

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO

ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemos Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452,
CEP 13560-970 – São Carlos, SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Embrapa
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner
Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures
Mourão, Viviane Soares
Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares
Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,
Viviane Soares
Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice,
Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares
Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior
Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui
violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação na publicação.
Embrapa Instrumentação**

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São
Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de
Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira
dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria
Tropical.

© Embrapa 2012



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO ANÓDICO PARA ULTRAMICROFILTRAÇÃO

Alexsandro M. Zimer¹, Maria Manuela P. Machado¹, Lázaro J. Dallacosta¹, Cauê Favero Ferreira¹,
Cauê Ribeiro de Oliveira² e Ernesto C. Pereira^{1,*}

¹Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica –LIEC – Departamento de Química da
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar - São Carlos - SP - Brasil.

²Embrapa Instrumentação Agropecuária – CNPDIA - São Carlos - SP - Brasil.

*ernesto@ufscar.br

Projeto Componente: PCS

Plano de Ação: 4

Resumo

Apresentamos o desenvolvimento de membranas de alumina anódica porosa (AAP) para microfiltração, a partir da anodização galvanostática de alumínio comercial usado para proteção de fogão. Um planejamento fatorial 2^3 foi realizado e envolveu os fatores: densidade de corrente, tipo de eletrólito e concentração dos ácidos. As membranas foram caracterizadas por MEV afim de determinar o diâmetro médio dos poros e a espessura. Os fluxos foram determinados para N_2 e água. Observou-se que as variáveis mais importantes para um bom fluxo e resistência mecânica são o tipo de eletrólito utilizado e a densidade de corrente, respectivamente. Foi conseguido um tamanho de poro de aproximadamente 157 nm e com fluxo médio de $0,84 L h^{-1}$.

Palavras-chave: Alumina anódica porosa, membranas, microfiltração, anodização galvanostática.

Publicações relacionadas

Alexsandro M. Zimer, Maria Manuela P. Machado, Lázaro J. Dallacosta Jr, Cauê Favero Ferreira, Cauê Ribeiro de Oliveira e Ernesto C. Pereira. DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO ANÓDICO PARA ULTRAMICROFILTRAÇÃO. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves-RS. Resumos do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011.

Introdução

A presença de diferentes contaminantes na água utilizada para consumo humano e animal em ambientes com pequena ou nenhuma infraestrutura de saneamento implica em problemas relacionados à saúde pública. Deve-se frisar que qualquer metodologia para purificação de água para consumo precisa levar em consideração seu custo de instalação, manutenção, durabilidade e facilidade de operação. Muitas destas características já estão presentes nos sistemas de filtração atuais. Porém estes sistemas apresentam eficiência na eliminação

de material particulado com tamanho maior ou igual a $1 \mu m$. Desta forma, os elementos filtrantes atuais não são efetivos para retenção de agentes patógenos, cujo tamanho é inferior a $0,2 \mu m$.

Um material que apresenta características viáveis para aplicação em sistemas de ultramicrofiltração é o óxido de alumina anódica porosa, o qual possui nanoestrutura porosa auto-ordenada formada pela oxidação eletroquímica de alumínio em uma solução ácida adequada. A AAP tem sido amplamente estudada há muitas décadas[1] devido as suas únicas propriedades químicas, térmicas, mecânicas, estruturais, ópticas e por possuir um diâmetro

nanoporoso ajustável. As membranas de AAP tem atraído um interesse considerável para aplicações em vários campos das ciências tais como: templates para sínteses e/ou catálise[2], separação molecular[3], adsorção[4], biosensoriamento[5], armazenamento de energia, distribuição de medicamentos[6], membranas para separação de gases[7], e como membranas inorgânica para ultrafiltração d'água[8].

Considerando o exposto acima, este trabalho consiste no desenvolvimento de membranas para ultrafiltração, neste caso, no desenvolvimento de membranas porosas com poros de até 0,2 μm de diâmetro. Deseja-se controlar o tamanho de poro bem como a espessura da membrana, além é claro de obter um sistema de baixo custo e de fácil implementação.

Materiais e métodos

As anodizações foram realizadas em solução de ácido oxálico (Mallinckrodt) e ácido fosfórico (Sigma-Aldrich), ambos em dois níveis de concentração, 0,1 e 0,2 mol L^{-1} . Como as anodizações foram conduzidas em duas etapas, de 30min e 2h [9], uma solução de CrO_3 0,2 mol L^{-1} em ácido fosfórico 0,4 mol L^{-1} , foi utilizada para remover o óxido de alumínio da primeira anodização. Após as anodizações, uma solução de CuCl_2 em ácido clorídrico 20% v/v foi empregada para remover a camada de alumínio não anodizada do outro lado da folha, expondo a camada barreira do fundo dos poros [3]. Por fim, uma solução de ácido fosfórico 0,4 mol L^{-1} foi empregada para remover esta última camada em 4 etapas de 15 min, tornando assim a membrana final permeável a líquidos e gases.

As anodizações foram feitas em uma fonte de corrente de 40 mA, de fabricação própria. Durante a anodização foi monitorado a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (folha de alumínio) e o contra-eletrodo (uma placa de Pt), e a aquisição dos dados foi realizada por um multímetro HP 34410A interfaciado ao software HPVE. A célula eletroquímica usada nas anodizações foi um célula de Teflon® com capacidade de 150 mL, com camisa para termostatar a solução em 20°C e controle de temperatura adicional da amostra de Al por meio de uma placa Peltier® e cooler de resfriamento.

Foi utilizado um alumínio comercial de baixo custo (marca Pratsy) que é comumente empregado na proteção de fogões por possuir uma maior espessura

(25 μm). Áreas circulares de 2,8 cm^2 foram anodizadas em apenas um lado das amostras.

Um planejamento fatorial 2³ foi realizado para a otimização dos parâmetros do sistema, e envolveu três fatores em dois níveis cada: densidade de corrente (0,5 e 0,8 A cm^{-2}), tipo de eletrólito (ácido oxálico e ácido fosfórico) e concentração dos ácidos (0,1 e 0,3 mol L^{-1}).

As membranas de AAP foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (marca Zeiss) quanto ao tamanho dos poros e espessura da camada anodizada. Foi usado o programa ImageJ para calcular o tamanho dos poros e sua distribuição média, nas imagens de FEG das amostras anodizadas. Um fluxo de N_2 foi determinado por meio de um fluxômetro com medidor de pressão eletrônico (Mod. PR100) e bolhometro de 25 mL na saída para medir os tempos de vazão. A partir destes dados, e utilizando a equação de Forchheimer para fluidos não compressíveis [10], o fluxo para água foi determinado para cada membrana.

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta o planejamento fatorial 2³ com os parâmetros: densidade de corrente, tipo de eletrólito e concentração dos ácidos em seus respectivos níveis. Esta Tabela também apresenta os resultados obtidos para a porosidade, espessura e fluxo das membranas em função dos ensaios e da matriz do planejamento. O ensaio 4 mostrou a maior porosidade das membranas obtidas com $157 \pm 56 \text{ nm}$, o que possibilitou um fluxo de aproximadamente $0,84 \text{ L h}^{-1}$. Mesmo existindo membranas com fluxo superiores dentro das condições do planejamento, esta amostra foi escolhida devido a sua maior resistência mecânica, provavelmente devido a espessura de 16,7 μm , que é superior a todas as outras condições do planejamento.

Tabela 1: Planejamento fatorial 2³ e respostas em função da matriz do planejamento.

Variáveis	Parâmetros	Níveis 2 ³				
		-1	1			
1	Densidade de corrente (A cm^{-2})	5	8			
2	Eletrólito	Ác. Fosfórico	Ác. Oxálico			
3	[ácido] mol L^{-1}	0,1	0,3			
Ensaio	1	2	3	Porosidade (μm)	Espessura (μm)	Fluxo ¹ (L h^{-1})
2	-1	-1	-1	$93,0 \pm 36$	1,48	0,50
4	1	-1	1	157 ± 53	16,7	0,84
1	-1	1	1	118 ± 43	3,03	1,2
3	1	-1	-1	117 ± 39	8,52	0,25
5	-1	1	1	$47,7 \pm 15$	13,4	0,33
7	1	1	-1	$32,0 \pm 12$	8,79	1,1
6	-1	1	-1	$28,4 \pm 11$	7,57	0,15
8	1	1	1	$47,9 \pm 17$	10,4	0,90

A Figura 1 apresenta as micrografias de FEG da membrana referente a condição 4 do planejamento fatorial. Na Figura 1a temos a face superior anodizada, mostrando os poros obtidos; em (1b) temos a visão lateral, que além da espessura, nos fornece a informação sobre a tortuosidade dos poros. Por fim, as imagens da base dos poros, antes

(1c) e a após a remoção da camada barreira (1d), etapa necessária para dar vazão as membranas.

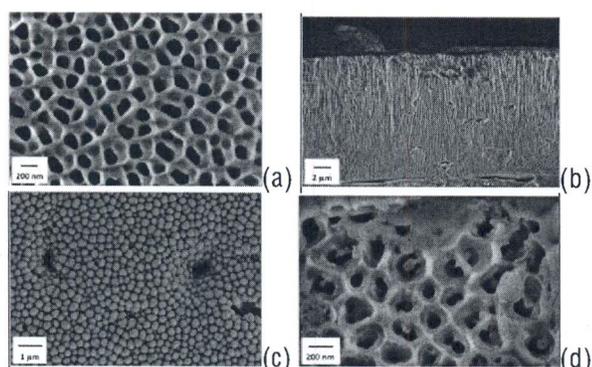


Figura 1: Micrografias de FEG do ensaio 4 mostrando a face superior da membrana (a), a seção transversal (b) e o fundo dos poros antes (c) e após a remoção da camada barreira do fundo dos poros (d).

A análise dos efeitos principais e de interação, para os resultados de tamanho de poro obtidos dentro do planejamento fatorial 2^3 , é mostrada na Tabela 2. É possível observar que o efeito principal é o eletrólito usado nas anodizações, com um peso de 82,22, que é bem acima do limite de significância de 32,75. Este fato já era esperado, pois quando o ácido fosfórico é usado, este causa a dissolução de parte da parede dos poros, durante seu crescimento galvanostático, e incrementa o seu tamanho final nas membranas [11].

Tabela 2: Efeitos principais e de interação entre dois e três fatores para o tamanho dos poros nas membranas.

Efeitos principais	Resultados	Interação de dois fatores	Resultados	Interação de três fatores	Resultados	Limite de Significância
1	-16,85	1-2	14,9	1-2-3	4,18	32,75
2	82,22	1-3	-3,15			Média
3	-25,09	2-3	7,45			80,13

Os resultados de fluxo das membranas são analisados na Tabela 3. Nesse caso, o efeito com maior peso (0,511) sobre o fluxo das membranas, é a interação 1-2 entre a densidade de corrente e tipo de eletrólito. De acordo com o limite de significância de 0,302, a concentração do eletrólito também tem um efeito positivo sobre o fluxo, mas com menor intensidade.

Tabela 3: Efeitos principais e de interação entre dois e três fatores para os fluxos das membranas.

Efeitos principais	Resultados	Interação de dois fatores	Resultados	Interação de três fatores	Resultados	Limite de Significância
1	0,183	1-2	0,511	1-2-3	-0,108	0,302
2	-0,037	1-3	0,183			Média
3	0,564	2-3	-0,303			0,69

As membranas para ultrafiltração foram conseguidas visando à aplicação como filtros de sanitização, processo este que leva à redução dos microrganismos a níveis seguros, ou seja, de acordo com os padrões de saúde pública pré-estabelecidos. Este sistema apresentado aqui pode ser também reconfigurado para membranas virais, ou seja, com poros ainda menores, como o apresentado no ensaio 6, com $28,4 \pm 11$ nm. Neste caso, o fluxo e a resistência mecânica devem ainda ser incrementados este uso.

Conclusões

Membranas inorgânicas nanoporosas de AAP foram obtidas com sucesso, em alumínio de baixo custo, e com porosidade satisfatória para a aplicação como membranas de sanitização de água para consumo humano, devido ao seu tamanho de poro inferior a 0,3 μm .

Com base na distribuição média dos poros e espessura, a melhor membrana foi obtida na condição 4 do planejamento, realizado em uma densidade de corrente de $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ e em solução e ácido fosfórico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Sendo que a resistência mecânica foi o fator determinante para a escolha desta condição.

A análise das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^3 , mostrou que o eletrólito utilizado é o efeito principal para a otimização do tamanho dos poros para a aplicação desejada. Já quando se deseja obter um maior fluxo, é a interação 1-2 entre a densidade de corrente e tipo de eletrólito, é o fator determinante.

Agradecimentos

CNPQ, Capes, Fapesp, EMBRAPA.

Referências

1. T.P. Hoar, N.F. Mott, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* 9, 1959, 97-99.
2. S. Shingubara, *Journal Of Nanoparticle Research* 5, 2003, 17-30.
3. M. Lillo, D. Losic, *Journal Of Membrane Science* 327, 2009, 11-17.
4. W. Shi, Y. Shen, D. Ge, M. Xue, H. Cao, S. Huang, J. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Journal Of Membrane Science* 325, 2008, 801-808.
5. P. Kohli, M. Wirtz, C. Martin, *Electroanalysis* 16, 2004, 9-18.
6. G. Jeon, S.Y. Yang, J. Byun, J.K. Kim, *Nano Letters*, 2004, 1284-1288.
7. Y. Kobayashi, K. Iwasaki, T. Kyotani, a. Tomita, *Journal Of Materials Science* 31, 1996, 6185-6187.
8. A.T. Shawaqfeh, R.E. Baltus, *Journal Of Membrane Science* 157, 1999, 147-158.
9. H. Masuda, K. Fukuda, *Science (New York, N.Y.)* 268, 1995, 1466-8.
10. Z. Wen, G. Huang, H. Zhan, *Hydrogeology Journal* 19, 2011, 563-572.
11. H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 1998, 1340-1342.