

38^o

CONGRESSO BRASILEIRO
DE CERÂMICA

2^o ENCONTRO DE MINERADORES
E CONSUMIDORES

VOL. III

TOC
ANAIIS

OBTENÇÃO DE MEMBRANAS NÃO - SUPORTADAS DE COMPOSIÇÃO $3Al_2O_3-2SiO_2$ PELO PROCESSO SOL - GEL

M. SIMÕES, D. F. BOZANO, M. A. AEGERTER
Instituto de Física e Química de São Carlos
Universidade de São Paulo
Caixa Postal 369, 13560-970 São Carlos SP

RESUMO

Géis coloidais de composição de mulita (74% Al_2O_3 -26% SiO_2 em peso) foram preparados, utilizando-se uma mistura aquosa de uma dispersão coloidal de boemita ($AlOOH$) e TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) com o pH variando entre 0,5 e 3,0. Após a secagem a 60°C, os géis foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos até 1100°C. A evolução da porosidade em função da temperatura foi estudada por porosimetria gasosa e de mercúrio. Os géis secos obtidos em $pH \leq 1,5$ apresentam uma isoterma tipo I e uma histerese tipo H_4 , evidenciando uma estrutura microporosa (diâmetro $< 25 \text{ \AA}$). Quando tratados a 500 e 980°C estes exibem uma distribuição de tamanho de poros estreita e monomodal com diâmetro médio de $\sim 40 \text{ \AA}$. Para pH maiores, as isotermas obtidas são do tipo II com histereses do tipo H_2 . A distribuição de poros é mais larga, mas o pico de máximo está sempre abaixo de 150 \AA . A área superficial é praticamente independente do pH ($\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$) para temperaturas inferiores a 980°C e se reduz a 60 - 160 $\text{ m}^2/\text{g}$ para temperaturas superiores. O processo sol - gel permite obter materiais porosos com composição de mulita com propriedades únicas que podem ser exploradas em aplicações tais como filtração, separação, etc..

UNSUPPORTED MEMBRANES OF $3Al_2O_3-2SiO_2$ COMPOSITION PREPARED BY SOL - GEL PROCESS

ABSTRACT

Colloidal gels of mullite composition (74 Al_2O_3 -26 SiO_2 wt%) have been prepared using aqueous mixture of a colloidal dispersion of boehmite ($AlOOH$) and TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) with pH varying between 0,5 to 3,0. After drying at 60°C the gels have been heat treated up to 1100°C. The temperature evolution of porosity has been studied by gas and mercury porosimetry. Dried gels made with $pH \leq 1,5$ show type I isotherm with H_4 hysteresis, evidencing microporous structure (diameter $< 25 \text{ \AA}$). This gels heat treated at 500 and 980°C exhibit a narrow monomodal pores distribution with diameter around 40 \AA . At higher pH the isotherms are of type II with H_2 hysteresis. The pore distribution is larger but the peak maximum is always below 150 \AA . The surface area is almost independent of the pH ($\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$) below 980°C and drops to 60 - 160 $\text{ m}^2/\text{g}$ at higher temperature. The sol - gel preparation allows to tailor the porosity of mullite material with unique properties which can be exploited in applications such a filtration, separation, etc..

1 - INTRODUÇÃO

O processo sol - gel apresenta características muito particulares para a preparação de materiais porosos.¹ É possível conseguir a partir deste método materiais com propriedades morfológicas (porosidade, diâmetro de poros, tamanho e forma das partículas) que podem ser otimizadas para cada aplicação específica.^{2,3}

Um material que pode ser preparado pelo processo sol - gel , devido às suas possíveis vantagens tecnológicas, são as membranas cerâmicas que apresentam propriedades superiores as membranas poliméricas. Elas são mais estáveis a alta temperatura, não decompõem como os plásticos, não dilatam, são duras e resistentes a abrasão. Mas, as membranas poliméricas são mais fáceis de serem preparadas industrialmente.

As membranas cerâmicas são geralmente sustentadas por um suporte poroso de alguns milímetros de espessura, que dá a elas uma boa estabilidade mecânica (Al_2O_3 , TiO_2 , carbono) sem alterar sua permeabilidade (membranas suportadas). No caso em que as mesmas são resistentes à pressão, diz - se não - suportadas.

As membranas são usadas em microfiltração, nos processos de clarificação na indústria de alimentos; ultrafiltração, separação molecular na indústria farmacêutica; nanofiltração, remoção de íons metálicos no tratamento de água impura no processamento de semicondutores e separação de gases.⁴

Neste trabalho são apresentadas a preparação de membranas porosas de composição de mulita sol-gel não-suportadas em função do pH de gelificação, e respectivas caracterizações obtidas pelas técnicas de área superficial BET e porosimetria de N_2 e Hg após vários tratamentos térmicos.

2 - MÉTODO EXPERIMENTAL

Os géis coloidais de composição de mulita estequiométrica ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), possuindo 74% de Al_2O_3 e 26% de SiO_2 em peso, foram preparados a partir da mistura de um sol de boemita (tamanho médio de partícula 70 nm (Correlator Malvern - 4700)) e solução de TEOS hidrolisado parcialmente ($1:1 \text{ mol } H_2O$ bidestilada:TEOS)⁵. O pH da mistura foi ajustado entre 0,5 e 3,0 utilizando-se HNO_3 . Após a secagem dos géis a 60°C estes foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos até 1100°C.

As medidas de área superficial BET e porosimetria de N_2 dos géis foram realizadas num equipamento Accusorb 2100E (Micromeritics). A porosimetria de Hg foi obtida num Micromeritics 9320 VI.00, com pressão máxima de 30.000 psi.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução da área superficial e tamanho médio de poros em função da temperatura e pH são mostrados na tabela I. Observa-se que os géis preparados em pH diferentes mas calcinados a uma mesma temperatura, exibem áreas superficiais específicas particularmente idênticas. O mesmo ocorrendo quando se fixa um pH e varia - se a temperatura até 980°C. Para $T > 980^\circ C$ as áreas superficiais diminuem para 60-160 m^2/g . Os géis com $pH \leq 1,5$ tratados a 500 e 980°C apresentam mesoporos com diâmetro médio em torno de 40 Å. Em pH maiores o diâmetro médio está entre 50 e 150 Å. Com relação aos géis num mesmo pH, mas em temperaturas distintas não há praticamente variação no diâmetro dos poros.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e as respectivas distribuições de tamanho de poros são mostradas nas figuras 1 e 2, respectivamente. A figura 3 apresenta as isotermas e as distribuições de tamanho de poros obtida por porosimetria gasosa e de Hg para o gel obtido em 2,5 em função da temperatura de tratamento térmico.

As isotermas de adsorção dos géis secos a 60°C obtidos em $pH \leq 1,5$ apresentam uma isoterma do tipo I com uma histerese do tipo H_4 típicas de materiais microporosos com diâmetro $< 20 \text{ \AA}$. Para os demais géis as histereses são do tipo H_2 com isoterma tipo II, típicas de mesoporos em forma de garrafa (figuras 1a - d).

O volume de gás adsorvido pelas amostras é menor para os géis preparados em $pH \leq 1,5$ com relação aqueles obtidos pH maiores. De um modo geral, as amostras tratadas a 500°C apresentam maior volume de gás adsorvido, provavelmente devido à abertura de poros após a calcinação dos produtos orgânicos.

Os géis preparados em pH 2,0 e 3,0 sem tratamento térmico apresentam uma distribuição relativamente estreita (bimodal para pH 3,0 figura 2.a). As distribuições dos géis preparados em 0,5 e 1,5 que são microporosos (figura 2.a e 2.b) não podem ser calculadas visto que o método matemático utilizado (BJH modificado) até o momento é válido somente para a região de mesoporos ($20 < \text{diâmetro} \leq 500 \text{ \AA}$).

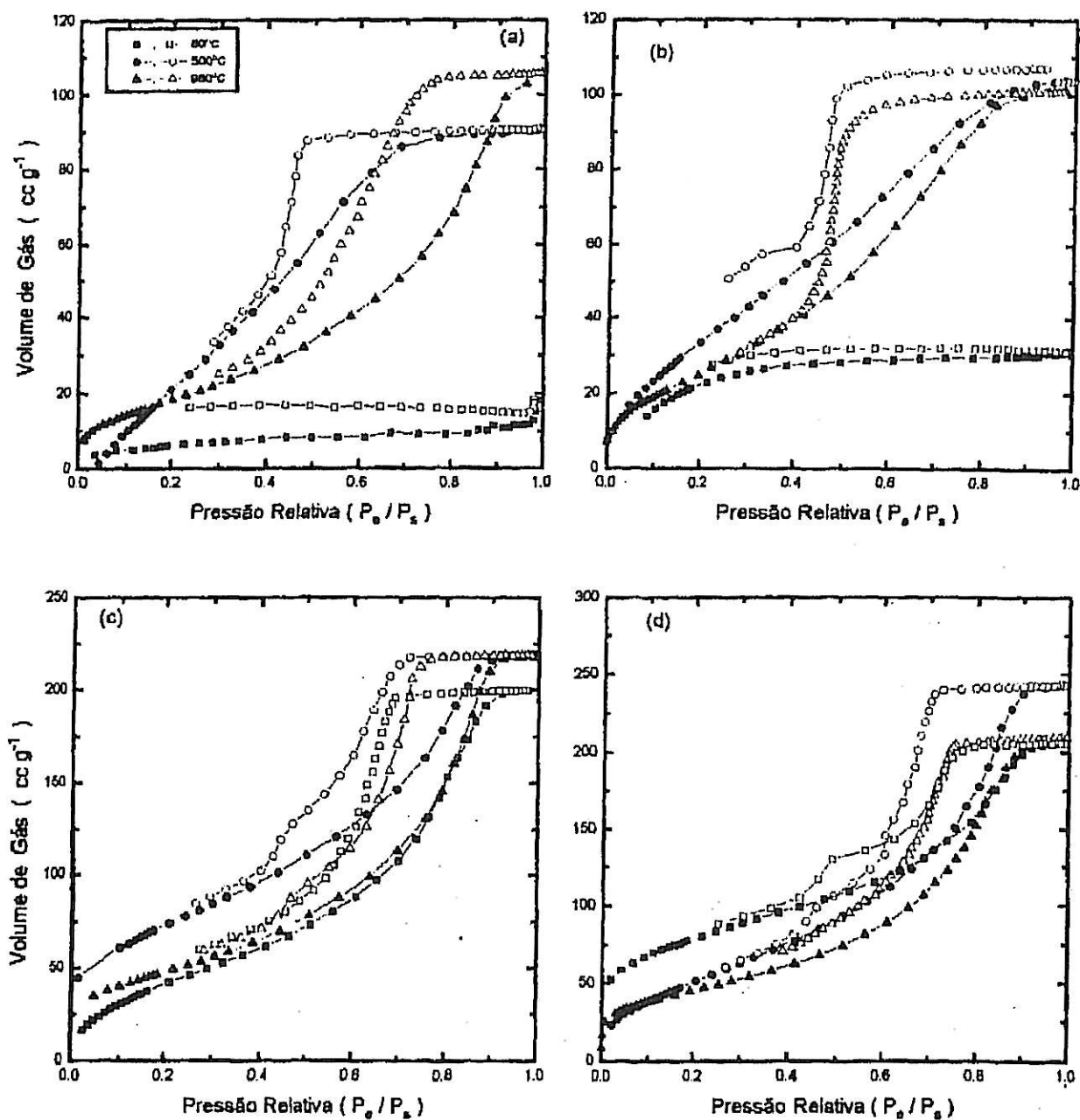


Figura 1 - Isothermas (adsorção-símbolos abertos e dessorção- símbolos fechados) de gás de composição de mulita tratados em diferentes temperaturas em função do pH de preparação, (a) pH = 0,5, (b) pH = 1,5, (c) pH= 2,0 e (d) pH = 3,0

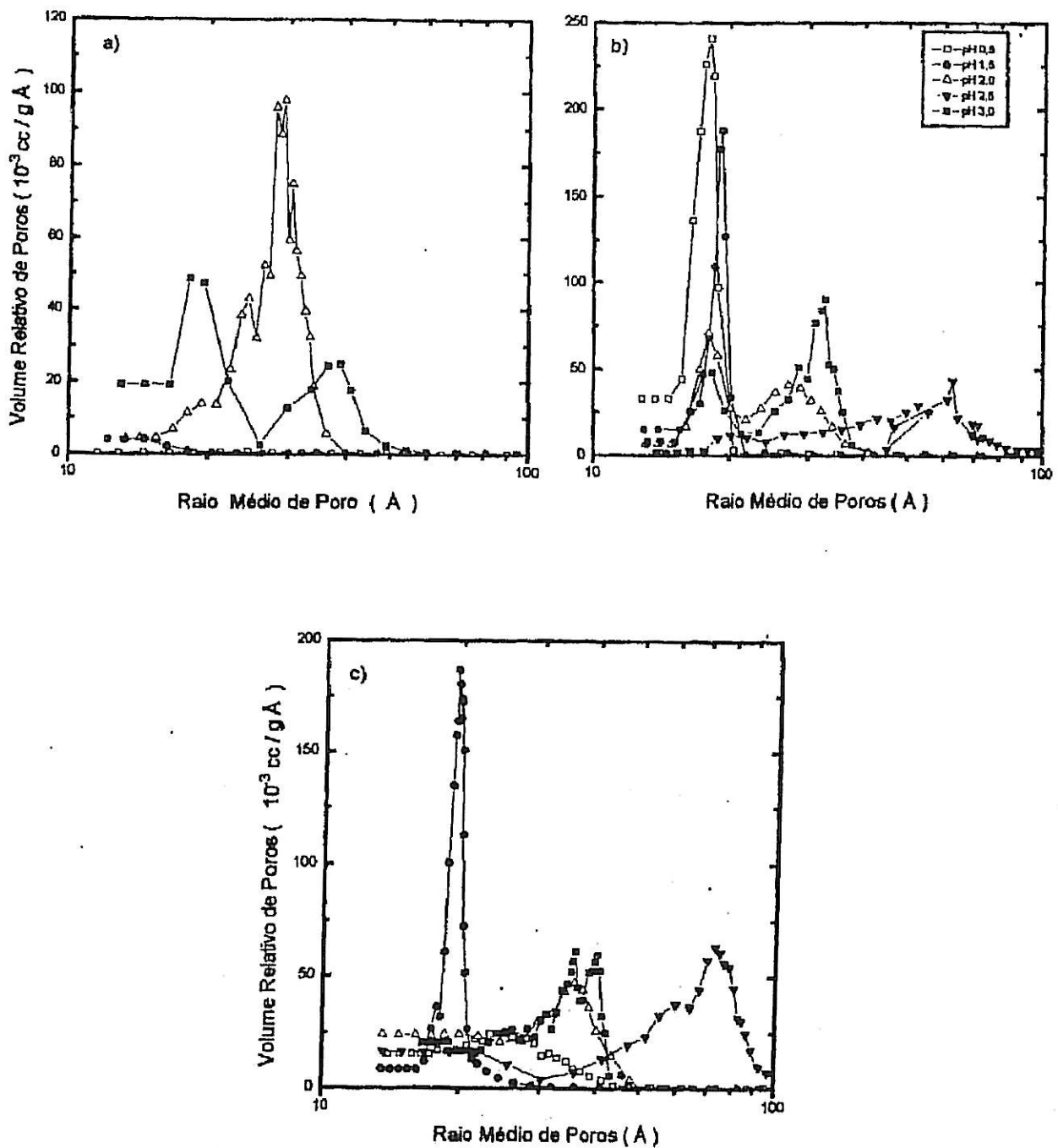


Figura 2 - Distribuições obtidas através do ramo da dessorção das Isotermas para os géis de composição de mullita preparados em diferentes pH em função da temperatura de tratamento térmico, (a) $T = 60^\circ\text{C}$, (b) $T = 500^\circ\text{C}$ e (c) $T = 980^\circ\text{C}$.

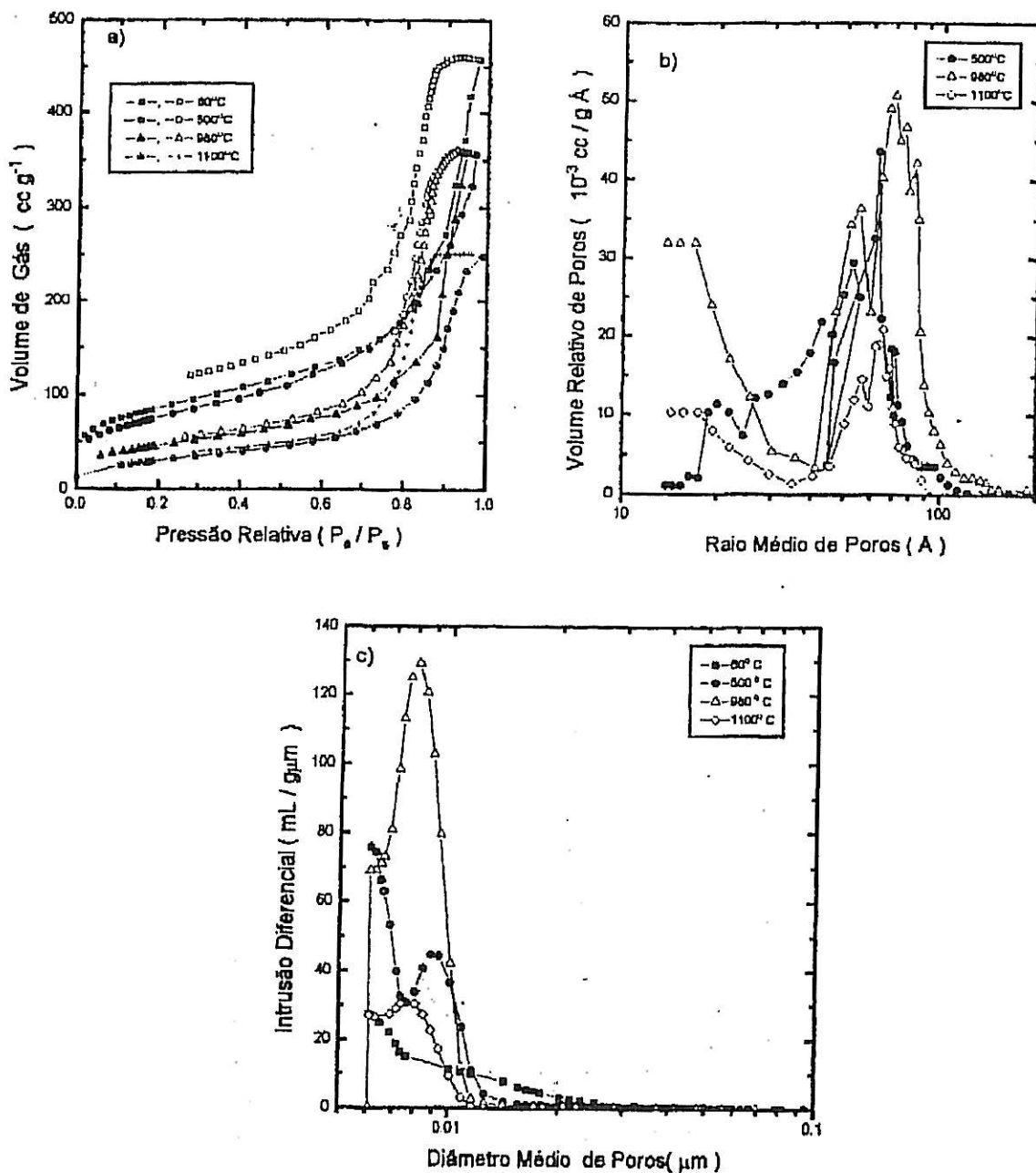


Figura 3 - Caracterização do gel de sílica obtido em pH=2.5 através das técnicas de porosimetria gasosa e de Hg em função da temperatura de tratamento térmico, (a) isothermas de adsorção/dessorção de gás, (b) distribuição do tamanho de poros via porosimetria gasosa e (c) distribuição do tamanho de poros para a porosimetria de Hg.

Tabela I - Área superficial BET e diâmetro médio de poros (porosimetria gasosa) em função do pH de preparação e temperatura de calcinação para os géis de mullita.

pH	0,5		1,5		2,0		2,5		3,0	
	S_{BET} m ² /g	ϕ (Å)	S_{BET} m ² /g	ϕ (Å)	S_{BET} m ² /g	ϕ (Å)	S_{BET} m ² /g	ϕ (Å)	S_{BET} m ² /g	ϕ (Å)
60	44	< 20	206	< 20	213	30	306	-	285	50
500	227	40	206	40	258	50	271	120	191	50
980	64	50	173	40	173	60	165	140	154	80
1100	-	-	-	-	-	-	106	120	-	-

Os géis obtidos em pH 0,5 e 1,5 calcinados a 500°C apresentam uma distribuição de tamanho de poros mais estreita e monomodal (figura 2.b); para pH 2 e 3, a distribuição é bimodal e para pH 2,5 a distribuição foi deslocada para tamanho de poros maiores (figura 2.b e 3.a).

A figura 3.c apresenta os resultados de porosimetria de Hg dos géis preparados em pH 2,5. O tamanho de poros está sempre abaixo de 100Å, e portanto, macroporos (> 500 Å) não estão presentes no material.

CONCLUSÕES

Materiais de composição de mullita obtidos pelo processo sol - gel quando preparados em pH ≤ 1,5 secos a 60°C apresentam estruturas microporosas. Este é resultado interessante para a obtenção de membranas microporosas não - suportadas que vem ganhando espaço na área de catálise.² Esses mesmos materiais, tratados a 500 e 980°C apresentam uma distribuição de tamanho de poros estreita e monomodal (40Å), e uma área superficial da ordem de 220 m²/g a 500°C e 130 m²/g a 980°C. Esses resultados podem ser interessantes para a obtenção membranas de nanofiltração.³

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes, Fapesp, Finep e CNPq pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIAS

- 1- L. L. HENCH e J. K. WEST, "THE SOL - GEL PROCESS", CHEM. REV. 1 (1990) 33-72
- 2- A. JULB, C. GUIZARD, A. LABORT, L. COT e GIROIR - FENDLER, "THE SOL - GEL APPROACH TO PREPARE CANDIDATE MICROPOROUS INORGANIC MEMBRANES FOR MEMBRANE REACTORES", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 77 (1993) 137 - 153.
- 3- L. C. KLEIN, "SOL - GEL PROCESSED OXIDE MEMBRANES", PROCEEDINGS OF THE EUROPEAN SOL GEL SUMMER SCHOOL, JULY 25 - 29, 1993, FRANCE.
- 4- R. R. BHAVE, "INORGANIC MEMBRANES: SYNTHESIS, CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS", VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 1991.
- 5 - N. SHINOHARA, D.M. DABBS, I. A. AKSAY, "INFRARED TRANSPARENT MULLITE THROUGH DENSIFICATION OF MONOLITHIC GELS AT 1250°C", SPIE VOL. 683 INFRARED AND OPTICAL TRANSMITTING MATERIALS (1986).
- 6 - C. V. SANTILLI, S. H. PULCINELLI, "ANÁLISE DA TEXTURA DE MATERIAIS CERÂMICOS A PARTIR DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE GASES", CERÂMICA, 39 (1993) 11-16.