

**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

---

## **SÍNTESE DE PÓS DE $ZrO_2$ ATRAVÉS DO MÉTODO DE REAÇÃO POR COMBUSTÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO, PARA PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA.**

<sup>1a</sup>A. C. L. A Paiva, <sup>1</sup>A. M. D. Leite, <sup>1</sup>L. Gama, <sup>1</sup>H. L. Lira, <sup>2</sup>R. H. G. A. Kiminami,  
<sup>1</sup>A. C. F. M. Costa

<sup>1</sup>UFCG/CCT/DEMa Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande - PB, Tel/fax:  
(83) 310 1178 <sup>1a</sup> Bolsista PRH-25/ANP.

<sup>2</sup>UFFSCar/DEMa

e-mail: [anacristina@dema.ufcg.edu.br](mailto:anacristina@dema.ufcg.edu.br)

**Resumo** – Este trabalho vem sendo desenvolvido com o intuito de estudar o método de reação por combustão na obtenção de pós de  $ZrO_2$  ideais para preparação de membranas para separação óleo/água. Para obtenção do pó de  $ZrO_2$ , várias composições foram realizadas e designadas por A1, A2, A3 e A4 calculadas de acordo com a química dos propelentes (composição estequiométrica), variando a temperatura da mufla de 650°C, 700°C, 800°C e 900°C respectivamente. Os pós obtidos para cada composição foram caracterizados através de DRX, BET, MEV, sedimentação e medida de viscosidade da barbotina do pó da composição A4. De acordo com os resultados, em todas as composições houve a formação da fase cristalina m- $ZrO_2$  (zircônia monoclinica) como fase majoritária e a presença de traços da fase t- $ZrO_2$  (zircônia tetragonal) como fase secundária, com tamanho de cristalito para cada composição de 11,78; 17,56; 18,25 e 19,00 nm, respectivamente. O diâmetro mediano das partículas aumentou com o aumento da temperatura. Para todas as composições observou-se a formação de aglomerados moles constituídos de partículas policristalinas. A quantidade de defloculante crítica ideal para a barbotina foi determinada entre 1,8 ml e 2,0 ml de hexametáfosfato de amônio, que corresponde a viscosidade de 28 e 24 cp, respectivamente.

Palavras-Chave: reação de combustão, zircônia, nanopartículas, membranas.

**Abstract** – This work has been developed with the aim to study the combustion reaction method to obtain  $ZrO_2$  fit to prepare membranes to oil/water separation. To obtain  $ZrO_2$  powder several compositions was done, called A1, A2, A3 and A4, calculated according to chemical of the propellants (stoichiometric composition) and submitted to different oven temperature of 650°C, 700°C, 800°C and 900°C, respectively. The obtained powders were submitted to a characterization through DRX, BET, MEV, sedimentation and viscosity measurements of the dispersion prepared with A4 composition. According to the results, all compositions produce a crystalline phase of m-  $ZrO_2$  (monoclinic zirconia) as a main phase and the presence of small amount of t-  $ZrO_2$  (tetragonal zirconia) as a secondary phase. The size of the crystallite is 11.78, 17.56, 18.25 and 19.00 nm, for A1, A2, A3 and A4, respectively. The average diameter of the particles increase with the increase of temperature. For all compositions it was observed the formation of soft agglomerates with polycrystalline particles. The ideal critical amount of defloculant to the dispersion was found between 1.8 to 2.0 mL of ammonium hexametaphosphate and give a viscosity between 28 and 24 cP, respectively.

Keywords: combustion reaction, zirconia, nanoparticles, membranes

## 1. Introdução

Uma vez que as tecnologias convencionais de tratamento de água para retirar hidrocarbonetos associados a ela, como sedimentação por gravidade, flotação por gás dissolvido, coalescência, centrifugação, floculação e coagulação, não atingem uma alta pureza requerida para descarga ou reinjeção, novas ou melhores tecnologias estão sendo estudadas, dentre elas, o processo de separação de óleo/água com membranas. Especialmente, as técnicas de separação por membranas cerâmicas, têm vantagens como estabilidade térmica e química, resistência à pressão, longa vida útil e propriedades catalíticas provenientes da sua natureza intrínseca (Lee et al). Além disso, possuem estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas (Bhave et al, 1991), e em muitos casos são mais rápidas, mais eficientes e econômicas do que os processos convencionais.

Dentre os vários materiais cerâmicos de que podem ser feitas essas membranas destacamos a zircônia que é considerada como um material adequado para a obtenção de membranas cerâmicas, sendo dois parâmetros principais a serem considerados são a forma e o tamanho dos cristallitos da zircônia (Burggraaf, 1996).

A zircônia, ou óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), é encontrada na natureza em pequenas quantidades, na forma polimórfica monoclinica. As cerâmicas de zircônia são utilizadas como materiais refratários na construção de fornos, espelhos para laser, condutores iônicos, componentes eletrônicos e pigmentos, entre outras aplicações (Ma et al, 2004; Venkataraj et al, 2004). É um óxido que tem aumentado seu consumo nos últimos anos, principalmente em aplicações que exigem propriedades termo-mecânicas, eletro-eletrônicas e química-biológica. Suas principais propriedades são alto ponto de fusão ( $2680^\circ C$ ), resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, resistência ao choque térmico, alto índice de refração, boa condutividade iônica (Gomes, 1995).

Os pós utilizados para a preparação dessas membranas podem ser obtidos utilizando-se os métodos de reação no estado sólido de mistura de pós (ou síntese por mistura de óxidos), fusão/recristalização, e síntese química (precipitação), bem como outros métodos mais sofisticados: sol-gel, reações em fase gasosa, “freeze drying”, síntese hidrotérmica, reações em fase líquida não aquosa e método Pechine (ou citratos). Um dos mais recentes métodos de síntese destes materiais cerâmicos é a reação de combustão (Fumo, 1997).

A síntese por reação de combustão convencional (combustão por solução), tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza (Aruna, 1996).

A base da técnica de síntese através da reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos (Jain et al, 1981). A técnica é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa (Zhang, 1994). A combustão da mistura com uréia geralmente ocorre com uma alto-propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formados pode resultar na formação de chamas, que pode alcançar altas temperaturas (superiores a  $1000^\circ C$ ) (Sousa, 1999).

Além das vantagens acima citadas, o método de combustão apresenta ainda características interessantes como simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, permite a obtenção de pós com tamanho de partícula nanométrico, e normalmente leva a produtos com estruturas e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (Aruna, 1996).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a caracterização estrutural e morfológica de pós de  $ZrO_2$  obtidos por reação de combustão e medidas de viscosidade da barbotina do pó obtido a  $900^\circ C$

## 2. Materiais e Métodos

Para obtenção do pó de  $ZrO_2$  inicialmente preparou-se uma mistura (composição estequiométrica) calculada de acordo com a química dos propelentes (Jain et al, 1981). Para obtenção dos pós foram usados o precursor n-propóxido de zircônio  $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$  (Aldrich) como agente oxidante e a uréia (Synth) – combustível – como agente redutor. Foram obtidas quatro composições onde variou-se a temperatura da mufla. Estas composições foram designadas por A1 (mufla a  $650^\circ C$ ), A2 (mufla a  $700^\circ C$ ), A3 (mufla a  $800^\circ C$ ) e A4 (mufla a  $900^\circ C$ ).

Inicialmente a uréia foi aquecida sobre uma placa de aquecimento a temperatura de aproximadamente  $480^\circ C$  em cadinho, adicionando-se em seguida o n-propóxido de zircônio, o qual foi constantemente agitado até entrar em ebulição. Quando uma grande quantidade de gases começou a se desprender e os gases cessaram, o cadinho foi imediatamente transferido para uma mufla pré-aquecida às temperaturas já mencionadas, onde ocorreu a auto-ignição (combustão), permanecendo na mufla por cerca de 15 minutos. Os pós resultantes da reação apresentaram-se de forma porosa, baixo volume e de coloração branca. Estes pós foram desaglomerados em almofariz e passado em peneira de #200 ( $74 \mu m$ ), para posterior caracterização.

A caracterização do pó consistiu em: a) determinação da área superficial específica e tamanho médio das partículas, calculado a partir do método do BET usando um equipamento GEMINI – 2370, Micromeritics, b) identificação das fases presentes nos pós e determinação do tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer nos espectros de difração de raios-X determinados usando um difratômetro de raios-X Siemens modelo D5000, radiação  $CuK\alpha$ , c) identificação da formação da ligação Zr-O nos pós por espectroscopia de infravermelho em um equipamento

Avatar, modelo 360 FT- IR. d) morfologia das partículas obtidas, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips, modelo XL30 FEG e sedimentação usando um equipamento CILAS 1064-LD.

A temperatura de 900°C forneceu um tamanho de cristalito muito próximo das demais temperaturas. Desta forma, visando a melhor reprodutibilidade e trabalhabilidade dos pós de zircônia foi esta a temperatura escolhida para reproduzir os pós e preparar as membranas cerâmicas. Para preparação da barbotina, foram utilizados 0,5 ml do defloculante hexametáfosfato de amônio, 19g do pó obtido, 1g de bentonita, 73,26g de etileno glicol e 6,74g de água. Nesta etapa foi realizado um estudo reológico de viscosidade do pó de zircônia usando o viscosímetro Brookfield modelo AVT, utilizando um spindle nº 4, velocidade de 50 rpm e agitação de 2min. Foi feito um estudo de viscosidade em função do teor de defloculante visando-se determinar a viscosidade ideal (ponto de defloculação máxima) para a deposição da barbotina sobre o suporte tubular de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os dados de área superficial, obtidos através do método do BET simples, tamanho de partícula calculado a partir dos dados de BET, tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer usando os dados de difração de raios-X que serão discutidos posteriormente e relação entre o tamanho de partícula de BET pelo tamanho de cristalito do DRX. Os resultados mostram que a área superficial diminui com o aumento da temperatura. Isso era esperado, pois o aumento da temperatura de 650°C para 900°C para realização da combustão ocasiona uma elevação da temperatura e tempo de chama de combustão. Esse aumento do tempo e temperatura de chama de combustão ocasiona uma redução da área superficial e consequentemente um aumento do tamanho de partícula. Porém por meio destes dados podemos observar que para todas as composições as partículas são nanométricas. Observando agora a relação entre o tamanho de partícula obtido através de BET e o tamanho de cristalito obtido através de DRX, podemos observar que todas as partículas são policristalinas, ou seja, apresenta no mínimo dois cristais por partícula.

Tabela 1 - Área superficial do pó de  $\text{ZrO}_2$ .

| Composições | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}_2/\text{g}$ ) | $D_{\text{DRX}}$ (nm) | $D_{\text{BET}}$ (nm) | $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ |
|-------------|--------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|
| A1          | 35,55                                      | 11,78                 | 26,91                 | 2,28                            |
| A2          | 34,71                                      | 17,56                 | 27,56                 | 1,57                            |
| A3          | 23,56                                      | 18,25                 | 40,61                 | 2,22                            |
| A4          | 22,60                                      | 19,00                 | 42,32                 | 2,22                            |

A Figura 1 apresenta os resultados da distribuição de tamanho de aglomerados do pó de  $\text{ZrO}_2$ , obtidos através do método de síntese de combustão nas temperaturas de 650°C, 700°C, 800°C e 900°C. De acordo com as curvas obtidas do diâmetro esférico de aglomerados versus massa cumulativa, podemos observar que para as temperaturas de 700°C e 800°C, as curvas se apresentaram estreitas indicando a formação de aglomerados moles com distribuição de tamanho estreita e constituídos de partículas muito finas. Já as temperaturas de 650°C e 900°C, as curvas se mostraram relativamente mais largas.

O diâmetro mediano das partículas nas temperaturas de 650°C, 700°C, 800°C e 900°C foram de 5,21; 1,8; 1,98 e 2,11  $\mu\text{m}$ , respectivamente, como mostra a Figura 6. De acordo com esses resultados, podemos observar que o diâmetro aumentou com o aumento da temperatura, o que era de se esperar, pois o aumento da temperatura ocasiona o aumento do tamanho das partículas. Esse comportamento só não foi observado para a temperatura de 650°C pelo fato de que nessa temperatura o tamanho de partícula ser muito pequeno, isso as torna bastante reativas aumentando o estado de aglomeração. Porém de uma forma geral todos os pós foram constituídos por aglomerados moles (de fácil desaglomeração e constituídos por forças fracas de Van der Waals), os quais não afetam a sinterabilidade do produto final.

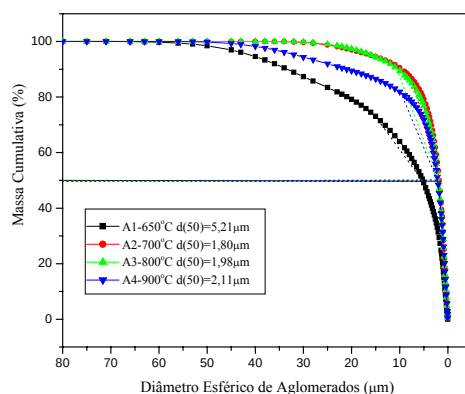


Figura 1. Distribuição de tamanho de aglomerados do pó de zircônia obtido pelo método de reação por combustão nas temperaturas de 650°C, 700°C, 800°C e 900°C.

As Figuras 2, 3, 4 e 5, apresentam as micrografias do pó de  $ZrO_2$ , para as composições estudadas, A1, A2, A3 e A4, respectivamente. Essas Figuras mostram os aspectos morfológicos do óxido de zircônia obtido pelo método de síntese por reação de combustão. De acordo com as micrografias apresentadas, pode-se observar que em todas as temperaturas utilizadas houve a formação de aglomerados moles e que o aumento da temperatura da mufla causou um leve aumento no tamanho dos aglomerados e/ou partículas. Porém estes aglomerados podem ser facilmente quebrados, devido à estrutura porosa que estes pós apresentam.

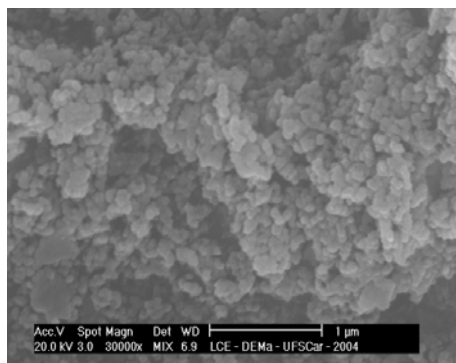


Figura 2. Micrografia do pó de zircônia obtido a 650°C

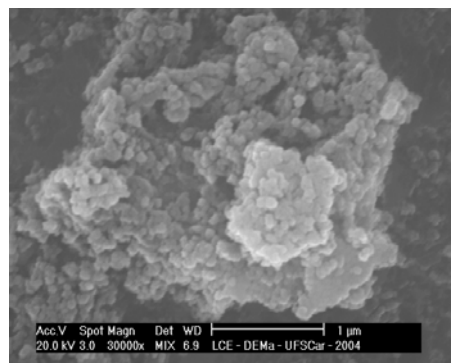


Figura 3. Micrografias do pó de zircônia obtido a 700°C

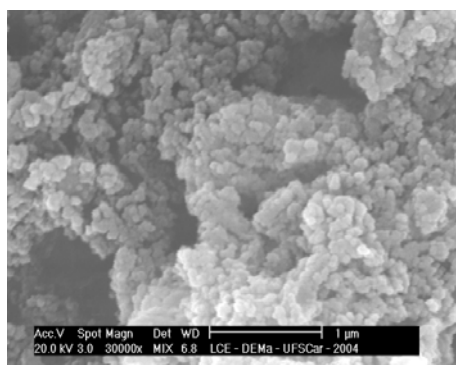


Figura 4. Micrografia do pó de zircônia obtido a 800°C

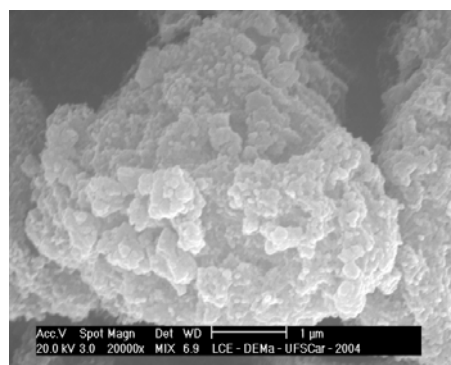


Figura 5. Micrografia do pó de zircônia obtido a 900°C

A Figura 6 apresenta o difratograma de raios-X dos pós de  $ZrO_2$ , resultantes da reação de combustão. De acordo com os difratogramas obtidos, podemos observar que para todas as composições houve a formação da fase cristalina m- $ZrO_2$  (zircônia monoclinica) como fase majoritária e a presença de traços da fase t- $ZrO_2$  (zircônia tetragonal) como fase secundária.

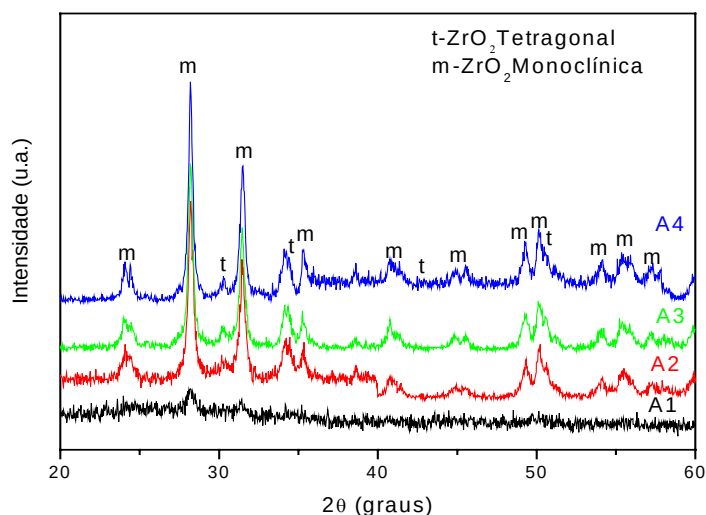


Figura 6. Difratogramas de raios-X dos pós obtidos pela reação de combustão.

Observando os espectros de difração verificamos o alargamento dos picos de difração de raios-X para todas as composições, indicando a formação de partículas muito finas, em escala nanométrica. Porém a composição A1 (650°C) apresentou picos com menor intensidade e largura maior, o que resultou em partículas de tamanho menores, como mostra os dados do tamanho de cristalito ( $D_{DRX}$ ) apresentados na Tabela 1 anterior. De acordo com os resultados apresentados para o tamanho de cristalito, todas as composições apresentaram tamanho de cristalito em escala nanométrica, variando de 11,78 a 19,00 nm, e que ocorreu um leve aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura da mufla. Isso era esperado, visto que o aumento da temperatura causa um crescimento das partículas e/ou aglomerados.

Segundo Hsieh (1996) e Gomes (1995) entre 600-800°C, ocorre a transição de fase do t-ZrO<sub>2</sub> para m-ZrO<sub>2</sub>. Então de acordo com os resultados obtidos observou-se que mesmo em temperaturas superiores a 800°C ainda temos a presença de traços da fase tetragonal. Isto ocorre visto que a combustão é uma reação exotérmica rápida, o que não fornece tempo suficiente para completa transição de fase. Para obtenção da fase única da zircônia monoclinica faz-se necessário aumentar o tempo de permanência na mufla ou elevar a temperatura da mufla para ocorrer a combustão. O grau de cristalinidade aumentou com o aumento da temperatura usada na mufla.

A Figura 7 mostra a influência da quantidade de defloculante na viscosidade da barbotina a base de zircônia, a qual será depositada sobre suportes de alumina a fim de se obter as membranas. Este estudo é muito importante, pois tem o objetivo de descobrir o ponto crítico de defloculação (ponto de maior defloculação), pois barbotinas defloculadas apresentam menor tendência a sedimentar. Desta forma ao ser depositada sobre um substrato, pode ser obtida uma camada mais uniforme sobre o mesmo.

Portanto, através desta Figura 6, podemos observar que os valores críticos de defloculação ocorre entre 1,8 ml e 2,0 ml de hexametáfosfato de amônio, que corresponde à viscosidade de 28 e 24 cp, respectivamente. Esta é, portanto a viscosidade ideal para preparação das membranas sobre os suportes de alumina.

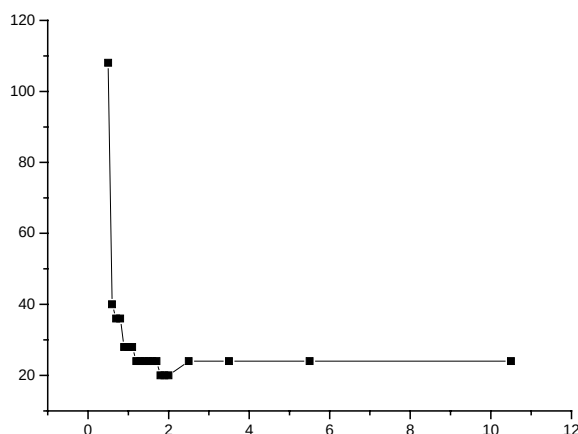


Figura 7 – Influência da quantidade de defloculante na viscosidade da barbotina.

#### 4. Conclusões

Os resultados preliminares desta pesquisa nos permitem concluir que:

- ❖ A síntese por reação de combustão é um processo favorável para a obtenção de pós com partículas nanométricas, com tamanho de cristalito de 11,78 a 19,00 nm de ZrO<sub>2</sub>,
- ❖ Em todas as temperaturas utilizadas, observou-se a presença da fase zircônia monoclinica como fase majoritária e a tetragonal como fase secundária em todas as temperaturas utilizadas.
- ❖ O aumento da temperatura da mufla ocasionou o crescimento das partículas e/ou aglomerados e aumento do grau de cristalinidade, consequentemente ocasionou um aumento na área superficial.
- ❖ O diâmetro mediano das partículas aumentou com o aumento da temperatura.
- ❖ A morfologia dos pós de todas as composições foi constituída de aglomerados moles.
- ❖ As partículas se mostraram policristalinas.
- ❖ O ponto crítico de defloculação da barbotina ficou em torno de 1,8ml a 2,0ml de hexametáfosfato de amônio.
- ❖ Todas as composições são adequadas para preparação de membranas de ultra e nanofiltração.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro das instituições ANP, CAPES, CNPq, RECAT e RENAMI.

## 6. Referências

- ARUNA, S.T., PATIL, K.C. Synthesis and properties of nanosize titania. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 4, n. 3, p. 175-179, 1996.
- BHAVE, R.R., *Inorganic Membranes- Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- BURGGRAFF, A.J. e COT, L.; *Fundamentals of Inorganic Science and Technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996.
- COLLINS, D. E.; ROGERS, K. A.; BOWMAN, K. J. Crystallization of metastable tetragonal zircônia from the decomposition of zirconium alkoxide derivate, *Journal of the European Ceramic Society*, 15, 1119-1124, USA, 1995.
- COSTA, A. C. F. M., Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de Doutorado, UFSCar (2002).
- FUMO, D.A., Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: síntese mecanismo de hidratação e interação com os microenchedores. Aveiro, Portugal, 1997. 157p. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica) – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.
- GOMES, U. U., *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Editora Universitária, Natal, 1995.
- HSIEH, H. P.; *Inorganic Membranes for Separation and reaction*, Elsevier Science B. V., USA, 1996.
- JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V., A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture. *Combustion and Flame*, 40, 71 – 79, 1981.
- LEE, S., CHUNG, K., SHIN, M., DONG, J., LEE, H., AUH, K.H., Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil, *Materials Letteres* 52(173) 159-166.
- MA, T.; HUANG, Y.; YANG, J.; ZHAO, L.; Preparation of Spherical Powder in Microemulsion System and its Densification Behavior, *Materials&Design* 25(2004) 515-519, Elsevier, China.
- MAIA, D.F. Membranas Cerâmicas de Zircônia Obtidas pelo Método Pechini para Separação de óleo/água, Exame de Qualificação, UFCG/CCT, 2004.
- SOUSA, V. C. et al. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 1, p. 235-241, 1999.
- VENKATARAJ, S.; KAPPERTZ, O.; LIESCH, C. H.; DETEMPLE, R.; JAYAVEL, R.; WUTTIG, M.; Termal Stability of Sputtered Zirconium Oxide Films, *Vacuum* 75(2004)7-16, Elsevier, India.
- ZHANG, Y., and STANGLE, G. C., Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal Materials Research*, 9, No. 8, 1997-2004, 1994.