

# Leydi del Rocío Silva Calpa

# Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio

# Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

> Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez Co-orientador: Prof. Sidnei Paciornik

Rio de Janeiro Setembro de 2011





# Leydi del Rocío Silva Calpa

# Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pósgraduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

# Prof°. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador e Presidente Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

# Prof°. Sidnei Paciornik

Co-Orientador Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

> Prof<sup>a</sup>. Paula Mendes Jardim Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ

#### **Prof°. Bojan Marinkovic** Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

# Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de setembro de 2011.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

#### Leydi del Rocío Silva Calpa

Formada em Química na Universidade de Nariño (Colômbia), onde foi integrante do grupo de pesquisa em Materiais Funcionais e Catálise. Atualmente finalizando o curso de mestrado em Engenharia dos Materiais, Processos Químicos e Metalúrgicos na Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro PUC-Rio, onde desenvolve pesquisa sobre a obtenção de materiais cerâmicos macroporosos de MgO.

Ficha Catalográfica

Calpa, Leydi del Rocío Silva

Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio / Leydi del Rocío Silva Calpa ; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez ; co-orientador: Sidnei Paciornik. – 2011.

109 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2011.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Óxido de magnésio. 4. Materiais macroporosos. 5. Sinterização. I. Avillez, Roberto Ribeiro de. II. Paciornik, Sidnei. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

Com amor dedico este trabalho a os meus pais Angel e Isabel, a minhas irmãs Alicia, Floralba, Magaly e Greis, a os meus sobrinhos Gabriel, Carolina, Daniela, Viviana, Camila, Alejandra, Santiago y Karlita quem sempre estão perto de mim mesmo na distância, dando-me seu apoio e amor, me ajudando de todas as formas possíveis e, sobretudo me fazendo sentir motivação cada dia. À Greis, que mais que uma irmã, é uma grande amiga; ela tem me acompanhado, apoiado, escutado e aconselhado carinhosa, paciente e incondicionalmente. Com grande amor para essa família maravilhosa que Deus me deu.

# Agradecimentos

Aos meus orientadores Roberto de Avillez e Sidnei Paciornik pela orientação, dedicação e apoio no desenvolvimento do presente trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos professores que fizeram parte da comissão examinadora.

A todas as pessoas da PUC-Rio cuja intervenção foi de grande importância para o desenvolvimento do presente trabalho: à Maria Isabel e ao Johnny Huertas do departamento de Química, ao Sergio Fontoura e ao Víctor Aréstegui do departamento da Engenharia Civil, ao Ronaldo Pedro do laboratório de DRX - DEMa; ao André, o Maurício e o Marcos Enrique do laboratório de microscopia eletrônica de varredura - DEMa, ao Alexandre Bueno pelas explicações fornecidas e pelo carácter serviçal e atento em todo momento.

À Greis, ao Josemi M. e Andrés Gaona por estar presentes nos momentos más difíceis, pelos conselhos e momentos compartidos, e por estar sempre atentos á evolução do meu trabalho. À Andrea, Lorena, Sandra, David, Dasha, Gerardo, Cesar ao Andrew ao Jorge, ao Fredy, a todos meus colegas da PUC-Rio, a todos os que me ajudaram incondicionalmente.

Agradeço à minha família, cada carta, cada mensagem de motivação, cada palavra, cada desejo permanecem sempre no meu coração me alentando.

#### Resumo

Calpa, Leydi del Rocío Silva; de Avillez, Roberto Ribeiro; Paciornik, Sidnei. **Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio.** Rio de Janeiro, 2011. 109p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho apresenta um estudo preliminar sobre a síntese de membranas macroporosas de óxido de magnésio, com uma faixa de porosidade estreita e homogênea, mediante uma técnica reprodutível e visando sua aplicação futura na separação de substâncias gasosas impossíveis de serem separadas por métodos convencionais. As membranas foram criadas a partir da sinterização das respetivas nanopartículas obtidas pelo método sol-gel/nano matriz, usando nitrato de magnésio como precursor principal e álcool polivinílico, PVA, como matriz Foram avaliados diferentes parâmetros de pressão e das nanoestruturas. temperatura de sinterização. As amostras obtidas foram analisadas por MEV, DRX, BET e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM). Os resultados mostram que o material obtido apresenta tamanho de partículas uniforme, confirmando assim a sinterização. O tamanho de cristalito médio foi de ~160nm, sendo que o tamanho médio de grãos foi de 450nm; os materiais que apresentaram melhores propriedades foram aqueles sinterizados a 1000 e 1100°C com pressão de 173MPa, e a 1000°C com 260MPa. A macroporosidade obtida se encontra numa faixa muito perto do limite com a mesoporosidade, sendo que quase 97% dos macroporos estão entre 50 e 150nm de raio. Os resultados indicam que a técnica foi reprodutível e a faixa de poros é razoavelmente estreita, o que permitirá aplicar a membrana na separação de substâncias específicas.

#### Palavras-chave

Materiais nanoestruturados; óxido de magnésio; materiais macroporosos; sinterização.

### Abstract

Calpa, Leydi del Rocío Silva; de Avillez, Roberto Ribeiro (Advisor); Paciornik, Sidnei. **Preliminary study of magnesium oxide macroporous membrane sintering.** Rio de Janeiro, 2011. 109p. MSc dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro.

This work present a preliminary study on the synthesis of macroporous membranes of magnesium oxide with a homogeneous and a narrow range of porosity obtained by a reproducible technique, which aims their future application in the separation of gaseous substances impossible to separate by conventional techniques. The membranes were obtained by the sintering of the respective nanoparticles which were obtained by the sol-gel/nanotemplate technique, using a magnesium nitrate as the main precursor and polyvinyl alcohol, PVA, as a template of the nanostructures. Pressure and Temperature were the sintering parameters evaluated in the present research. The samples obtained were analyzed by SEM, XRD, BET, and Intrusion Mercury Porosimetry (IMP). The results show uniformity in the particles size of the material, confirming the sintering process. The average crystallite size was 160nm, and the average grain size was 450nm, the samples showing better properties were those sintered at 1000 and 1100°C at a pressure of 173MPa, and 1000°C at 260MPa. The range macroporosity obtained limit with the mesoporosity, nearly 97% of the macropores is between 50 and 150nm radius. The results indicate that the technique is reproducible and the pores range is reasonably small, this will allow to apply the membrane in the separation of certain substances.

# Key-words

Nanostructured materials, magnesium oxide, macroporous materials, sintering.

# Sumário

1. Introdução1	5
2. Revisão Bibliográfica1	8
2.1. Materiais nanoporosos1	8
2.1.1. Cerâmicos Nanoporosos2	20
2.2. Nanomembranas Cerâmicas2	21
2.3. Óxido de Magnésio2	24
2.4. Obtenção de Nanoestruturas2	26
2.4.1. Método sol-gel2	26
2.4.2. Método de Nano-Matriz2	29
2.5. Matrizes de Álcool polivinílico3	30
2.6. Sinterização e seus parâmetros na obtenção de nanoestruturas3	32
2.6.1. Compactação3	32
2.6.1.1. Primeiro passo: Preenchimento do molde	34
2.6.1.2. Segundo passo: compactação ou prensagem	34
2.6.1.3. Terceiro passo: desmoldagem3	35
2.6.2. Tratamento Térmico3	35
2.7. Caracterização Microestrutural3	39
2.8. Determinação de Área Superficial pela Técnica BET4	10
2.8.1. Origem da teoria de BET4	15
2.9. Porosimetria por Injeção de Mercúrio PIM5	54
3 Métodos Experimentais	;9
3. Métodos Experimentais	59

3.2. Sinterização e seus parâmetros61
3.2.1. Compactação62
3.2.2. Tratamento Térmico62
3.3. Caracterização Microestrutural63
3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura MEV64
3.3.2. Difração de Raios-X DRX66
3.3.3. Determinação da área superficial pela técnica BET67
3.3.4. Porosimetria por Injeção de Mercúrio67
4. Resultados e Análise dos Resultados69
4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura MEV69
4.2. Difração de Raios-X DRX75
4.2.1. Fases presentes
4.2.2. Grau de cristalinidade80
4.2.3. Tamanho de cristalito81
4.2.4. Parâmetros de rede82
4.3. Determinação da área superficial pela técnica BET82
4.4. Porosimetria por Injeção de Mercúrio94
4.5. Resumo dos resultados100
5. Conclusões103
6. Bibliografia104

# Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática de alguns tipos de poros. a) fechados, b) abertos, c) abertos penetrantes, d) tipo garrafa, e) Figura 2.2 - Esquema do preenchimento, prensagem e desmoldagem do material verde no processo de prensagem Figura 2.3 - Coalescência de dois grãos de tamanhos ligeiramente diferentes a) partículas em contato antes da coalescência b) crescimento do pescoço gerado entre as partículas, crescimento do Figura 2.4 Geometria dos poros segundo seu número de coordenação N ou número de grãos que o circundam. a) N<6 lados convexos, tendência ao encolhimento do poro b) N=6 lados retos, estrutura metaestável c) N>6 lados côncavos, tendência ao Figura 2.5 - Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção. Setas azuis indicam laços de histerese, setas vermelhas, começo de multicamada (KANG, 2007) ......43 Tipos de laços ou loop de histerese presentes Figura 2.6 tipicamente nas isotermas de adsorção tipo IV e V......44 Figura 2.7 Esquema porosidade interna de um material que está sendo preenchido por mercúrio. Regiões 1-4 representam preenchimento com pressões incrementais sucessivas. A região 5 Figura 3.1 esquema da formação do sistema sol-gel e da matriz polimérica. Adição dos dois sistemas com os tratamentos térmicos adequados e a consequente formação das nanopartículas de MgO ......60

Figura 3.2 Imagem esquerda) sol-gel de composição PVA + Mg(NO3)2. Direita) forno usado no tratamento térmico do material a 200°C e 600°C......61 Figura 3.3 a) matriz de aço para a formação de pastilhas do material em pó. b) prensa mecânica empregada para a compactação do pó depositado dentro da matriz de aço ......62 Figura 3.4 Disposição do cadinho de cerâmica dentro do tubo do forno, no processo de tratamento térmico das amostras. Imagem esquerda: inserção lenta do cadinho.....63 Figura 4.1 Imagem do MgO após tratamento térmico a 600°C (eliminação do PVA).....69 Figura 4.2 Imagem do MgO após tratamento térmico sucessivo a 200°C/1h, 600°C/1h e 1000°C/1h. esquerda) aumento 2000X, direita) aumento 10000X......70 Figura 4.3 Vista do corte transversal manual da amostra (P2000 S1000). Microscópio operado a 20kV. Superior) ampliação 3000X, inferior) ampliação 15000X.....71 Figura 4.4 Vista do corte transversal da amostra P2000 S1000, feito com faca de diamante prévio embutimento com metil metacrilato. Microscópio operado em alto vácuo, sinal SEI, 20kV, e Figura 4.5 Vista do corte transversal da amostra P2000 S1000. Corte feito prévio embutimento com Epothin Epoxy Resin®, lixamento sequencial com lixas # 1000 e 1200, polimento automático com panos com pasta de diamante de 6µm, 3µm e 1µm. Microscópio operado em alto vácuo, sinal SEI, 20kV, e spot Figura 4.6 Vista do corte transversal da amostra P2000 S1000. Corte transversal obtido por lixamento sequencial e polimento automático com panos a base de diamante de 6µm, 3µm e 1µm e pasta de diamante. Microscópio operado em alto vácuo, sinal SEI, 20kV, e spot 42......74

Figura 4.7 Difratograma da amostra de MgO (P2000 S900).
Radiação usada: CrK $\alpha$ , faixa 40-120°20, tempo de aquisição de 3
segundos/passo76
Figura 4.8 Difratograma da amostra de MgO (P2000 S1000).
Radiação usada: CuK $lpha$ , faixa 20-90°20, tempo de aquisição de 3
segundos/passo76
Figura 4.9 Difratograma da amostra de MgO (P2000 S1100).
Radiação usada: CuK $\alpha$ , faixa 20-90°20, tempo de aquisição de 3
segundos/passo77
Figura 4.10 Difratograma da amostra de MgO (P2000 S1100).
Radiação usada: CuK $\alpha$ , faixa 20-90°20, tempo de aquisição de 3
segundos/passo77
Figura 4.11 Difratograma da amostra de MgO (P3000 S900).
Radiação usada: CuK $\alpha$ , faixa 40-120°20, tempo de aquisição de 3
segundos/passo78
Figura 4.12 Difratograma da amostra de MgO (P3000 S1000).
Radiação usada: CuK $\alpha$ , faixa 40-120°20, tempo de aquisição de 3
segundos/passo78
Figura 4.13 Difratograma da amostra de MgO (P3000 S1100).
Radiação usada: CuK $\alpha$ , faixa 20-90°20, tempo de aquisição de 3
segundos/passo79
Figura 4.14 Difratograma da amostra de MgO (P3000 S1100).
Radiação usada: CuK $\alpha$ , faixa 20-90°20, tempo de aquisição de 3
segundos/passo79
Figura 4.15 Parâmetro de rede "a" para cada sistema, como
função da sua pressão de compressão e temperatura de
sinterização82
Figura 4.16 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a
amostra de MgO (P2000 S900)83
Figura 4.17 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a
amostra de MgO (P2000 S1000)83
Figura 4.18 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a
amostra de MgO (P2000 S1100)84

Figura 4.19 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a
amostra de MgO (P2000 S1200)84
Figura 4.20 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a
amostra de MgO (P3000 S900)85
Figura 4.21 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a
amostra de MgO (P3000 S1000)85
Figura 4.22 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a
amostra de MgO (P3000 S1100)86
Figura 4.23 Isoterma de Adsorção/desorção de Nitrogênio sobre a
amostra de MgO (P3000 S1200)86
Figura 4.24 Área Superficial Específica BET das amostras
estudadas, em função da pressão de compressão e da temperatura
de sinterização87
Figura 4.25 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000
S900) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio,
pela técnica BJH
Figura 4.26 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000
S1000) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio,
pela técnica BJH89
Figura 4.27 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000
S1100) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio,
pela técnica BJH90
Figura 4.28 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000
S1200) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio,
pela técnica BJH90
Figura 4.29 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000
S900) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio,
pela técnica BJH91
Figura 4.30 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000
S1000) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio,
pela técnica BJH91
Figura 4.31 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000
S1100) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio,
pela técnica BJH92

Figura 4.32 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000
S1200) determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio,
pela técnica BJH92
Figura 4.33 Comparação das distribuições de tamanho de poros
nos sistemas trabalhados, determinadas por analise BJH na técnica
de adsorção de $N_2$ 93
Figura 4.34 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000
S900) determinada a partir da técnica PIM95
Figura 4.35 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000
S1000) determinada a partir da técnica PIM95
Figura 4.36 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000
S1100) determinada a partir da técnica PIM96
Figura 4.37 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P2000
S1200) determinada a partir da técnica PIM96
Figura 4.38 Distribuição de Tamanho de Poros na amostra (P3000
S1000) determinada a partir da técnica PIM
Figura 4.39 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra
P2000 S900
Figura 4.40 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra
P2000 S1000
Figura 4.41 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra
P2000 S1100
Figura 4.42 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra
P2000 \$1200
Figura 4.43 Histograma PIM dos raios dos poros na amostra
P3000 S1000