentemente a sua influência nas propriedades de porosidade, resistência mecânica, microestrutura e permeabilidade.
- Explorar a utilização de diferentes rotas de sinterização, bem como outras temperaturas de tratamento térmico a fim de se avaliar as consequências no produto cerâmico final.
- Estudar o emprego dos suportes cerâmicos em outros processos de filtração como microfiltração e ultrafiltração e na separação de componentes na fase líquida.
- Investigar a síntese de camadas de recobrimento sobre os suportes cerâmicos e verificar o impacto nas características de permeabilidade.
- Avaliar a propriedade de permeabilidade dos suportes cerâmicos em temperaturas acima da ambiente e utilizando gases diferentes.

REFERÊNCIAS

- ABYZOV, A. M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part1. Properties of Al_2O_3 and Commercial Production of Dispersed Al_2O_3 . *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 60, n. 1, p. 24–32, 2019.
- ALIA, M. B., HAMDI, N., RODRIGUEZ, M. A.; SRASR, E. Macroporous ceramic supports from natural clays. Improvement by the use of activated clays. *Ceramics International*, vol. 43, i.1, p.1242-1248, 2017.
- A.S.T.M. B962-17, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, (2017).
- A.S.T.M. C20–00, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, (2015).
- ARENAS, I. B. *Reactive Sintering of Aluminum Titanate, Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*, InTech, 2012.
- BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N.K. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Woodhead Publishing, 2015.
- BORRELL, A., SALVADOR, M., ROCHA, V.G., FERNÁNDEZ, A., MOLINA, T., MORENO, Rodrigo. Enhanced properties of alumina-aluminium titanate composites obtained by spark plasma reaction-sintering of slip cast green bodies. *Composites Part B: Engineering*, vol. 47, p. 255–259, 2013.
- BURGGRAAF, A. J. & COT, L. *Fundamentals of Inorganic Membranes and Science and Technology*. The Netherlands: Elsevier Science, 1996. 689p.
- CALABRÒ, V., BASILE, A. Fundamental membrane processes, science and engineering. Livro: “*Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications*”. Woodhead Publishing, 2011, 848p.

CALLISTER JR, W. D. & RETHWISCH, David G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010, 1000p.

CAMPOS, J.V., LAVAGNINI, I.R., FERREIRA, J.A., MONTRAZI, E.T., BONAGAMBA, T.J., PALLONE, E.M.J.A. Análise comparativa entre diferentes ensaios porosimétricos em alumina macroporosa. *Matéria*, vol. 22, 2017.

CARMAN, P.C. *Flow of gases through porous media*. Butterworths: London, 1956. 187p.

CHANG, Q., WANG, Y., CERNEAUX, S., ZHOU, J., ZHANG, X., WANG, X., DONGC, Y. Preparation of microfiltration membrane supports using coarse alumina grains coated by nano TiO₂ as raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, p.4355–4361, 2014.

DAS, C., BOSE, S. *Advanced Ceramic Membranes and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2017. 269p.

DeHOFF, R. T., RHINES, F. N. *Quantitative Microscopy*. New York: McGraw-Hill, 1968.
DING, S.; ZENG, Yu-Ping; JIANG, D. Gas permeability behavior of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics. *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 7171–7175, 2007.

DULLIEN, F.A.L. *Porous Media: Fluid transport and pore structure*. Segunda edição. Academic Press. California. 1992. 574p.

FARAMAWY, S., ZAKI, T., SAKR, A. A.E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 34, p.34–54, 2016.

FU, C.T., LI, A.K. The toughening behaviour of Cr₃C₂ particulate - reinforced Al₂O₃ composites. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 4697-4704, 1996.

GERMAN, Randall M. Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 10, p.263–305, 2010.

GERMAN, R.M. Prediction of Sintered Density for Bimodal Powder Mixtures. *Metallurgical transactions A*, vol. 23A, p. 1455-1465, 1992.

JONSÉN, P., HÄGGBLAD, H.-Å., SOMMER K. Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder by diametral compression test. *Powder Technology*, vol.176, p. 148–155, 2007.

HABBERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piasek; NOBREGA, Ronaldo. *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2006. 181p.

HÁDKOVÁ, K., TEKÁČ, V., CIAHOTNÝ, K., BENO, Z., VRBOVÁ, V. Treatment of natural gas by adsorption of CO₂. *Acta Polytechnica*, vol. 55, n. 6, p. 379–383, 2015.

HAIDER, A. J., JAMEEL, Z. N., AL-HUSSAINI, I. H.M. Review on: Titanium Dioxide Applications, *Energy Procedia*, vol. 157, p. 17-29, 2019.

HAYASHI, M., OCHIAI, T., TAGO, S., TAWARAYAMA, H., HOSOYA, T., YAHAGI, T., FUJISHIMA, A. Influence of dissolved ions on the water purification performance of TiO₂-impregnated porous silica tubes. *Catalysts*, vol. 7, p.158-169, 2017.

HEIMANN, R. B. *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 553p.

HUBADILLAH, S. K.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A.F.; SALLEH, W. N. W.; BASRID, H.; YUNOS, M. Z.; GANI, P. Preparation and characterization of low cost porous ceramic membrane support from kaolin using phase inversion/sintering technique for gas separation: Effect of kaolin content and non-solvent coagulant bath. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 112, p. 24-35, 2016.

INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Issues concerning the evaluation of permeability in refractory concretes with Darcy and Forchheimer equations. *Cerâmica*, vol. 45, n.292-293, p.61-67, 1999.

INNOCENTINI, M. D. M.; TANABE, E. H.; AGUIAR, M. L.; COURY, J. R. Filtration of gases at high pressures: Permeation behavior of fiber-based media used for natural gas cleaning. *Chemical Engineering Science*, vol. 74, p.38–48, 2012.

ISMAIL, A.F.; MOHD, M.A.R.; OTHMAN, H.D.; MATSUURA, T. *Membrane Separation Principles and Applications: From Material Selection to Mechanisms and Industrial Uses*, Primeira edição, Elsevier, 2018.

ISOBE, T.; SHIMIZU, M.; MATSUSHITA, S.; NAKAJIMA, A. Preparation and gas permeability of the surface - modified porous Al₂O₃ ceramic filter for CO₂ gas separation. *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol.1, p. 65–70, 2013.

KHASKHOUSI, A., CALABRESE, L., BOUAZIZ, J., PROVERBIO, E., BOUAZIZ, J. Mixture design approach to optimize the performance of TiO₂ modified zirconia/alumina sintered ceramics. *Materials & Design*, vol. 137, p.1-8, 2018.

KATSNEL'SON, L. M. e KERBEL, B. M. Determination of the optimal uniaxial pressing pressure for ceramic powders. *Glass and Ceramics*, vol. 70, p. 8-13, 2014.

LAHIRI, S., SINHAMAHAPATRA, S., TRIPATHI, H. S., DANA, K. Rationalizing the role of magnesia and titania on sintering of α -alumina. *Ceramics International*, vol. 42, n. 14, p. 15405-15413, 2016.

LEVIN E.M., McMURDIE H.F. *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, OH: The American Ceramic Society; 1975. Supplement.

LI, K. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. London: John Wiley & Sons, 2007. 316p.

LI, X.; LIANG, B. Permeance of pure vapours in porous γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ ceramic membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 43, i.3, p. 339-346, 2012.

MACDONALD, I. F., KAUFMANN, P., DULLIE, F. A. L. Quantitative image analysis of finite porous media I. Development of genus and pore map software. *Journal of Microscopy*, vol. 144, p. 277-296, 1986.

MONASH, P., PUGAZHENTHI, G., SARAVANAN, P. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications. *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 29, n.5, p.357-383, 2013.

OBERACKER, R. Powder Compaction by Dry Pressing. p. 3-34. Em: RIEDEL, R., CHEN, W. *Ceramics Science and Technology: Synthesis and Processing*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 531p.

PALADINO, A. E. & KINGERY, W. D. Aluminum Ion Diffusion in Aluminum Oxide. *The Journal of Chemical Physics*, vol.37, n.5, p.957-962, 1962.

PAN, Y., LI H., LIU, Y., LIU, Y., HU, K., WANG, N., LU, Z., LIANG, J., HE, S. Effect of holding time during sintering on microstructure and properties of 3D printed alumina ceramics. *Frontiers in Materials*, vol. 7, n. 54, 2020.

PAPINI, C. J., YOSHITO, W. K., GOUVÊA, D., NETO, R. M. Leal. Particle Size Distribution Analysis of an Alumina Powder: Influence of Some Dispersants, pH and Supersonic Vibration. *Materials Science Forum*, vol.498-499, p.73–78, 2005.

PERRET, J., PRASHER, S. O., KANTZAS, A., LANGFORD, C. Three-Dimensional Quantification of Macropore Networks in Undisturbed Soil Cores. *Soil Science Society of America Journal*, v. 63, p.1530–1543, 1999.

PURKAIT, M.K.; SINGH, R. *Membrane Technology in Separation Science*, Primeira edição, CRC Press, United States, 2018.

QI, H., FAN, Y., XING, W., WINNUST, L. Effect of TiO₂ doping on the characteristics of macroporous Al₂O₃/TiO₂ membrane supports. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, p.1317–1325, 2010.

QUEIROGA, J.A., NUNES, E. H. M., SOUZA, D. F., VASCONCELOS, D.C.L., CIMINELLI, V.S.T., VASCONCELOS, W.L. Microstructural investigation and performance evaluation of slip-cast alumina supports. *Ceramics International*, v. 43, p. 3824-3830, 2017.

RAHIMI, N., PAX, R. A., GRAY, E. M. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 44, n.3, p. 86-105, 2016.

RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing*, 2^a Ed. Nova Iorque: CRC Press, 2017. 526 p.

RAHAMAN, M. N. *Sintering of Ceramics*. Boca Raton: CRC Press, 2007. 392p. REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. 2^a Ed. New York: J. Wiley & Sons, 1995. 688p.

REED, J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, New York: John Wiley, 1988.

RUFFORD, T. E., SMART, S., WATSON, G. C.Y., GRAHAM, B. F., BOXALL, J., COST, A J. C. D., MAY, E. F. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 94–95, p. 123–154, 2012.

ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIGDE, C.W., E.D. H., HAYNES, J.H.; PERNICONE, N. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, p. 1739–1758, 1994.

RYSHEWITCH, E. Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 36, p.65–68, 1953.

SADRZADEH, M.; MOHAMMADI, T. *Nanocomposite Membranes for Water and Gas Separation*, Primeira edição, Elsevier Inc., 2019.

SANTOS, P. S., SANTOS, H. Souza, TOLEDO, S.P. Standard transition aluminas, electron microscopy studies. *Materials Research*, vol.3, n.4, p. 104-114, 2000.

SILVA, A.M.A., NUNES, E.H.M., SOUZA, D.F., MARTENS, D.L., COSTA, J.C. D., HOUMARD, M., VASCONCELOS, W.L. Effect of titania addition on the properties of freeze-cast alumina samples. *Ceramic International*, vol.41, p.10467-10475, 2015.

SILVA, L.L.O., VASCONCELOS, D.C.L., NUNES, E.H.M., CALDEIRA, L., COSTA, V. C., MUSSE, A.P., HATIMONDI, S. A.; NASCIMENTO, J. F.; GRAVA, W.; VASCONCELOS, W. L. Processing, structural characterization and performance of alumina supports used in ceramic membranes. *Ceramics International*, vol. 38, n. 3, p. 1943–1949, 2012.

SITDIKOV, V. D., MURASHKIN, M. Y., VALIEV, R. Z. New x-ray technique to characterize nanoscale precipitates in aged aluminum alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 26, p. 4732–4737, 2017.

SKALA, R.D., LI, D., LOW, I.M. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, vol.29, p. 67-75, 2009.

SKLUZACEK, J. M., TEJEDOR, M. I., ANDERSON, M. A. Influence of membrane support structure on the efficiency of an iron-modified silica nanofiltration membrane. *Journal of Porous Materials*, vol. 15, n. 3, p. 303-309, 2008.

SANCIU, L. A., GROZA, J. R., JITIANU, A., ZAHARESCU, M. Structural Evolution During Reaction to Form Aluminum Titanate from Sol-Gel Precursors. *Materials and Manufacturing Processes*, vol.19, p.641-650, 2004.

SOUZA, D. F., NUNES, E.H.M., QUEIROGA, J. A., VASCONCELOS, W. L. Microstructural characterization and gas permeation performance of freeze-cast alumina supports. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, n. 11, p. 4020–4025, 2018.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, n. 9-10, 19p.,2015.

TSENG, H., Shih, K., SHIU, P., WEY, M. Influence of support structure on the permeation behavior of polyetherimide-derived carbon molecular sieve composite membrane. *Journal of Membrane Science*, vol. 405–406, p.250–260, 2012.

VASCONCELOS, Wander L. Descrição da permeabilidade em cerâmicas porosas. *Cerâmica*, vol. 43, n. 281-282, p. 120-123, 1997.

WAHSH, M.M.S.; KHATTAB, R.M.; ZAWRAH, M.F. Sintering and technological properties of alumina/zirconia/nano-TiO₂ ceramic composites. *Materials Research Bulletin*, vol. 48, p.1411-1414, 2013.

WANG, Y. H., ZHANG, Y., LIU, X. Q., MENG, G.Y. Microstructure control of ceramic membrane support from corundum-rutile powder mixture. *Powder technology*, vol. 168, p.125-133, 2006.

WU, Z. Inorganic Membranes for Gas Separations, 147–179. *Membrane Separation Principles and Applications*. Elsevier, 2019. 494p.

WU, Z., FAIZ, R., LI, T., KINGSBURY, B.F.K., LI, K. A controlled sintering process for more permeable ceramic hollow fibre membranes. *Journal of membrane science*, vol. 446, p. 286-2931, 2013.

YAMPOLSKII, Y. & FREEMAN, B. *Membrane Gas Separation*. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. 370p.

YEO, Z. Y., CHEW, T. L.; ZHU, P. W., MOHAMED, A. R., CHAI, S. P. Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review. *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, n. 3, p. 282–298, 2012.

YEO, Z. Y., CHEW, T. L., ZHU, P. W., MOHAMED, A. R., CHAI, S.-P. Synthesis and performance of microporous inorganic membranes for CO₂ separation: A review. *Journal of Porous Materials*, p. 1457–1475, n.6, v.20, 2013.

ZHANG, Y. et al. Current status and development of membranes for CO₂ / CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 12, p. 84–107, 2013.

ZHENG, J., HU, X., REN, Z., XUE, X., CHOU, K. Solid-state reaction studies in Al₂O₃–TiO₂ system by diffusion couple method. *ISIJ International*, vol.57, n.10, 2017.