



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ESTUDO SOBRE O TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE MEMBRANAS DE TiO_2 PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE PETRÓLEO

K.M.Souto, M. A. Vilar, H.L.Lira, A.C.F.M.Costa, L. Gama

Resumo

O processamento de pós de TiO_2 industrialmente é feito pelo método cerâmico de mistura de óxidos convencional, que apesar de ser um método econômico, não possibilita o controle da homogeneidade e pureza, principalmente por utilizar processos de mistura e moagem. Os materiais cerâmicos que são utilizados para a preparação das membranas são limitados. Na prática, existem quatro óxidos insolúveis, os quais são: sílica, alumina, titânio e zircônia. As membranas em geral são usadas nas mais diferentes atividades e o tratamento de água é uma das áreas mais importantes das aplicações das membranas. A técnica de separação por membranas vem progredindo consideravelmente nos últimos anos e tem competido com as técnicas clássicas de separação. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento das membranas cerâmicas de TiO_2 para tratamento de efluentes de petróleo. Por meio dos resultados obtidos, verificou-se que a variação do tempo de colagem (30 e 60 segundos) na deposição da camada de TiO_2 , não apresentou variação no tamanho dos grãos e dos poros da camada de TiO_2 depositada. Isto ocorreu devido ao fato da camada depositada não ter sido homogeneamente distribuída sobre os suportes.

Palavras-Chave : membranas, titânio, tratamento de efluentes

Abstract

The industrial process of TiO_2 powder is done by ceramic method that consists of a mixture of conventional oxide. This method is economic but is not possible to control the purity and homogeneity, mainly due to the mixture and grinding step. The ceramic materials used to prepare commercial membrane are limited to four oxides: silica, alumina, titania and zirconia. Membranes are used in several applications and water treatment is one of the most important separation techniques. This separation by membrane is increasing rapidly in the last years and is competing with classical separation techniques. The aim of this work is to prepare TiO_2 ceramic membranes to be used in the treatment of effluents from petroleum industry. The results showed that the change in the slip casting time (30 and 60 seconds) in the deposition of the TiO_2 layer do not change the grain size and the porous of the TiO_2 layer due to the fact of the deposited layer do not cover completely the support.

1. Introdução

O titânio é um metal bastante leve e muito duro. Foi descoberto em 1791 por W. Gregor em pesquisas com a areia magnética. Mais tarde M. H. Klaproth o encontrou no rutilo e em 1825 foi isolado por J. J. Berzelius (<http://www.joia-e-arte.com.br/titanio1.htm>). O titânio não é encontrado na forma elementar, mas sim ligado a outros metais e substâncias e nessa forma está amplamente distribuído na natureza. Este mineral se encontra na forma de óxido em três fases polimórficas distintas: rutilo, anatásio e bruquita, sendo as duas primeiras as mais importantes comercialmente. Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse.

A fase anatásio é formada em baixas temperaturas, em torno de 450 °C, já a fase rutilo é formada em altas temperaturas, maiores que 1000 °C, sendo esta a fase mais estável (LAPOLLI et al, 1997). As fases rutilo e anatásio são encontradas em depósitos espalhados por todo o mundo. Os maiores depósitos de rutilo conhecidos situam-se na Austrália (<http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e02200.html>).

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós cerâmicos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados. Essas características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses pós (VIEIRA, 2000). Os pós de titânio são geralmente produzidos pelo método cerâmico convencional, que envolve a mistura mecânica de pós precursores, seguidos de reações no estado sólido a altas temperaturas (>1200 °C) entre os óxidos ou carbonatos constituintes. Embora este seja o método mais usado industrialmente, devido ao baixo custo e à possibilidade de produção de pós em larga escala, ele possui algumas desvantagens inerentes como: baixo controle composicional e do tamanho das partículas, não homogeneidade química e contaminação durante o processo de moagem em moinhos de bolas. Entre os vários métodos de síntese, podemos citar: método de coprecipitação (KUMAR, 1996), o método sol-gel (MINAMI, 2001), freeze drying (MAIA, 2004) e método de reação por combustão (ROSARIO e PEREIRA, 1996), entre outros. Como base neste aspecto, será abordada a seguir uma breve revisão da literatura de trabalhos que reportam o uso de alguns métodos de síntese química para a preparação de pós de TiO₂.

O método Pechini, também conhecido por método dos precursores poliméricos, tem se destacado por apresentar inúmeras vantagens, entre as quais podemos citar: alta homogeneidade química, controle da morfologia do produto final, materiais com características bem definidas, pós nanométricos, além de ser um método de custo relativamente baixo e que não necessita de aparelhagem sofisticada (VIEIRA, 2000 e ZANETTI, 1997). O método Pechini baseia-se na formação de quelatos entre cátions metálicos, tais como nitratos, carbonatos, óxidos, etc, em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico. Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol (PECHINI, 1967). O aquecimento até temperaturas moderadas (100 °C), sob atmosfera de ar, causa a reação de esterificação, com a formação de moléculas de água. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa resina polimérica altamente viscosa, que pode ser usada para preparar filmes finos ou pós (LAETE et al, 1995). A estrutura da resina obtida ainda não é totalmente conhecida, mas sabe-se que é dependente do cátion envolvido (WEBER, 1999 e ZHOU et al, 1991)).

As membranas cerâmicas são filmes extremamente finos, ou seja, são películas muito finas contendo poros abertos de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto (COT et al, 1988). As membranas cerâmicas são geralmente constituídas de várias camadas sobre um suporte. São camadas finas contendo poros abertos. O tamanho dos poros varia com as camadas depositadas (BURGGRAAF e COT, 1996). Segundo Larbot et al. (1989), as membranas cerâmicas podem ser descritas como cerâmicas porosas assimétricas, formadas por um suporte macroporoso com sucessivas camadas finas.

As membranas cerâmicas podem ser usadas em temperaturas muito altas, acima de 500 °C (SANTOS, 1995) e apresentam propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas, além de ter uma longa vida útil e permitirem limpezas eficientes (BHAVE, 1991). As membranas cerâmicas foram inicialmente comercializadas em aplicações de microfiltração e nos últimos anos sua maior evolução foi na diminuição do diâmetro dos poros, atingindo membranas para ultrafiltração, com diâmetro de poros da ordem de 5 nm e mais recentemente emerge membranas para nanofiltração, com poros menores que 2 nm (HSIEH, 1991).

Os Processos de separação com membranas representam uma nova classe de operações de separação com aplicações em segmentos de interesse econômico e social dos mais variados, tais como: indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos, tratamento e purificação de águas e na área médica (HABERT et al, 1997). Os processos convencionais do tratamento de água usam, de uma maneira geral, a coagulação com sulfato de alumínio, seguidos por sedimentação, filtração e desinfecção com cloro. A combinação destes tratamentos tem por objetivo a remoção de organismos patogênicos (SCHNEIDER et al, 2001)) As membranas surgem como um processo alternativo para tratar a água, agindo como uma barreira seletiva que restringe a passagem de determinados componentes, entre eles, os microorganismos, íons, compostos orgânicos, etc.

Os processos com membranas são usados nas mais diferentes atividades e o tratamento de água é uma das áreas mais importantes das membranas. Isto inclui a água potável, água do mar, entre outros tipos de efluentes (RIBEIRO et al, 1999).

Sistemas de membranas para tratamento de efluentes podem ser utilizados de forma independente ou associados a um processo biológico aeróbio ou anaeróbio. Em efluentes considerados passíveis a biodegradação estão sendo estudados e aplicados tratamentos biológicos associados a membranas de microfiltração ou ultrafiltração (RIBEIRO et al, 1999).

Este trabalho tem como objetivo o estudo do tempo de deposição de membranas de TiO₂ sobre um suporte poroso cerâmico.

Materiais e Métodos

Na primeira etapa, que consiste na preparação do pó de TiO₂, utilizou-se os reagentes mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais utilizados na síntese de pós de TiO₂.

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Isopropóxido de titânio IV	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	97%	Aldrich
Ácido Cítrico Monohidratado	C ₆ H ₈ O ₇ . H ₂ O	99,5%	Nuclear
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	99,5%	Vetec

Na segunda etapa, que consiste na preparação da barbotina, utilizou-se os seguintes reagentes:

- o Pós de TiO₂ previamente obtidos pelo método Pechini;
- o Etileno Glicol - VETEC;
- o Hexametáfosfato de sódio - VETEC;
- o Bentonita chocolate - proveniente de Boa Vista - PB;
- o Água destilada.

Na confecção dos suportes porosos, terceira etapa, utilizou-se os seguintes materiais:

- o Alumina Calcinada - proveniente da ALCOA;
- o Bentonita chocolate – proveniente de Boa Vista - PB;
- o Amido - VETEC;
- o Óleo Diesel;
- o Água destilada.

A barbotina de titânio foi preparada utilizando 8% de sólidos (95% de pó de TiO₂ e 5% de bentonita), uma solução de 91,8% de etileno glicol como meio dispersante e 0,2% de hexametáfosfato de sódio. Misturou-se o pó de TiO₂ obtido anteriormente pelo método Pechini com a solução de etileno glicol. Posteriormente acrescentou-se o hexametáfosfato de sódio que funcionou como defloculante, fazendo com que as partículas de sólidos se mantivessem dispersas homogeneamente na mistura e, por fim, a bentonita, com a finalidade de baixar o ponto de fusão e melhorar a sinterabilidade da membrana. A mistura foi mantida em agitação por 1h em um agitador mecânico, Modelo MQAMA - 301 e no Ultrassom, Modelo USC 700, por 1 h estando pronta para deposição.

A fabricação dos suportes tubulares ocorreu em três etapas: preparação da massa, conformação por extrusão e tratamento térmico. Na Tabela 2 está apresentada a composição utilizada para preparação dos suportes tubulares.

Para preparação da massa, inicialmente o amido foi dissolvido em água. Em seguida a alumina foi misturada manualmente com a bentonita. Sequencialmente essas duas misturas foram homogeneizadas utilizando um misturador mecânico por 30 minutos. Após este processo, a massa foi misturada manualmente, acrescentando o óleo diesel e o restante da água (previamente calculada na composição), até obter uma massa plástica, a qual permaneceu em repouso por 48 horas, sendo então conformada por extrusão.

Tabela 2 – Composição dos suportes tubulares

COMPOSIÇÃO DOS SUPORTES TUBULARES	
	(% em massa)
Alumina	70,9%
Bentonita	7,1%
Amido	3,6%
Óleo Diesel	2,8%
Água	15,6%

As membranas foram obtidas através da deposição de uma camada de TiO₂ sobre a parte interna dos tubos, pelo método *dip coating*.

Inicialmente alguns suportes foram fervidos em água destilada e deixados imersos por 24 horas. Posteriormente, os suportes secos foram revestidos com a camada de titânio, variando-se o tempo de deposição da barbotina sobre o suporte. Os tempos de deposição foram 30 e 60 minutos. Após a etapa de deposição, a membrana foi seca lentamente a 100 °C, sinterizada a 1100 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min por 1 h e resfriada até 30 °C com uma taxa de resfriamento de 10 °C/min. As membranas resultantes foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura.

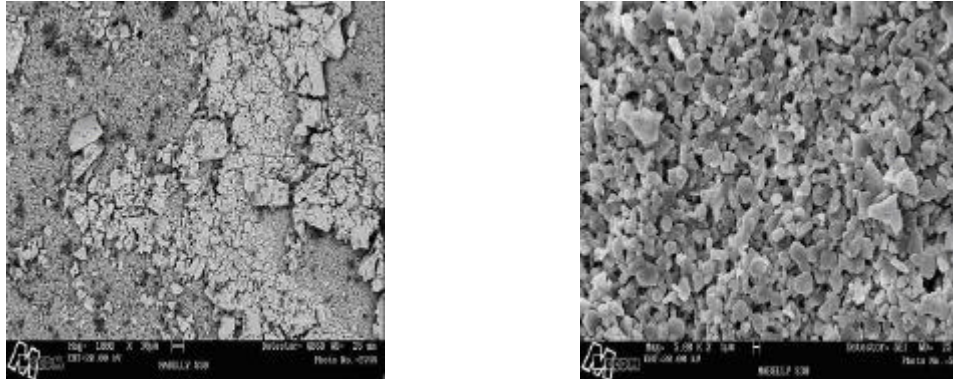
A microscopia eletrônica de varredura é utilizada, normalmente, como análise complementar de outras técnicas de caracterização. O resultado da técnica é obtido com registro fotográfico da imagem observada no MEV, podendo ser de uma superfície polida ou, simplesmente, de fratura.

A análise por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo DSM 940A.

Resultados e Discussões

Neste trabalho estão apresentadas as micrografias das membranas sinterizadas a 1100 °C por 1 h. A distribuição de tamanho de grãos e dos poros de todas as membranas foi determinada usando-se o programa MOCHA da Jandel.

A Figura 1 ilustra as micrografias das membranas de TiO₂, com visões frontais de aumentos diferentes, obtidas utilizando-se os suportes secos e com tempo de colagem de 30 segundos.



(a)

(b)

Figura 1. Micrografias da membrana de TiO₂, suporte seco, 30s.
(a) x 100K e (b) 500x

Na Figura 1a observa-se uma microestrutura bifásica constituída por uma camada escura e uma segunda camada formada por grãos mais claros.

A Figura 1a ilustra claramente a camada de TiO₂ (cinza claro) distribuída não homogeneamente sobre o suporte de Al₂O₃ (cinza escuro).

A Figura 1b é relativa a uma parte da membrana que contém o recobrimento com a camada de TiO₂. Na microanálise quantitativa feita por EDS, essa região está representada pelo número 1 na Figura 4.13a.

Pode-se observar na Figura 1b uma distribuição heterogênea de grãos bem definidos e aproximadamente esféricos. Observa-se também porosidade com tamanho médio de poros de 1µm.

A Figura 2 mostra os resultados da microanálise quantitativa feita por EDS. Tais resultados evidenciam que a parte mais clara da membrana é constituída de TiO₂ e a parte mais escura é referente ao suporte de alumina. Este resultado provou que a camada de TiO₂ depositada sobre o suporte de alumina, utilizando o tempo de colagem de 30 segundos não foi homogênea.

A figura 3 mostra a distribuição do tamanho de poros e de grãos calculados a partir da figura 3a. O gráfico da Figura 3a apresenta uma distribuição estreita do tamanho de poros, com maior concentração entre 1,0 e 1,5 µm e a Figura 3b apresenta uma distribuição relativamente estreita do tamanho de grãos, com maior número de grãos em torno de 2,2 µm.

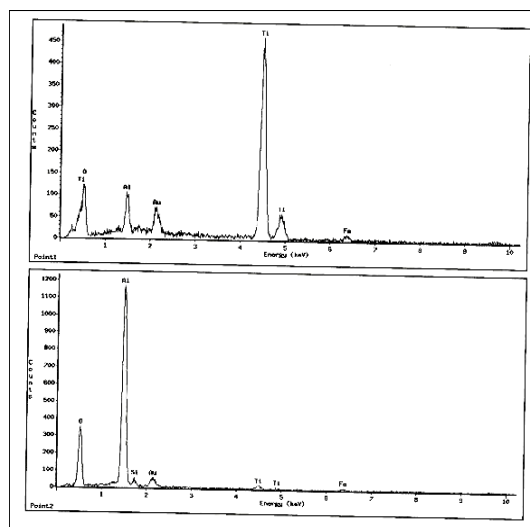


Figura 2. Espectro por dispersão de energia de raios-X (EDS) da membrana de TiO₂.

As micrografias da Figura 4 são referentes às membranas preparadas com suporte seco e com tempo de colagem de 60 segundos.

Pela Figura 4a pode-se observar que o aumento do tempo de colagem para 60 segundos ainda não foi suficiente para formar uma camada homogênea. Pode-se observar a camada de TiO_2 não uniforme sobre o suporte de alumina.

Por meio da Figura 4b, observa-se uma distribuição homogênea de grãos bem definidos que pode ser comprovado pela distribuição de tamanho de grãos ilustrado na Figura 4.17b. Neste gráfico pode-se observar uma distribuição de tamanho de grãos relativamente estreita, distribuídos entre 0,99 - 5,24 μm e com tamanho médio de 2,22 μm . Também pela Figura 4b, pode-se observar uma porosidade com tamanho médio de poros de 1,25 μm calculado pelo programa MOCHA da Jandell e ilustrado na Figura 5a.

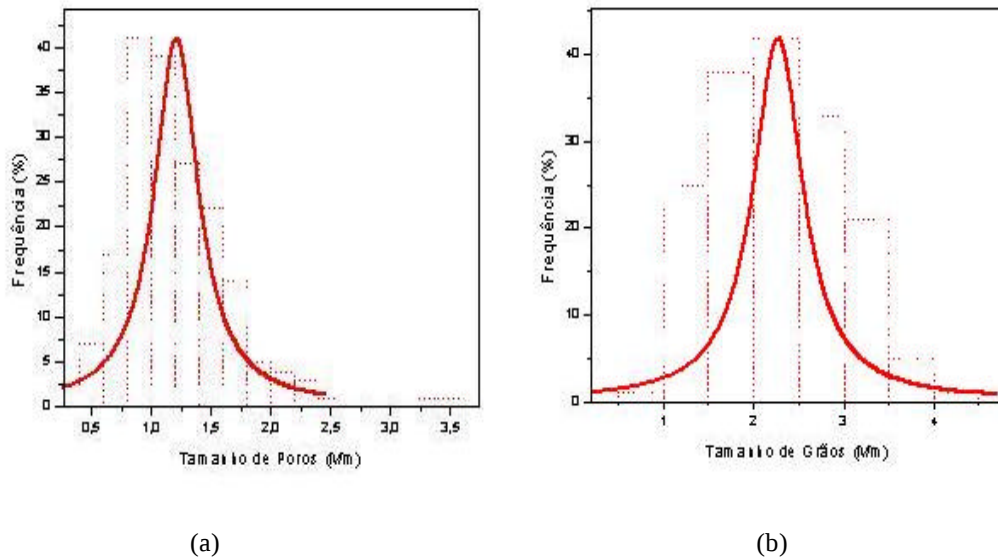


Figura 3. Membrana de TiO_2 , suporte seco, 30 segundos. (a) Distribuição de tamanho de poros, (b) Distribuição de tamanho de grãos.

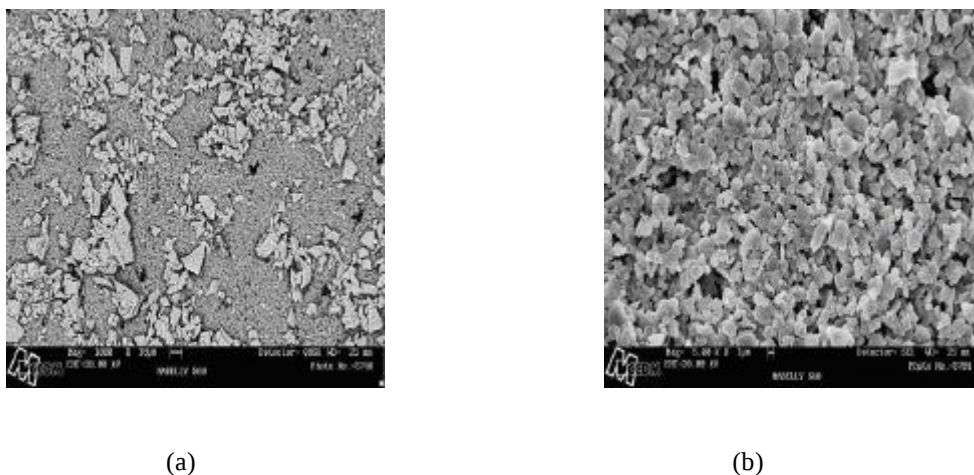


Figura 4. Micrografias da membrana de TiO_2 , suporte seco, 60 segundos. (a) x 1000K e (b) x 500K.

Diante dos resultados, pode-se concluir que, quanto aos diferentes tempos de colagem, não foi possível observar os efeitos deste na camada depositada, uma vez que não houve uma distribuição homogênea da camada de TiO_2 sobre os suportes de alumina.

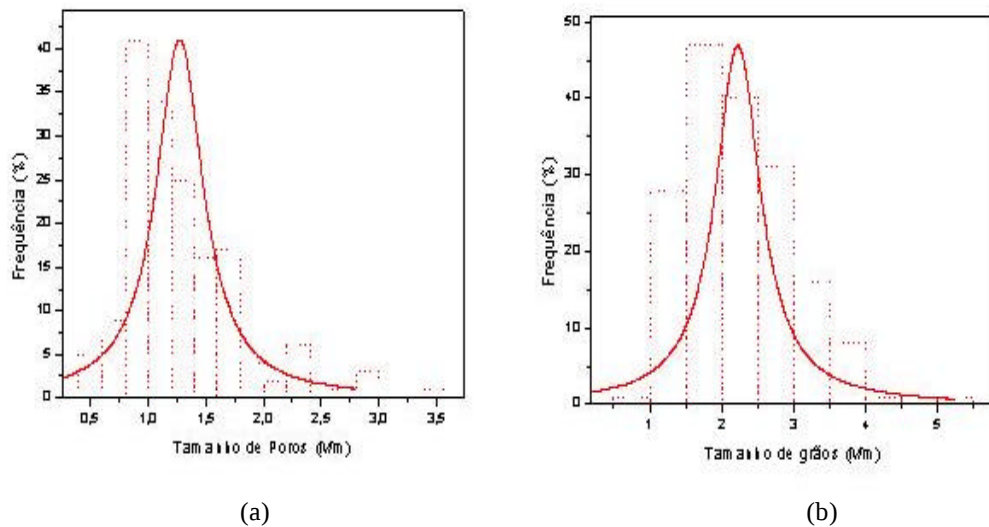


Figura 5. Membrana de TiO₂, suporte seco, 60 segundos (a) Distribuição de tamanho de poros e (b) Distribuição de tamanho de grãos.

CONCLUSÕES

Os estudos realizados no presente trabalho, relativos a obtenção de pós de TiO₂ pelo método Pechini e desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água levaram as seguintes conclusões:

- o As micrografias do pó de TiO₂ mostram partículas finas (< 20 nm), as quais tendem a se aglomerarem. O tamanho médio de aglomerados foi de 16,34 µm;
- o O tamanho médio de partícula calculado a partir da área superficial foi de 18,9 nm;
- o As características dos pós de TiO₂ indicam que este pode ser usado na obtenção de membranas de microfiltração e/ou ultrafiltração;
- o Os suportes tubulares de alumina (secos) apresentaram distribuição homogênea dos grãos e tamanho médio dos poros de 1,25 µm;
- o As diferentes condições dos suportes (seco), assim como o tempo de colagem (30 ou 60 segundos), não interferiu no tamanho do grão e dos poros da membrana e nem na sua eficiência;
- o Os resultados obtidos foram satisfatórios, podendo ser otimizados com o melhoramento das condições de obtenção das membranas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANIL KUMAR, P. S. **Low temperature synthesis of Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ powder and its characterization**. Materials Letters, v.27, p. 293-296, 1996.
- BHAVE, R.R. **Inorganic Membranes. Synthesis Characteristics and Applications**. New York, Van Nostrand Reinhold, 1991.
- BURGGRAAF, A. J. e COT, L. **Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology**. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996.
- COT, L. et al. **Inorganic Membranes: Preparation, Characterization, and Specific Applications**. Ind. Cer., v.8, no1, 1988. 16. COT, L. et al. Inorganic Membranes: Preparation, Characterization, and Specific Applications. Ind. Cer., v.8, no1, 1988.
- HSIEH, H. P. **"General Characteristics of Inorganic Membranes"**. In: Inorganic Membranes: Synthesis and Applications", R. R. Bhavé (eds.), Chapman & Hall, London (1991).
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Química, 1997.
- <http://www.joia-e-arte.com.br/titanio1.htm>, visitada em 15/01/2004.
- <http://www.if.ufrj.br/teaching/eleme/e02200.html>, visitada em 15/01/2004.
- LABORT, A.; JOLBE, A.; RANDON, J.; GUIZARD, G. and COT, L. **Preparation and Characterization of Inorganic Membranes**. In: First International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier - France, p.31-40, 1989.

- LAPOLLI et al. (1997). **Municipal wastewater tertiary treatment: an application of membrane technologies.** In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM EUROMEMBRANE ' 97. University of Twente, 1997. Book of Abstracts. Enschede, The Netherlands.p.142.
- LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E e VARELA, J. A. **“Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃. Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition”**. Ceram. Inter., 21: 143-152, 1995.
- MAIA, D. F. **Membranas Cerâmicas de Zircônia obtidas pelo Método Pechini para Separação de óleo/água.** 2004.
- MIMANI, T. **Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates**, Journal of Alloys and Compounds, p.123-128, v.315, India, 2001.
- PECHINI, N. **U.S. Patent** n. 3.330.697 – 1967.
- ROSARIO, A. V. e PEREIRA, E. C. Lithium isertion in TiO₂ doped Nb₂O₅ electrochimic thin films.1996
- RIBEIRO, R. M.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L. and DIAS FILHO, B. P. **Membranes Synthesis for Potable Water Production.1999**
- SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V. e PULCINELLI, S. H. **Efeito da Concentração da Suspensão Coloidal na Formação de Membranas Suportadas de SnO₂.** In: 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia – São Paulo, 10 a 13 de Junho de 1995.
- SCHNEIDER, R. P. e TSUTITA M. T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso.** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – Capítulo Nacional da AIDIS. 2001.
- VIEIRA, L. G. F. **Estudo e Caracterização da síntese do espinélio Zn₇Sb₂O₁₂ dopado com níquel pelo método WEBER, I. T. Síntese e Caracterização de Sensores para Álcoois, a Base de SnO₂.** Dissertação de Mestrado, UFSCar (1999).
- ZANETI, S. M. **Filmes Finos de SrTiO₃ obtidos através de precursores poliméricos.** Dissertação de Mestrado, UFSCar (1997).
- ZHOU, M; MENG, G.; PENG, D. and ZHAO, G. **Studies on the Sol-Gel Process for TiO₂ Membrane Formation.** Key Engineering Materials, v.61 e 62, p. 387-390, 1991.