

Valdir Aniceto Pereira Junior

**USO COMBINADO DE *TAPE CASTING* E *FREEZE CASTING*
PARA A PRODUÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE
LSCF**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mara Gabriela Novi Quadri

Coorientadores: Prof. Dr. Dachamir Hotza
Prof. Dr. Sergio Gomez

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pereira Junior, Valdir Aniceto

Uso Combinado de *Tape Casting* e *Freeze Casting* para a Produção de Membranas Assimétricas de LSCF / Valdir Aniceto Pereira Junior ; orientadora: Mara Gabriela Novi Quadri ; coorientador, Dachamir Hotza ; coorientador, Sergio Gomez.

154 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. conformação por congelamento. 3. colagem de fitas. 4. síntese hidrotérmica. 5 caracterização física. I. Quadri, Mara Gabriela Novi. II. Hotza, Dachamir. III. Gomes, Sergio. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Valdir Aniceto Pereira Junior

**USO COMBINADO DE *TAPE CASTING* E *FREEZE CASTING*
PARA A PRODUÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE
LSCF**

Esta Tese foi julgada aprovada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 19 de março de 2018.

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Mara G. Novy Quadri
Orientadora/UFSC

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Coorientador/UFSC

Prof. Dr. Sergio Yesid Gomez
Coorientador/UFSC

Dra Priscila L. Rachadel
UFSC

Prof. Dr. Murilo Innocentini
UNAERP

Prof. Dr. Marco Di Luccio
UFSC

Dedico esta Tese à minha família, por estarem
sempre comigo, pelo apoio integral e
incondicional.

*"Se em tudo o mais forem idênticas as várias explicações
de um fenômeno, a mais simples é a melhor"*

William de Ockham

AGRADECIMENTOS

A Deus, que em sua infinita sabedoria me proporcionou paz de espírito e força de vontade para realizar esse sonho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e seu corpo docente, em especial aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

À coordenação do PósENQ e ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por sua disposição em ajudar a todos os alunos.

À minha orientadora Prof^ª. Mara Gabriela Novy Quadri, que desde o começo me presenteou com sua expertise acadêmica e científica, estabelecendo um vínculo de respeito e admiração durante o doutorado.

Aos meus coorientadores, Prof. Dachamir Hotza e Prof. Sergio Gomez, pela paciência, dedicação e conhecimento transmitido durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Doutora Priscila Lemes Rachadel, por sua constante ajuda durante o desenvolvimento desta Tese, pelo apoio, transmissão de conhecimento e conselhos. Sem a sua ajuda nada disso seria possível.

A toda minha família, em especial aos meus pais Valdir e Marlene, ao meu irmão Marcello, minha cunhada Carol e minha sobrinha Cecília, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Aos colegas do LASIPO, Marcelo de Sousa, Rafael Kenji, Stéphanie Pascoal, Clara Calado, Rodrigo Battisti, Camila Gonçalves, Vivian Colonetti, Jeovandro Beltrame, Karin Goss, Eduardo Niehues, Vanderlei de Souza, Celso Vieira, Taysnara Simioni, Deise Tramontin, Andressa Gilioli e todos os outros que de alguma forma contribuíram para a minha pesquisa no laboratório. Em especial ao Celso Vieira que, como aluno de iniciação científica, contribuiu efetivamente na produção do pó cerâmico sintetizado.

A toda equipe do laboratório CERMAT, em especial a Sarah Mozzaquatro, que me auxiliou nas inúmeras análises de MEV. E à equipe do INTELAB, pelo acesso aos equipamentos do laboratório.

Ao Leonardo Contin e a Lisete Contin pelo apoio e ajuda constante durante os últimos meses da pesquisa. Muito Obrigado.

Ao Professor Joe da Costa, que sugeriu a exequibilidade da síntese hidrotérmica para produção do pó de LSCF.

Ao Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini, que viabilizou as análises de permeabilidade dos substratos porosos.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite e contribuições indispensáveis a este trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho durante a pesquisa.

RESUMO

As perovskitas de alto desempenho são materiais promissores para diversas tecnologias de energia renovável. Além das características de projeto, o desempenho dos dispositivos depende tanto do material em si quanto de sua síntese. Este último porque os processos que ocorrem durante a síntese podem produzir estruturas diferentes e, portanto, propriedades diferentes. A primeira abordagem experimental deste trabalho teve como objetivo produzir pós monofásicos LSCF1991 por síntese hidrotérmica, investigando as relações de fase após diferentes tempos de cristalização. O pó produzido também foi sistematicamente caracterizado para avaliar as diferenças com outras técnicas de síntese e seu potencial uso para produzir dispositivos eletroquímicos. Os resultados mostraram que é possível aumentar as vacâncias promovendo a saída de oxigênio durante a cristalização na síntese hidrotérmica, o que resulta em melhora de aproximadamente $\Delta\delta=0,2$ comparativamente ao método que utiliza citrato. O pó monofásico LSCF1991, foi caracterizado, moldado por diferentes rotas e sinterizado, mostrando que o pó é adequado para a fabricação de dispositivos eletroquímicos. A segunda abordagem experimental envolveu a produção de uma membrana assimétrica de LSCF1991. Por apresentar condução mista iônica-eletrônica, esta perovskita pode ser utilizada na forma de membranas densas para separação de oxigênio. Para que o fluxo de oxigênio através dessas membranas seja suficientemente grande, é necessário que estas membranas sejam bastante finas, o que resulta em resistência mecânica limitada. Desta forma torna-se necessária a utilização de um suporte poroso não funcional. O *tape casting* é uma técnica aplicada à produção de corpos finos e densos com espessura controlada, enquanto o *freeze casting* é uma técnica que visa obter materiais porosos com diferentes estruturas e morfologias, as quais são dependentes do processo utilizado. O acoplamento destas duas técnicas de fabricação permite melhorar o desempenho de membranas assimétricas suportadas. Assim, foram desenvolvidas membranas densas de LSCF utilizando a técnica de *tape casting*, e estas foram acopladas a substratos porosos de LSCF, produzidos por *freeze casting*. Nesta última técnica foram utilizadas 3 condições de operação para o congelamento das amostras. As propriedades mecânicas, a porosidade e a permeabilidade dos fluidos foram avaliadas e analisadas através de um planejamento experimental com 3 fatores e 2 níveis de operação: método/temperatura de congelamento (congelador doméstico a -20, *ultra-freezer* a -77 e nitrogênio líquido a -196 °C), carga de sólidos (37, 40 e 43% em massa) e concentração do ligante (1, 2,5 e 4%

em massa). Os resultados indicaram que o movimento da frente de congelamento influenciou significativamente a direção dos poros e a porosidade aberta, com conseqüente alteração das propriedades mecânicas, tensão, deformação e a permeabilidade dos substratos porosos. O substrato poroso e a membrana foram unidos com sucesso e não se observou o aparecimento de fissuras ou delaminação na interface de acoplamento. Pode-se concluir, portanto, que o uso das técnicas combinadas é uma rota de fabricação promissora para produção de estruturas assimétricas planas.

Palavras-chaves: conformação por congelamento, colagem de fitas, síntese hidrotérmica, LSCF, caracterização física, distribuição e controle de poros.

ABSTRACT

High-performance perovskites are promising materials for diverse renewable energy technologies. Beside the design characteristics, the performance of the devices depends on both the material itself as its synthesis. The latter because the processes occurring during the synthesis may produce different structures and therefore different properties. The first experimental approach was aimed at produce single-phase LSCF1991 powders by hydrothermal synthesis, investigating the phase relations after different crystallization times. The powder produced was also systematically characterized to appraise differences with other synthesis techniques and its potential use to produce electrochemical devices. The results showed that it is possible to increase oxygen deficiency by promoting the exit of oxygen during crystallization in the hydrothermal synthesis, producing an improvement of approximately $\Delta\delta = 0.2$ compared to the citrate method. The single-phase powder LSCF1991, was fully characterized, shaped by different routes and sintered to demonstrate the suitability of the powder for the manufacture of electrochemical devices. The second experimental approach involved the production of an asymmetric membrane of LSCF1991. This perovskite is a material that presents mixed ionic-electron conduction, and can be applied to dense membranes for oxygen separation. The smaller the thickness, higher the oxygen flow through these membranes. However, thin membranes show limited mechanical strength and using of non-functional porous support is indispensable to maintain its integrity. Tape casting is a technique applied for production of thin and dense bodies with controlled thickness, while freeze casting is a method for manufacturing porous materials. However, the porosity obtained depends on the process applied. Coupling these two manufacturing techniques allows the performance improvement of dense membranes. In this work, LSCF dense membranes were developed by tape casting, and coupled to LSCF porous substrates obtained by freeze casting. Different operating conditions were used and their influence on the porous substrate was evaluated. An experimental design considered the 3 factors and 2 levels: method and freezing temperature (domestic freezer at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ultra-freezer at $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ and liquid nitrogen at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), solids loading (37%, 40% and 43% by weight) and binder concentration (1%, 2.5% and 4% by weight). Mechanical properties, porosity and fluids permeability were evaluated as responses. Results indicated that the movement of the freezing front significantly influenced the pore direction and the open porosity, modifying tension, deformation and permeability values of the porous

substrates. This support and the dense membrane were successfully attached and no cracking or delamination appeared at the coupling interface. Therefore, combining both techniques is a promising manufacturing route for the production of flat asymmetrical structures.

Keywords: freeze casting, tape casting, hydrothermal synthesis, LSCF, physical characterization, pore distribution and control.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Descrição simplificada do processo de produção de gases a partir do ar pelo método criogênico.....	33
Figura 2. Transporte de oxigênio através de uma membrana MIEC.	36
Figura 3. Defeitos importantes em óxidos: (a) Schottky e (b) Frenkel.....	38
Figura 4. Mecanismos de difusão através de (a) vacância, (b) sítio intersticial e (c) deslocamento de átomo vizinho.....	38
Figura 5. Estrutura geral de uma perovskita.	42
Figura 6. Exemplos de estruturas celulares e porosas: (a) células prismáticas equivalentes; (b) espumas cerâmicas.....	47
Figura 7. Classificação e aplicações distintas de acordo com tamanho, volume e interconectividade de poros.....	48
Figura 8. Esquema simplificado da rota de processamento utilizado no método da réplica para a produção de cerâmica macroporosa.....	49
Figura 9. Esquema simplificado da rota de processamento utilizado no método da fase sacrificial para produção de cerâmica macroporosa.	50
Figura 10 – Esquema simplificado da rota de processamento utilizando o método de formação direta de espuma para produção de cerâmica macroporosa.	51
Figura 11 – Esquema representativo das etapas da técnica de <i>freeze casting</i> : a) preparo da suspensão; b) congelamento; c) sublimação; d) sinterização.	52
Figura 12. Representação esquemática da influência da concentração de soluto (C_0), do super-resfriamento constitucional (SRC), da velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> (V_L) e o gradiente de temperatura (G_L) na formação das estruturas de solidificação.	56
Figura 13. Representação das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3).....	57
Figura 14. Microestruturas típicas obtidas a partir da técnica de <i>freeze casting</i> com diferentes combinações de pó cerâmico/líquido: (a) alumina/água; (b) alumina/álcool terc-butílico; (c) SiC/canfino; (d) LSCF/água.....	60
Figura 15. Representação esquemática para formação dos cristais de gelo lamelares: (a) estrutura de cristal de gelo; (b) difusão de crescimento dos cristais.	60

Figura 16. Micrografia de uma estrutura cerâmica porosa produzida por <i>freeze casting</i> aquoso, apresentando poros na forma de canais unidirecionais de longo alcance.....	61
Figura 17. Imagens obtidas por MEV de materiais submetidos a resfriamento (a) unidirecional e (b) homogêneo.	62
Figura 18. Influência do tamanho de partícula na morfologia dos poros de amostras preparadas via <i>freeze casting</i> . Os detalhes dos cristais são replicados quando partículas pequenas são utilizadas (a), porém quando partículas grandes são usadas isso não ocorre (b).	63
Figura 19. Reator hidrotérmico utilizado na síntese do pó de LSCF.	72
Figura 20. Fluxograma das etapas de síntese do pó de LSCF.....	73
Figura 21. Esquema do processo de <i>tape casting</i>	76
Figura 22. Representação ilustrativa do procedimento experimental que foi empregado no congelamento da suspensão usando nitrogênio líquido.....	79
Figura 23 – Representação ilustrativa do procedimento experimental empregado no congelamento da suspensão em <i>ultrafreezer</i> a -77 °C e <i>freezer</i> doméstico -22 °C.	80
Figura 24. Esquema de corte para produção do suporte poroso de LSCF obtido via <i>freeze casting</i>	81
Figura 25. Fluxograma de produção das membranas assimétricas através do acoplamento da membrana planar nos substratos porosos.	81
Figura 26. Esquema do aparelho empregado para o teste de “ <i>Ball on three balls-B3B</i> ”.	84
Figura 27. Esquema do permeâmetro utilizado nos ensaios de permeabilidade.	85
Figure 28. TG (Weight)- DSC (Heat Flow) curves for LSCF1991 powder after 5h crystallization.	91
Figure 29. XRD patterns for synthesized powders with different crystallization times (CT).	92
Figura 30. (A) Oxygen stoichiometry in LSCF1991 powder produced by hydrothermal synthesis. (B) Oxygen deficiency of LSCF1991; this work and produced by the citrate method ^[24] , and BSCF ^[25] , vs. Temperature.....	95
Figure 31. Isotherm of adsorption/desorption of LSCF powder, obtained after 5 h of crystallization.	96
Figure 32. (A) Zeta potential and (B) particle size distribution of LSCF5h powder.	97

Figure 33. Morphology of the particles-agglomerates of LSCF5h powder.98

Figure 34. (A) General view of a green tape of LSCF. (B) Sintered tape and support.99

Figure 35. MEV-EDS element maps for dry LSCF5h powder.100

Figure 36. Illustrative representation of the experimental procedure for the freezing of the suspension using liquid nitrogen.109

Figure 37. SEM micrographs of the surface of the porous substrates of LSCF produced by freeze casting, with the experiment E1 (a), E3 (b), E5 (c), E6 (d), E10 (e) and E11 (f).114

Figure 38. SEM micrographs of the pore substrates of LSCF produced by freeze casting, the experiment E1 (a), E3 (b), E9 (c), E11 (d), E5 (e) and E6 (f).115

Figure 39. Pareto plot (a-c-e) and effects (b-d-f) of the significance factors for total, open porosity and surface area of porous LSCF substrates.119

Figure 40. Pareto plot (a-c) and effects (b-d-e) of the significance factors for mechanical stress and strain properties of porous LSCF substrates.121

Figure 41. Pareto plot (a-b) and effects (c-d-e-f) of the significance factors for the permeability constants k_1 and k_2 of the porous LSCF substrates.124

Figure 42. Graph of permeability constants k_1 and k_2 showing the location of support from batches E1 to E11 on the permeability map.125

Figure 43. Microstructure of an asymmetric membrane (a) produced LSCF and expansion of the upper layer with the surface of the micrograph (b) and XDR of LSCF membrane.126

Figure 44. Typical SEM micrographs of cross sections of the asymmetric structures (membrane + substrate) of LSCF (a: E2), (b: E3), (c: E6), (d: E7), (e: E8), (f: E9), (g: E10) (h: transversal section dense membrane of LSCF produced by tape casting).128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais e propriedades de substratos porosos para suporte de membranas MIEC.	67
Tabela 2. Reagentes utilizados na rota hidrotérmica de síntese.	71
Tabela 3. Variáveis de entrada e níveis do planejamento experimental completo empregado nos experimentos.	77
Tabela 4. Codificação dos experimentos relacionando os níveis para cada variável de entrada.	77
Tabela 5. Caracterização dos materiais e amostras cerâmicas produzidas.	82
Tabela 6. Parâmetros de ensaio de permeabilidade.	85
Table 7. Lattice parameters, mean crystallite size and refinement indexes for LSCF powder obtained at different crystallization times (CT) of 5, 7 and 12 hours, after calcination at 900 °C for 4h.	93
Table 8. Actual pycnometry density of LSCF powder determined by gas He.	95
Table 9. Input variables of the experimental planning, and the levels for each variable.	107
Table 10. Total and open porosity data, surface area, strain, deformation and permeability constants k_1 and k_2 , from the proposed experimental design in the development of the porous substrates of LSCF by freeze casting.	117
Table 11. MIEC membranes of LSCF on porous substrates: materials and properties.	129
Tabela 12. ANOVA do planejamento experimental adotado para as variáveis dependentes: (a) Porosidade total, (b) Porosidade aberta, (c) Área superficial, (d) Tensão, (e) Deformação, e Constantes de Permeabilidade (f) k_1 e (g) k_2	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO _{3±δ}	Fórmula geral de perovskitas
B3B	<i>Ball on three balls</i>
CERMAT	Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos
DIL	Dilatometria
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
INTELAB	Laboratório de Tecnologias Integradas
LASIPO	Laboratório de Sistemas Porosos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIEC	<i>Mixed Ionic Electronic Conducting</i>
p	p-valor
PVA	Poli-álcool vinílico
SRC	Super Resfriamento Constitucional
TGA	Análise termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área útil de escoamento
a	Eixo cristalográfico na direção a
c	Eixo cristalográfico na direção c
C_0	Concentração de soluto
D	Diâmetro útil de escoamento
G_L	Gradiente de temperatura
k_1	Constante de permeabilidade Darciana
k_2	Constante de permeabilidade não-Darciana
P_1	Pressão de referência do sistema
P_2	Pressão inicial do gás
P_e	Pressão do ar na entrada da amostra
P_s	Pressão atmosférica de entrada na amostra
Q	Vazão
R_{wp}	Erro ponderado percentual (<i>weighted error</i>)
S	Intensidade de erro percentual observado/calculado
T	Temperatura
V_L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>
V_p	Volume da amostra
V_s	Velocidade superficial do ar
ZP	Potencial zeta (<i>zeta potential</i>)
w_1	Massa da amostra seca
λ_1	Ramificação interdendrítica primária
λ_2	Ramificação interdendrítica secundária
λ_3	Ramificação interdendrítica terciária
ρ_a	Densidade da água
ρ	Densidade do ar
Σ	Resistência mecânica à compressão
x	Porosidade total
μ	Viscosidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	29
1.1 JUSTIFICATIVA.....	29
1.2 Estrutura da tese.....	30
1.3 OBJETIVOS.....	31
1.3.1 Objetivo Geral.....	31
1.3.2 Objetivos Específicos.....	31
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	33
2.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO.....	33
2.2 MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE OXIGÊNIO.....	34
2.2.1 Mecanismo de Transporte de Oxigênio por Membranas Cerâmicas do Tipo MIEC.....	36
2.2.2 Mecanismo de Difusão e Teoria dos Defeitos.....	37
2.3 Síntese de pós cerâmicos.....	39
2.3.1 Síntese Hidrotérmica Convencional.....	39
2.3.2 Síntese de Perovskitas.....	41
2.4 Membranas e Suportes Cerâmicos.....	42
2.4.1 Produção de Membranas Cerâmicas.....	44
2.4.2 Colagem de fitas (<i>Tape casting</i>).....	44
2.5 Cerâmicas CELULARES E Porosas.....	46
2.5.1 Principais Técnicas de Produção de Cerâmicas Porosas.....	49
2.5.2 <i>Freeze Casting</i>.....	51
2.5.2.1 Processamento Cerâmico por Freeze Casting.....	52
2.5.2.2 Derivações do Processo de Freeze Casting.....	53
2.5.2.2.1 Congelamento em Placas (Double-Sided	
Freezing).....	53
2.5.2.2.2 Resfriamento de Colagem de Fitas (Freeze Tape	
Casting).....	53
2.5.2.2.3 Campo de Resfriamento Direcionado (Field	
Directed Freeze Casting).....	54
2.5.2.3 Solidificação Controlada da Suspensão.....	55
2.5.2.4 Sublimação do Líquido Congelado e Densificação do	
Corpo a Verde.....	58

2.5.3 Estrutura e Propriedades de Cerâmica Porosa Fabricada por Freeze Casting.....	58
2.5.3.1 Orientação da Macroporosidade.....	61
2.5.3.2 Influência dos Parâmetros de Processo.....	62
2.5.4 Influência da Microestrutura Obtida por Freeze Casting nas Propriedades Mecânicas.....	64
2.6 Fabricação de membranas mic assimétricas.....	66
3 METODOLOGIA GERA.....	71
3.1 MATERIAIS.....	71
3.1.1 Caracterização do pó de LSCF.....	73
3.1.1.1 Difratomia de Raios-X.....	73
3.1.1.2 Análises térmicas.....	73
3.1.1.3 Densidade.....	74
3.1.1.4 Potencial zeta e tamanho de partícula.....	74
3.1.1.5 Titulação iodométrica.....	74
3.1.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X.....	74
3.2 MÉTODOS.....	75
3.2.1 Produção de Membrana Planar Densa de LSCF por Tape Casting.....	75
3.2.2 Fabricação de Substrato Poroso de LSCF por Freeze Casting.....	76
3.2.2.1 Planejamento experimental.....	76
3.2.2.2 Formulações das suspensões para elaboração dos suportes.....	77
3.2.2.3 Congelamento da suspensão.....	78
3.2.2.4 Pré-sinterização do Suporte de LSCF.....	80
3.2.3 Acoplamento da Membrana ao Suporte.....	81
3.1.4 Caracterização Estrutural e Física.....	82
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.1 Enhanced LSCF Oxygen Deficiency and Manufacturability of Powder Produced by Hydrothermal Synthesis.....	87
4.1.1 Introduction.....	87
4.1.2 Experimental.....	88
4.1.2.1 Hydrothermal synthesis.....	88
4.1.2.2 Characterization of LSCF powder.....	89
4.1.2.3 Membrane.....	90

4.1.3 Results and Discussion	90
4.1.3.1 Phases Relations and Oxygen Deficiency.....	90
4.1.3.1 Powder Characterization and Manufacture.....	95
4.1.4 Conclusions	100
4.1.5 References	101
4.2.1 Introduction	105
4.2.2 Experimental	106
4.2.2.1 LSCF Porous Support.....	106
4.2.2.2 Suspensions Formulation for the Preparation of the Supports.....	107
4.2.2.3 Suspension Freezing.....	108
4.2.2.4 Pre-sintering of LSCF Supports.....	109
4.2.2.5 LSCF Dense Membrane.....	110
4.2.2.5 Coupling the Membrane to the Porous Support.....	110
4.2.2.6 Structural and Physical Characterization.....	110
4.2.3 Results And Discussion	113
4.2.3.1 Porous Substrates Produced by Freeze Casting.....	113
4.2.3.2 Asymmetric Membrane Characteristics.....	116
4.2.3.3 Porosity and Surface Area (BET).....	118
4.2.3.4 Mechanical Behavior.....	120
4.2.3.5 Fluid Permeability of the Porous Supports.....	122
4.2.3.6 Morphological Analysis.....	125
4.2.4 Conclusions	130
4.2.5 References	130
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	137
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
7 REFERÊNCIAS	141
8 APÊNDICE A	153

1. INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

A separação de O₂ em escala industrial é realizada usualmente pela destilação criogênica, um processo caro devido à alta demanda energética, pois necessita operar a temperaturas muito baixas e pressões elevadas (OSMANBEYOGLU; HUR; KIM, 2009; KOVALEVSKY et al., 2011; RACHADEL et al., 2014). Em contrapartida, as membranas de condução mista iônica e eletrônica (*Mixed Ionic–Electronic Conducting* – MIEC) são alternativas promissoras para a purificação de oxigênio do ar, devido à sua alta seletividade para a separação de oxigênio e elevada eficiência quando comparada ao processo criogênico (ARAKI et al., 2008).

O tipo mais comum de material que exhibe propriedades de condução tanto iônica quanto eletrônica são as perovskitas. A estrutura da perovskita permite o transporte de oxigênio do ar, na forma ionizada, devido aos defeitos na estrutura cristalina causado pelas vacâncias de oxigênio. Quando a membrana densa de perovskita é submetida a condições de alta temperatura juntamente a uma diferença de pressão parcial, ocorre um aumento na concentração de vacâncias e consequentemente no fluxo de O₂. Como resultado, membranas densas de perovskitas podem separar oxigênio a um grau de pureza de 100% (ISHIHARA, 1998; HONG; CHEN; CAO, 2001; SILVA et al., 2012).

LSCF (La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}) é uma das perovskitas usadas para produção de membranas MIEC por apresentar boa eficiência no processo de separação de oxigênio. Apesar de existir diversas rotas de síntese desse óxido misto cerâmico, o processo hidrotérmico é o mais adequado do ponto de vista ambiental, além de permitir um controle considerável da morfologia, do tamanho de partículas e do grau de pureza.

A equação de Wagner (SUNARSO et al., 2008) estabelece que o fluxo de oxigênio através de uma membrana densa MIEC de perovskita pode ser aumentado através da redução da espessura da membrana. Para tanto, a colagem de fitas (*tape casting*) tem se mostrado uma técnica bem sucedida para produzir microestrutura controlada e fitas finas e densas (BAUMANN et al., 2011; ETCHEGOYEN; CHARTIER; DEL-GALLO, 2006). No entanto, a produção de membranas finas tem como limitante a fragilidade mecânica, e a utilização de um suporte poroso permite a estabilização estrutural, especialmente no caso destas serem planares (LEMES-RACHADEL et al., 2014).

Desta forma, é necessário o estudo detalhado do tipo de material, bem como da estrutura porosa do suporte para que essas membranas planares suportadas em substratos porosos (membranas assimétricas) apresentem uma boa eficiência de aplicação.

Outro ponto relevante para a produção desses suportes porosos está condicionado à técnica de conformação cerâmica. Normalmente, os métodos de processamento desses materiais porosos incluem as técnicas de réplica, modelo (*template*) de sacrifício ou espumação direta (STUDART et al., 2006). Além disso, a potencialidade das cerâmicas porosas frente a outros materiais cerâmicos está diretamente ligada ao controle adequado do tamanho, da forma e principalmente da quantidade de poros disponíveis.

A conformação por congelamento (*freeze casting*) é uma técnica capaz de controlar a estrutura e a morfologia dos poros desses materiais. Envolve a preparação de uma suspensão líquida que é congelada e submetida à secagem por sublimação do líquido congelado com subsequente sinterização para densificar a estrutura (DEVILLE, 2008).

As vantagens do *freeze casting* são diversas, e vão desde a não agressão ao meio ambiente, pois minimiza a concentração de aditivo orgânico empregado no processo, em especial quando se utiliza água para o preparo da suspensão (HÖHNE et al., 1990). Além disso, essa técnica oferece a possibilidade de ajuste de um determinado valor de porosidade com obtenção de canais unidirecionais interconectados (MAXWELL; GURNICK; FRANCISCO, 1954; SOFIE; DOGAN, 2004; LI; LU; WALZ, 2012). Essas características são essenciais para a produção de substratos a serem acoplados a membranas MIEC, com poros orientados e interconectados capazes de melhorar o fluxo de ar até a membrana.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

Este documento foi formatado em capítulos, como descrito a seguir:

- Capítulo 1: introdução, justificativa e objetivos da pesquisa.
- Capítulo 2: revisão bibliográfica do assunto em questão.
- Capítulo 3: metodologia experimental geral desenvolvida em todo este trabalho, descrita resumidamente nos artigos dos capítulos seguintes, os quais correspondem aos resultados e discussões deste trabalho.

- Capítulo 4: resultados e discussões desta tese, que está dividido em dois artigos experimentais:

4.1 Enhanced LSCF Oxygen Deficiency and Manufacturability of Powder Produced by Hydrothermal Synthesis.

4.2 LSCF Asymmetric Membranes Produced by Combining Tape Casting and Freeze Casting.

- Capítulo 5: conclusões e considerações finais.

- Capítulo 6: sugestões para trabalhos futuros.

- Capítulos 7: referências bibliográficas e apêndice com tabelas referentes a Análises de Variância.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização de membranas assimétricas de LSCF (La, Sr, Co, Fe), produzidas por acoplamento de membranas planares obtidas via *tape casting* a suportes porosos produzidos pela técnica de *freeze casting*.

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta tese foram:

- obter pó cerâmico de composição $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) através da síntese hidrotérmica convencional e sua caracterização;
- desenvolver substratos porosos, com poros lamelares unidirecionais a partir de suspensões aquosas de LSCF por *freeze casting*, utilizando diferentes formulações contendo agente ligante biodegradável;
- avaliar os parâmetros de operação na qualidade dos poros formados;
- analisar o suporte poroso quanto ao desempenho mecânico.

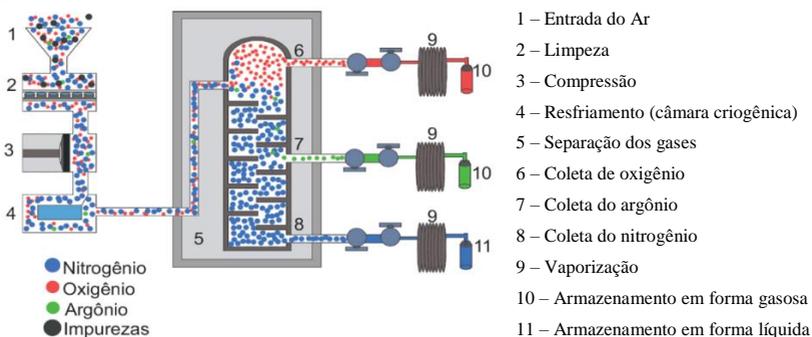
- produzir membrana MIEC planar por *tape casting* e caracterizá-la cristalográfica e microestruturalmente;
- promover o acoplamento da membrana nos substratos;
- analisar a microestrutura do substrato poroso bem como a membrana assimétrica produzida.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO

O oxigênio (O_2) é uma das matérias-primas mais importantes para a indústria química, caracterizado como um gás incolor, inodoro, insípido que a $-183^\circ C$ se transforma em um líquido de coloração azul claro. Atualmente a separação de O_2 do ar, em grande escala, é realizada pelo processo criogênico (BÜCHLER et al., 2007; DYER, 2000) que usa destilação a baixíssimas temperaturas, garantindo uma pureza extremamente alta para o oxigênio (DYER, 2000). O fluxograma apresentado na Figura 1 mostra as etapas mais importantes da produção criogênica de gases do ar. Essas plantas de separação de gases produzem, além de oxigênio, nitrogênio e argônio.

Figura 1. Descrição simplificada do processo de produção de gases a partir do ar pelo método criogênico.



Fonte: Autor.

O processo criogênico envolve inicialmente a purificação do ar que consiste na remoção de contaminantes, incluindo vapor de água, CO_2 e hidrocarbonetos, seguida de compressão. Posteriormente, o ar é resfriado através de trocadores de calor ou através de sistemas de refrigeração mecânica. Então, na coluna de destilação, os componentes do ar são separados por aquecimento e resfriamento repetidos. Por fim, trocadores de calor resfriam o ar a temperaturas criogênicas ($-185^\circ C$) (ZHU; LEGG; LAIRD, 2010).

O oxigênio purificado é aplicado principalmente em tratamento de efluentes, máquinas de corte a laser, geração de ozônio, fundição (aço, alumínio, chumbo e outros metais), indústria farmacêutica e metalúrgica

(solda e oxicorte rústico), siderurgia, indústria de lâmpadas (OSRAM, GE), fornos de combustão e cerâmicos, reciclagem de metais, brasagem e medicina, em inalações e aparelhos de respiração artificial contra envenenamentos provocados por gases, entre outros (LEO; LIU; COSTA, 2009; DINATEC INDÚSTRIA, 2015).

O processo de separação de oxigênio para uso industrial é, portanto, muito importante, considerando a ampla gama de aplicações. Em 2011, a produção em escala mundial foi de mais de 100 milhões de toneladas de O₂. Sabe-se que houve uma expansão desde então, já que potencialmente muitas tecnologias de energia limpa em grande escala demandam o uso deste gás (EMSLEY, 2011).

A necessidade de suprir a demanda energética de produção deste gás, simultaneamente à redução dos gases de efeito estufa, intensificaram os estudos nessa área tecnológica, principalmente as do "carvão limpo" (*clean coal*), incluindo a oxicombustão e gaseificação do carvão (HAWORTH et al., 2011).

Alternativamente, a tecnologia de membranas cerâmicas densas possui um grande potencial para separação do O₂ do ar. As membranas MIEC têm atraído enorme interesse nas últimas quatro décadas (SUNARSO et al., 2008).

Comparando com os processos convencionais de produção de oxigênio, o emprego das membranas MIEC na geração de energia para produção de carvão pode reduzir em até 35% os gastos com a produção de O₂ (DOUKELIS et al., 2015). No entanto, mesmo que os estudos relacionados a essas membranas e àquelas inorgânicas (RANGEL, 1997) tenham crescido nos últimos anos, ainda não houve uma propagação comercial ampla. Isso se deve à baixa estabilidade mecânica e *design* pouco adequado que essas membranas apresentam (YANG et al., 2005b).

2.2 MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE OXIGÊNIO

As membranas que são utilizadas na tecnologia de separação de oxigênio podem ser de dois tipos: as de condução de oxigênio puro e as condutoras mistas iônico-eletrônicas (MIEC).

No processo de separação, a força motriz do sistema tem que ser suficiente para que oxigênio permeie através da membrana. Essa força motriz, na forma de um gradiente de potencial elétrico ou um gradiente de potencial químico, representa o componente de pressão parcial do gás (SUNARSO et al., 2008).

O primeiro trabalho sobre o desenvolvimento de MIEC foi realizado por Takahashi e seus colaboradores em 1976, e desde então as pesquisas sobre esse tipo de material se intensificaram consideravelmente. Os principais compostos MIEC que foram sintetizados e caracterizados por essas pesquisas são os de perovskitas e fluoritas. Esses compostos são interessantes para produção de membranas cerâmicas densas, pois apresentam condutividade iônica e eletrônica significativa para oxigênio em ambientes de altas temperaturas (SUNARSO et al., 2008).

Cales e Baumard (1982) introduziram o conceito de óxidos sólidos de condução mista para membranas semipermeáveis ao oxigênio, enquanto que pesquisas posteriores se limitaram a melhorias de condutores iônicos de oxigênio para uso em células de combustível.

Os estudos mais recentes na área visam introduzir a condutividade eletrônica em materiais que são predominantemente condutores iônicos. Na área cerâmica, o maior fluxo de oxigênio geralmente ocorre em membranas densas a base de perovskita em temperaturas acima de 600 °C. Essa eficiência na separação de oxigênio é atribuída a vacâncias na estrutura cristalina, as quais garantem que apenas íons de oxigênio se difundam através da membrana (BOUWMEESTER; BURGGRAAF, 1997).

Comercialmente, a tecnologia de membrana de condução mista é empregada na separação de oxigênio do ar, em alta temperatura, e integrada a um sistema de turbina a gás para recuperação de energia a partir do fluxo não permeante da membrana (KANG et al., 1996).

A literatura traz uma infinidade de trabalhos sobre a modificação e aplicação de materiais MIEC na separação e purificação de oxigênio em processos catalíticos, como a revisão apresentada por Yang et al., (2005b). Essa revisão descreve os trabalhos envolvendo membranas de perovskita permeáveis ao oxigênio em reatores, que permitem aumentar o fluxo de permeação. Também é detalhada a teoria do mecanismo de difusão do oxigênio através da membrana, além das potenciais aplicações em diferentes áreas.

Apesar da notória eficiência de purificação no processo de separação de oxigênio, as membranas MIEC densas possuem como ponto negativo a baixa resistência mecânica, necessitando serem suportadas em substratos porosos.

Independentemente da técnica de deposição, os substratos ou suportes devem possuir características essenciais para que a eficiência da membrana não seja afetada. Como características desejadas tem-se a alta porosidade, poros interconectados, alta taxa de permeação na difusão do

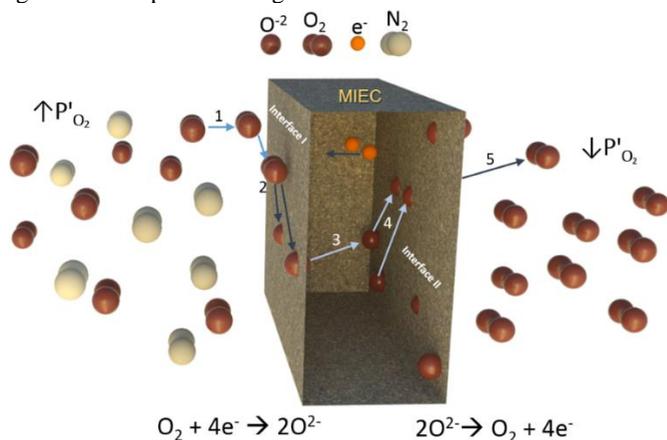
gás, estabilidade química, alta resistência mecânica e estabilidade às altas temperaturas de operação (600-900 °C).

2.2.1 Mecanismo de Transporte de Oxigênio por Membranas Cerâmicas do Tipo MIEC

No caso de membranas do tipo MIEC, o oxigênio é transportado na forma iônica. Para obedecer às propriedades elétricas de neutralidade, faz-se necessário um fluxo simultâneo de elétrons no sentido contrário para compensar o fluxo e carregar o oxigênio. As membranas MIEC não necessitam de eletrodos para operar, mas requerem que o sistema proporcione diferença de pressão de oxigênio em ambos os lados da membrana (BADWAL; CIACCHI, 2001).

A Figura 2 apresenta as cinco fases em que o transporte de oxigênio pode ocorrer através de uma membrana MIEC: 1 – transferência de massa gasosa de O_2 a partir da corrente de gás para a superfície da membrana (lado de alta pressão $\uparrow P'_{O_2}$); 2 – adsorção das moléculas de O_2 seguida por dissociação em íons (reação de superfície na interface I); 3 – transporte de íons de oxigênio através da membrana (difusão por unidades de íons na membrana); 4 – associação de íons de oxigênio, seguido por dessorção de moléculas de oxigênio (reação de superfície na interface II); 5 – transferência de massa do O_2 a partir da superfície da membrana para a corrente gasosa (lado de baixa pressão $\downarrow P'_{O_2}$) (MANNING, 1996; RUIZ-TREJO et al., 1998; ISHIHARA, 1998; LANE et al., 1999).

Figura 2. Transporte de oxigênio através de uma membrana MIEC.



Fonte: Autor.

As fases 2, 3 e 4 são as mais importantes no processo; a 2 e 4 são amparadas pela cinética de reações de troca de superfície entre as interfaces I e II; já a fase 3, é regida pelas propriedades de transporte por unidades de íons (volume de difusão) (LEMES-RACHADEL et al., 2014).

Para uma membrana MIEC, a região na qual ocorre a maior resistência é considerada o fator limitante para a taxa de permeação de O₂. Já o grau de resistência nas interfaces I e II é afetado pela natureza do material, como por exemplo membranas MIEC de perovskita. Assim, a resistência em um alto volume de difusão é proporcional à espessura da membrana (ISHIHARA, 1998; RUIZ-TREJO et al., 1998).

2.2.2 Mecanismo de Difusão e Teoria dos Defeitos

A teoria dos defeitos foi deduzida a partir de uma gama de materiais MIEC, proporcionando a compreensão do transporte iônico e eletrônico, em particular para purificação ou separação de um determinado composto de interesse.

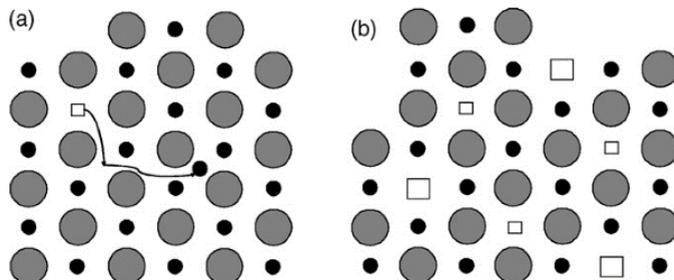
Sabe-se que é muito raro encontrar um composto inorgânico que não apresente imperfeições em seu arranjo atômico. Assim, a presença de falhas, também conhecidas como defeitos, pode ser associada à redução da energia livre de Gibbs (WEST, 2013).

A presença de defeitos em matérias diversos causa um aumento considerável na entropia, pelo simples fato de que há muitas posições possíveis a serem ocupadas no arranjo cristalográfico. Quando esse material está em um ambiente de alta temperatura, aumenta-se a concentração de defeitos devido ao rompimento de algumas ligações entre os átomos da estrutura cristalográfica, resultando em um valor mais elevado de entropia (KINGERY, 1977).

Esses defeitos são geralmente classificados como defeitos eletrônicos ou estruturais. Os eletrônicos referem-se à ionização intrínseca, ou excitação dos elétrons de valência, para níveis de orbitais mais elevados ou para manter a neutralidade do sistema (KINGERY, 1977; WEST, 2013).

A Figura 3 mostra dois defeitos pontuais comuns que podem ocorrer em óxidos: (a) defeito de Schottky, no qual uma vaga é formada por átomos ou íons que deixam o seu sítio regular para se tornar átomos ou íons intersticiais e (b) defeito de Frenkel, em que um número igual de vacâncias de cátions e ânions ocorrem simultaneamente.

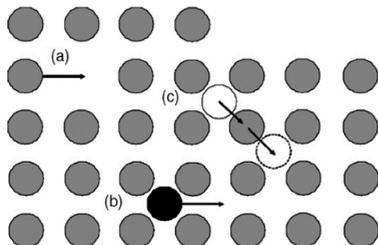
Figura 3. Defeitos importantes em óxidos: (a) Schottky e (b) Frenkel.



Fonte: Kingery (1977).

Outros meios de transportes de átomos ou íons no interior da estrutura cristalina também são possíveis e contribuem para a rede de difusão, conforme ilustrado na Figura 4. (ENKE, 1974).

Figura 4. Mecanismos de difusão através de (a) vacância, (b) sítio intersticial e (c) deslocamento de átomo vizinho.



Fonte: Enke (1974).

Apesar de ocorrerem muitos tipos de defeitos na estrutura cristalina, os dois defeitos que mais ocorrem são os de linha e de superfície. Esses defeitos favorecem consideravelmente os processos de difusão (Figura 4). A partir desses mecanismos de difusão, as membranas densas MIEC de perovskita exibem significativa condutividade iônica e eletrônica ao oxigênio a temperaturas elevadas (SUNARSO et al., 2008).

Esse processo permite o transporte iônico de oxigênio do ar devido ao diferencial de pressão parcial de oxigênio através da membrana, proporcionando a força motriz para o deslocamento dos íons de oxigênio. Os elétrons envolvidos na oxidação eletroquímica, na redução de íons de oxigênio e nas moléculas de oxigênio, são respectivamente transportados na direção oposta, assegurando assim a neutralidade elétrica global. O

resultado para esse mecanismo de difusão em membranas densas MIEC produzidas sem defeitos é a obtenção de oxigênio com extrema pureza (SUNARSO et al., 2008).

2.3 SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS

No que se refere à síntese de pós cerâmicos, alguns parâmetros devem ser observados na escolha do método, pois são eles que proporcionam um melhor controle de área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração dos pós produzidos.

As propriedades dos pós e o comportamento de sinterização dos compactos são influenciados pelo tipo de processamento no qual se obtém esses materiais. Em particular, pós cerâmicos nanocristalinos, obtidos por síntese química, têm como características intrínsecas a alta reatividade e homogeneidade química, permitindo o uso de temperaturas de sinterização mais baixas à medida que se obtém microestruturas mais homogêneas (KIMURA, 2011; PALMERO, 2015).

Determinados métodos de síntese têm sido empregados para obtenção de óxidos mistos, visando sua utilização como insumos para manufatura de diversos componentes. Os principais métodos para síntese de pós, utilizados no processamento cerâmico avançado, são: síntese por combustão, processo sol-gel, método dos precursores poliméricos, síntese hidrotérmica, síntese via plasma, síntese por micro-ondas, método da coprecipitação, liofilização (*freeze drying*) e pirólise por nebulização (*spray pyrolysis*) (PALMERO, 2015).

Algumas sínteses podem apresentar mais vantagens do que desvantagens, considerando o tipo de aplicação do material cerâmico que se quer obter. Um desses métodos é o que envolve a síntese hidrotérmica, amplamente utilizado para sintetizar materiais cristalinos. Essa síntese promove a cristalização em temperaturas acima de 100°C e em meio aquoso (KIMURA, 2011). As particularidades desse método de síntese são abordadas a seguir.

2.3.1 Síntese Hidrotérmica Convencional

Dentre as diferentes rotas químicas que existem, os sistemas hidrotérmicos são caracterizados como versáteis, no que diz respeito à formação e cristalização de óxidos cerâmicos em baixas temperaturas. Em meados do século XIX, teve início por geólogos, o estudo hidrotérmico através de simulações em laboratório dos fenômenos hidrotérmicos

naturais. Já no século XX, a síntese hidrotérmica foi apontada como uma tecnologia proeminente para a síntese de materiais, sobretudo no campo da hidrometalurgia e para produção de materiais cristalinos, especialmente zeólitas e outros minerais contendo silicato (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

Nos últimos 15 anos, houve uma evolução em pelo menos 10 vezes o número de trabalhos científicos que empregaram a síntese hidrotérmica para a produção de pós cerâmicos. Esse crescente teve como destaque os trabalhos desenvolvidos na China, no Japão e nos EUA, sendo este último o que tem apresentado os números mais expressivos de publicações. Outro ponto relevante que contribuiu para esse crescimento foi o interesse comercial na síntese hidrotérmica. Comparado a outros métodos de síntese de pós cerâmicos, o hidrotérmico necessita de um gasto energético menor bem como condições brandas de temperatura e pressão ($T < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P < 100\text{ MPa}$).

A síntese hidrotérmica basicamente refere-se ao tratamento térmico de soluções aquosas ou suspensões dos reagentes sob alta pressão. Promove reações químicas que são realizadas em um sistema fechado, mantido acima da temperatura e pressão ambiente para sintetizar o produto (MESKIN et al., 2006; WANG et al., 2016).

Alguns aspectos importantes que devem ser considerados para que a síntese hidrotérmica ocorra satisfatoriamente são: constante dielétrica, pH, viscosidade, coeficiente de expansão e densidade. Outro ponto importante é a necessidade de empregar recipientes que sejam capazes de resistir a altas pressões e solventes corrosivos (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007). Para tanto, é empregado um reator hidrotérmico, popularmente conhecido como autoclave ou bomba de alta pressão.

A síntese hidrotérmica adota um procedimento de dissolução com precipitação, em que a diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel é a força motriz para a formação do produto da reação. Outros parâmetros são também importantes na síntese hidrotérmica, como o tipo e a quantidade em solução do agente mineralizador, o tempo de reação, a temperatura e a composição dos óxidos alvo (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

No processo de cristalização, os fatores que influenciam a formação dos cristais são composição do gel, pH, temperatura e, principalmente, o tempo de cristalização. Esse tempo determina a formação das fases cristalinas na forma metaestável. Por essa razão, o tempo de cristalização tem que ser suficiente para a formação dos cristais, pois muitas fases

cristalinas podem desaparecer e formar outras de estabilidade relativa (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; MESKIN et al., 2006).

As principais vantagens desse método de síntese são: custo reduzido, baixa temperatura de obtenção, alto grau de cristalinidade, bom controle da estequiometria e do tamanho de partícula, alta pressão, pH controlado, boa homogeneidade e, sobretudo, o fato de ser um método de fabricação de pós cerâmicos benigno para o meio ambiente (MONTAZERI et al., 2010).

A vantagem mais interessante da síntese hidrotérmica é a pureza dos pós sintetizados, que excede significativamente o grau de pureza dos materiais de partida. Essa vantagem, frente a outros métodos de síntese de pós cerâmicos, ocorre porque a cristalização hidrotérmica é um processo de autopurificação, onde os cristais e cristalitos tendem a rejeitar as impurezas presentes no ambiente durante o processo de crescimento (SUCHANEK; RIMAN, 2006).

2.3.2 Síntese de Perovskitas

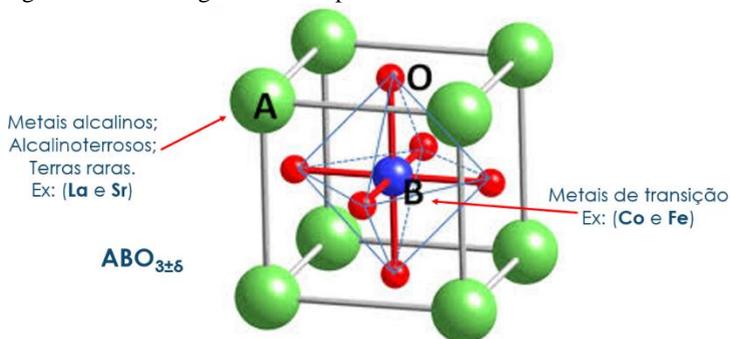
As perovskitas óxidos com fórmula geral $ABO_{3\pm\delta}$, onde A representa um cátion grande, por exemplo, metais alcalinos, alcalinoterrosos e também terras raras; e B representa um cátion menor, por exemplo, um metal de transição (TEJUCA; FIERRO, 1993).

Comumente, as perovskitas são encontradas com um elemento terra rara A (La, Na, Ca, Sr ou Ba) de estado de oxidação +3, e B como um metal de transição (Fe, Co, Ni ou Cu) de mesma valência. Assim, a estrutura fundamental da perovskita pode ser mantida, havendo substituições parciais dos cátions A e B (TEJUCA; FIERRO, 1993).

A estrutura da perovskita pode se apresentar essencialmente distorcida, o que é frequente em simetrias ortorrômbicas e romboédricas. No entanto, as perovskitas podem apresentar também uma estrutura bem definida, sendo a ideal do tipo cúbica (TEJUCA; FIERRO, 1993).

A Figura 5 apresenta a estrutura cristalina ideal de uma perovskita, correspondente ao grupo espacial cúbico, representada por uma estequiometria ABO_3 , constituída fundamentalmente por unidades de octaedros (BO_6) com vértices compartilhados. (BURGGRAAF; COT, 1996).

Figura 5. Estrutura geral de uma perovskita.



Fonte: Burggraaf e Cot, (1996), adaptado.

A síntese das perovskitas pode ser realizada a partir de inúmeros processos químicos: oxidação de propano e CO (SILVA, 2004), oxidação parcial de metano e reação em estado sólido (NORONHA et al., 2004), oxidação total de etanol (SOARES et al., 2007), redução de NO com CO (TANABE; ASSAF, 2009), método de Pechini ou precursores poliméricos (GASPAROTTO et al., 2003), método de sol-gel (MAURICIO; CARBONIO; INÉS, 2010), gel proteico (SANTOS et al., 2012), autocombustão (SILVA et al., 2012) e síntese hidrotérmica (TAI et al., 1995).

O grande interesse pelas perovskitas no desenvolvimento de componentes cerâmicos se deve a suas propriedades: condutividade eletrônica e iônica, atividade catalítica e magnética e expressiva estabilidade química, para uma ampla faixa de temperatura. Tais características são influenciadas pelas condições de síntese e calcinação da perovskita produzida (SANTOS et al., 2012; SILVA, 2004; TEJUCA; FIERRO, 1993).

2.4 MEMBRANAS E SUPORTES CERÂMICOS

Sabe-se que as membranas cerâmicas são caracterizadas como um tipo de membrana artificial feita a partir de materiais inorgânicos, como titânia, zircônia e também alguns materiais vítreos. Diferentemente das membranas poliméricas convencionais, as cerâmicas apresentam excelente estabilidade química e térmica e, considerando a aplicação, podem se apresentar como densas ou porosas (UCHIKOSHI et al., 2014).

Os suportes cerâmicos são acoplados a membranas na perspectiva de proporcionar resistência mecânica tornando-as sistemas assimétricos. As

membranas assimétricas são constituídas por uma camada superior, podendo ser porosa ou densa e um suporte ou substrato poroso, que provém resistência mecânica ao sistema (DRIOLI; GIORNO, 2009; PORTER, 1989).

Alguns suportes cerâmicos podem não apresentar as características necessárias para um acoplamento eficiente. O principal fator limitante é uma resistência mecânica insatisfatória, principalmente para aplicações industriais. Tamanho de poros e área superficial aquém do necessário em relação ao volume da peça também influem na escolha da aplicação. Quando esses suportes são acoplados às membranas, podem reduzir a eficiência do sistema se não forem bem dimensionados (SKLUZACEK; TEJEDOR; ANDERSON, 2008).

Dessa forma, a eficácia e as propriedades da membrana estão diretamente ligadas à qualidade do próprio suporte. O tipo de aplicação da membrana também é importante, porque a dimensão dessas deformidades e falhas no suporte podem não afetar diretamente as membranas (SKLUZACEK; TEJEDOR; ANDERSON, 2008). Exemplo disso é um suporte para membrana de ultrafiltração usado para segregar óleo, água ou emulsões. Para essa aplicação, a quantidade de falhas pode ser aceitável quando comparada aos suportes acoplados em membranas para separação de gás.

No entanto, sabe-se que falhas com a mesma dimensão e espessura na estrutura do substrato cerâmico, sendo idênticas às da membrana, comprometem a eficiência do sistema. Defeitos pequenos no sistema membrana-suporte, por outro lado, podem ser reparados com a simples aplicação de outra membrana (BURGGRAAF e COT, 1996; SKLUZACEK; TEJEDOR; ANDERSON, 2008).

Diferentes métodos foram desenvolvidos no intuito de produzir suportes porosos que apresentassem baixa resistência à permeabilidade, alta permeabilidade e propriedades mecânicas adequadas (ISOBE et al., 2006). Mas, atualmente, as pesquisas sobre esses métodos ainda encontram dificuldades no controle específico da estrutura de poros.

Partindo disso, alguns métodos de conformação cerâmica convencionais foram estudados, como extrusão, *tape casting* e prensagem a seco. No entanto, esses métodos de conformação ainda não resultaram em um controle apropriado do tamanho de poros, ordenação estrutural ou reprodutibilidade de produção em escala micrométrica, e tampouco em escala nanométrica (SHQAU et al., 2006).

2.4.1 Produção de Membranas Cerâmicas

No cenário atual, a tecnologia de separação por membranas cerâmicas tem apresentado um rápido crescimento e inovação. Vários processos de separação realizados por membranas foram desenvolvidos e novos estão sendo constantemente aperfeiçoados, tanto na pesquisa acadêmica quanto na aplicação. Esses esforços possibilitaram a obtenção de membranas com formatos complexos, propiciando grandes áreas superficiais e, assim, adequando essas membranas ao uso em pequenos espaços físicos, aumentando a permeabilidade do sistema.

Diversos materiais cerâmicos têm sido empregados na fabricação de membranas, dentre os quais se destacam: alumina, sílica, zircônia e titânia. Outros materiais, como mulita e cordierita, também têm sido mencionados (BURGGRAAF; COT, 1996; NAME et al., 2012).

De forma generalizada, os procedimentos para a preparação de membranas cerâmicas, destacando os diferentes métodos (*tape casting*, *slip casting*, prensagem, extrusão e *dip coating*) se dão através de três estágios, que são: (1) preparação das partículas cerâmicas, (2) empacotamento das partículas da suspensão em um precursor da membrana, com formato particular, como uma folha plana, um monólito ou um tubo e (3) consolidação do precursor da membrana por tratamento térmico a alta temperatura (CURCIO, 2011).

Compósitos de membranas ou membranas multicamadas podem ainda ser produzidos sobre um suporte de membrana por meio da aplicação de revestimento a partir de processos como: *dip coating*, sol-gel, deposição de vapor químico (DVQ) e deposição de vapor eletroquímico (DVE), seguido por ciclos de sinterização. A seguir, é feita uma descrição mais detalhada do processo de *tape casting* para a produção de membranas cerâmicas.

2.4.2 Colagem de fitas (*Tape casting*)

O procedimento de colagem de fita (*tape casting*) é um dos principais métodos para a produção de membranas cerâmicas densas e lisas em formato planar. No entanto, essa técnica é limitada pela espessura (milimétrica) dos filmes cerâmicos obtidos. As aplicações mais importantes estão na indústria de eletrônicos. O processo de *tape casting* consiste basicamente de uma lâmina acoplada a um regulador de espessura, um reservatório de suspensão cerâmica, uma esteira em movimento e uma zona de secagem (BURGGRAAF; COT, 1996).

A suspensão cerâmica deve conter ligantes e plastificantes, normalmente polímeros de cadeia longa, para promover boa flexibilidade do *tape* ou fita a verde. O deslizamento da suspensão cerâmica ocorre sobre um suporte plano (substrato polimérico) e em seguida é submetida a secagem.

Processos de moagem e tratamento em ultrassom podem ser utilizados para homogeneizar a suspensão. Quando a viscosidade da suspensão não é adequada, podem-se adicionar ligantes e plastificantes. Esses aditivos devem se decompor sem deixar resíduos (CURCIO, 2011; MULDER, 1998).

Os ligantes asseguram a resistência mecânica do *tape* a verde porque formam uma película em volta das partículas. A escolha de ligantes depende do tipo de solvente e da viscosidade necessária para a espessura desejada. Muitos polímeros podem ser utilizados como ligantes em meio aquoso: acetato de polivinila, polivinil butiral, compostos acrílicos, poliestireno, álcool polivinílico. Para produzir fitas flexíveis e de fácil manuseio, o plastificante o mais utilizado é o polietileno-glicol (PEG). As quantidades de agentes aglutinantes e plastificantes devem ser otimizadas para proporcionar ao *tape* boas propriedades mecânicas (BURGGRAAF; COT, 1996).

A vazão da suspensão para produção do *tape* depende principalmente do comprimento do equipamento, do tempo de secagem e da espessura. Em geral, a velocidade da moldagem pode variar entre 0,1 e 1,5 m/min. A espessura do *tape* é uma função do teor de pó inorgânico da pasta, da viscosidade, da velocidade da colagem e da altura da lâmina dosadora. Todos estes parâmetros devem ser controlados para obter *tapes* reprodutíveis. A etapa de secagem ocorre em três passos: no primeiro, o solvente difunde-se através da pasta para a superfície; no segundo, o solvente evapora na superfície; e, no terceiro, o solvente é removido a partir da superfície por um contrafluxo de ar (BURGGRAAF; COT, 1996).

O segundo passo é lento, por causa da necessidade de calor para evaporar o solvente. O terceiro é necessário para evitar uma elevada concentração de solvente na superfície da pasta e formação de uma película sobre a superfície superior do *tape*. A temperatura de secagem é um parâmetro limitado pelo ponto de ebulição do solvente, na perspectiva de evitar a formação de bolhas. Por fim, a espessura final do *tape* depende da retração que ocorre após o processo de sinterização (BURGGRAAF; COT, 1996; MULDER, 1998).

2.5 CERÂMICAS CELULARES E POROSAS

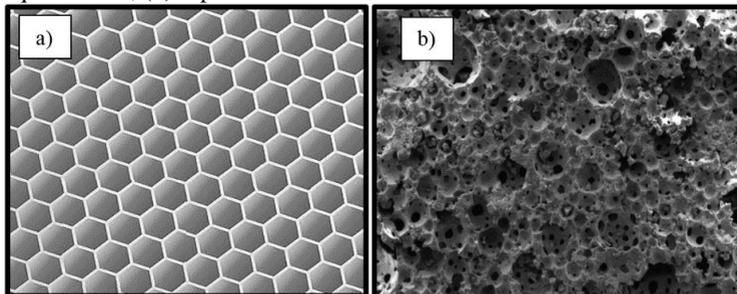
Estruturas celulares apresentam uma unidade básica estrutural na forma de uma célula, e podem ser encontradas na natureza em esponjas do mar, corais, ossos, favos de mel, madeira dentre outros. Materiais inspirados nestas estruturas têm encontrado aplicações principalmente no campo da engenharia (LUYTEN et al., 2009). A definição atribuída à célula em uma cerâmica porosa refere-se a um espaço vazio, restrito, que possui faces como uma parede celular, que faz as conexões sólidas.

Geralmente, no arranjo de uma estrutura celular, há um preenchimento eficiente do espaço, resultando no empacotamento tridimensional das células. A parede celular pode se apresentar na forma de uma célula fechada, ou seja, com material sólido preenchendo o espaço, ou na forma de espaço vazio, admitindo a interconexão entre células adjacentes através de células abertas, como uma janela celular. Nesse último caso, as conexões sólidas são responsáveis pela sustentação mecânica da estrutura. Eventualmente, a estrutura pode conter as duas formas, apresentando células abertas e fechadas (GIBSON; ASHBY, 1997).

Analogamente ao arranjo da estrutura celular, a arquitetura de empacotamento das células pode ocorrer de dois modos distintos, os quais podem ser orientados ou apresentar variações randômicas e proporcionais em tamanho, forma e distribuição, resultando em grande variabilidade morfológica.

A Figura 6-a ilustra uma estrutura comumente conhecida como favo de mel, um exemplo típico de composição de células prismáticas equivalentes. Já a Figura 6-b mostra um esquema de células dispostas de maneira randômica no espaço, dando origem a estruturas denominadas de espumas. A partir desse conceito estrutural, as cerâmicas porosas podem ser definidas quanto à interconectividade dos poros em: cerâmicas reticuladas e espumas cerâmicas. Essas diferentes estruturas de poros definem, em grande parte, as propriedades e possíveis aplicações desses materiais. (GIBSON; ASHBY, 1997).

Figura 6. Exemplos de estruturas celulares e porosas: (a) células prismáticas equivalentes; (b) espumas cerâmicas.



Fonte: a) Autor, b) Sousa et al., (2009).

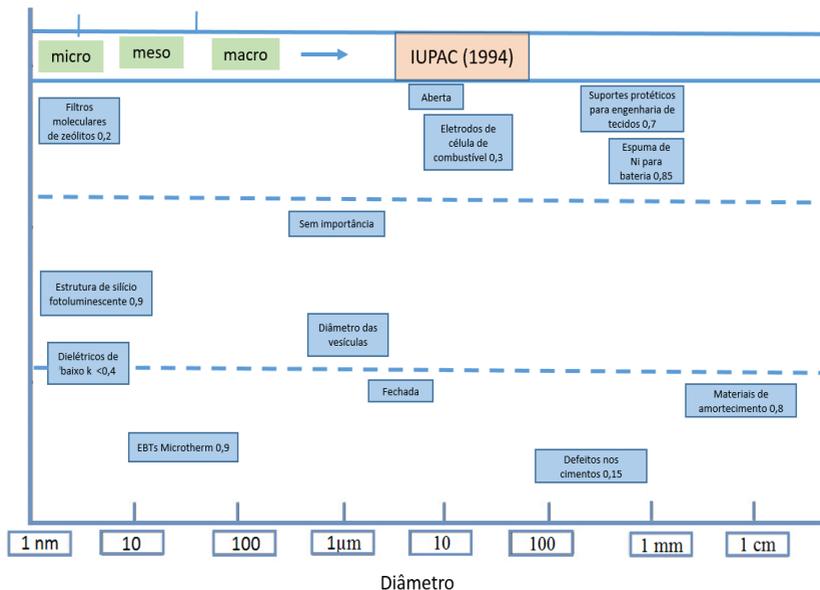
Foram desenvolvidos e obtidos inúmeros materiais celulares a partir de matrizes poliméricas, metálicas ou cerâmicas. As cerâmicas porosas ou celulares adquiriram destaque devido às suas propriedades e características, como por exemplo: baixa densidade e elevada porosidade e permeabilidade (MANOJ KUMAR; KIM, 2010).

Cerâmicas celulares ou porosas também encontram aplicações em sistemas que necessitam de materiais de baixa condutividade térmica, controle da permeabilidade, alta resistência mecânica específica. Essas cerâmicas celulares são qualificadas para aplicações que necessitam de um alto nível de porosidade, em valores maiores que 60% em volume (MANOJ KUMAR; KIM, 2010).

O grande número de publicações científicas e patentes originadas nos últimos anos indica uma convergência cada vez maior na pesquisa e no desenvolvimento desses materiais (COLOMBO; DEGISCHER, 2012).

A Figura 7 apresenta a classificação sugerida por Kelly (2006), incluindo as aplicações distintas existentes com tamanho, volume e interconectividade de poros.

Figura 7. Classificação e aplicações distintas de acordo com tamanho, volume e interconectividade de poros.



Fonte: Kelly (2006), adaptado.

As cerâmicas celulares comerciais são constituídas basicamente por alumina, cordierita, mulita, sílica, carbetto de silício e zircônia, de acordo com a constituição principal da cerâmica porosa. Esses materiais têm sido usados para a produção de filtros na indústria de metais fundidos ou particulados (exaustão de gases), isolantes térmicos, suportes catalíticos, filtros de gases corrosivos, componentes de reforço de compósitos metálicos ou poliméricos, núcleos de painéis tipo sanduiche, trocadores de calor, elementos de células a combustível, biorreatores, suportes em sistemas de purificação de água e, considerando a biocompatibilidade, podem ser aplicados como biomateriais na medicina (M. V. TWIGG; TWIGG; RICHARDSON, 2002; ZESCHKY et al., 2005; TWIGG; RICHARDSON, 2007; ACCHAR et al., 2008; ROSSNER, 2011).

Apesar de existir uma gama considerável de aplicações das cerâmicas porosas, fatores como seleção apropriada do material de constituição, orientação, tamanho médio, forma e distribuição das células, grau de interconectividade e anisotropia, densidade da parede celular, densidade relativa (porosidade) e estrutura morfológica são os que

direcionam essencialmente a área de aplicação desses materiais (LUYTEN et al., 2009).

2.5.1 Principais Técnicas de Produção de Cerâmicas Porosas

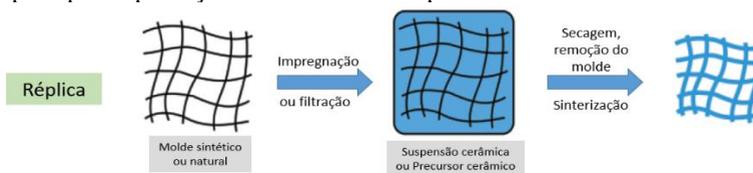
Considerando os diferentes métodos de obtenção de cerâmicas porosas, a maioria deles é uma variação dos métodos clássicos empregados na conformação de materiais cerâmicos densos (GUZMAN, 2003; HU et al., 2014; KELLY, 2006). Assim, a escolha do método mais apropriado está diretamente ligada ao formato da peça a ser produzida, bem como às propriedades estruturais que se quer obter na peça porosa.

A despeito da existência dos vários métodos para produção de cerâmicas com poros em escala nanométrica, serão mostradas aqui somente as principais técnicas de produção de cerâmicas macroporosas. O método da sinterização parcial é descrito como um dos mais simples, considerando o controle dos poros a partir da regulação dos parâmetros de sinterização do material, envolvendo principalmente a atuação de aditivos, tempo e temperatura de sinterização e o empacotamento das partículas (NETTLESHIP, 1996; SCHNEIBEL, 1997).

Alguns métodos de obtenção de cerâmicas porosas são mais empregados na indústria, como o método da *réplica*, método da *fase sacrificial*, e a técnica de espumação (COLOMBO; DEGISCHER, 2012). A

Figura 8 9 ilustra esquematicamente a produção de cerâmicas porosas pela técnica de réplica.

Figura 8. Esquema simplificado da rota de processamento utilizado no método da réplica para a produção de cerâmica macroporosa.



Fonte: Studart et al., (2006), adaptado.

A técnica da réplica foi desenvolvida na década de 1960 (SCHWARTZWALDER; SOMERS, 1963), empregando esponjas poliméricas como moldes na formação das estruturas porosas com tamanhos distintos em diferentes cerâmicas porosas. Essa técnica se consolidou, tornando-se a mais comum para a produção de cerâmicas

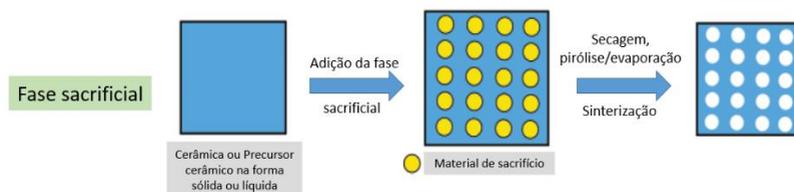
macroporosas, principalmente na indústria de filtros cerâmicos, sendo esse sucesso atribuído à sua simplicidade e flexibilidade (STUDART et al., 2006; TASLICUKUR; BALABAN; KUSKONMAZ, 2007).

O método da réplica (

Figura 8) baseia-se na impregnação em estruturas celulares (substrato) com uma suspensão cerâmica ou solução precursora, no intuito de produzir uma cerâmica macroporosa que apresente a mesma morfologia do substrato, ou seja, o material original poroso. Inúmeras estruturas celulares, naturais ou sintetizadas, podem ser empregadas como padrões no desenvolvimento cerâmico macroporoso, por meio da técnica de réplica, tendo como exemplo principal o de esponjas poliméricas.

A técnica de moldagem pela fase sacrificial consiste basicamente na preparação de um compósito bifásico, compreendendo uma matriz contínua de partículas cerâmicas ou de precursores cerâmicos e uma fase dispersa de sacrifício. Essa fase é inicialmente distribuída de forma homogênea através da matriz, sendo por fim extraída, gerando poros dentro da microestrutura, conforme o esquema apresentado na Figura 9..

Figura 9. Esquema simplificado da rota de processamento utilizado no método da fase sacrificial para produção de cerâmica macroporosa.

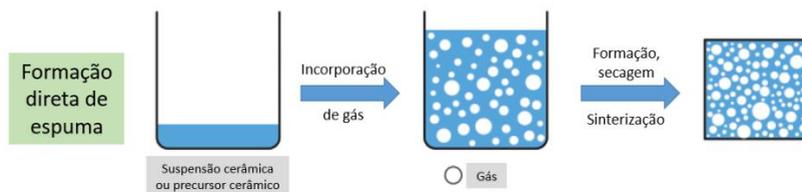


Fonte: Studart et al., (2006), adaptado.

O método da fase sacrificial produz materiais porosos na forma de uma réplica negativa do modelo sacrificial original em oposição à morfologia positiva adquirida a partir da técnica de réplica.

A Figura 10 apresenta um esquema simplificado da rota de processamento do método de espumação direta para produção de cerâmica macroporosa. Nesse método, os materiais porosos são produzidos pela incorporação de ar ou um meio líquido na suspensão, que é em seguida ajustada, no intuito de manter incólume a estrutura de bolhas de ar produzidas. A porosidade é diretamente proporcional à quantidade de gás incorporada ao líquido ou suspensão. O tamanho dos poros obtidos por essa técnica é determinado pela estabilidade da espuma em fase úmida antes de ocorrer o ajuste dela no sistema (STUDART et al., 2006).

Figura 10 – Esquema simplificado da rota de processamento utilizando o método de formação direta de espuma para produção de cerâmica macroporosa.



Fonte: Studart et al., (2006), adaptado.

A potencialidade que as cerâmicas porosas apresentam frente aos outros materiais cerâmicos está diretamente ligada ao controle adequado do tamanho, da forma e principalmente da quantidade de poros disponíveis.

Alternativamente, *freeze casting* é uma tecnologia capaz de controlar a estrutura e as propriedades funcionais de materiais macroporosos, com vantagens e desvantagens durante sua aplicação, cujas particularidades são abordadas a seguir.

2.5.2 *Freeze Casting*

Embora o surgimento da técnica de *freeze casting* tenha ocorrido há mais de 60 anos (MAXWELL; GURNICK; FRANCISCO, 1954), uma de suas vantagens é a possibilidade de não poluir o meio ambiente, quando utilizada água no preparo da suspensão em vez de líquidos orgânicos. Além disso, é possível ajustar um valor pré-determinado de porosidade, com interconexão entre os poros usando um solvente específico (DEVILLE, 2008; GIBSON; ASHBY, 1989; SILVA et al., 2015; ZHANG et al., 2010).

Nesse processo, os cristais de gelo são os responsáveis pela formação dos poros após a sublimação. O controle no mecanismo de formação e crescimento dos cristais de gelo, no momento da aplicação da técnica, pode favorecer a disposição estrutural dos poros na cerâmica porosa, resultando em uma porosidade muito específica e dependendo do tipo de congelamento, direcionada.

Essas características de processamento foram observadas no trabalho de Fukasawa et al., (2001), que revelou as potencialidades da técnica de *freeze casting* na produção de cerâmica porosa, enfatizando que, quando se controla a direção do crescimento dos cristais de gelo, esses materiais passam a apresentar uma estrutura complexa, com poros macroscopicamente abertos e alinhados, possuindo microporos em suas paredes internas.

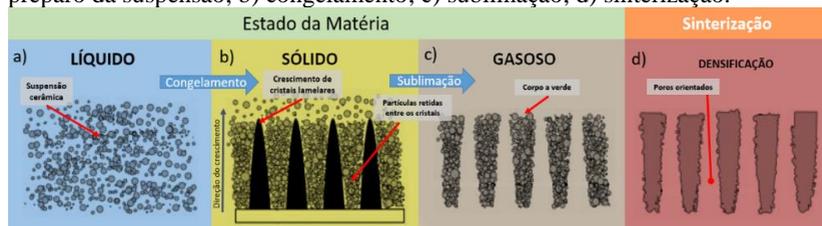
Outro aspecto revelado pelo trabalho de Fukasawa e seus colaboradores (2001) foi a influência substancial que a temperatura de congelamento, a concentração da suspensão e a sinterização do corpo a verde exercem na formação dos poros.

2.5.2.1 Processamento Cerâmico por Freeze Casting

A técnica de *freeze casting* envolve a preparação de uma suspensão líquida, que é então congelada e submetida à secagem por sublimação do líquido congelado (por uma sequência apropriada de ajustes de pressão e temperatura) e subsequente sinterização, para consolidar e densificar as paredes da estrutura porosa.

Quando aplicado o congelamento unidirecional, os microporos produzidos apresentam formato de canais unidirecionais, sendo uma réplica dos cristais do líquido (DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2006; SOFIE; DOGAN, 2004). A Figura 11 apresenta as quatro etapas básicas que envolvem o processamento por *freeze casting*. Note-se que as condições experimentais são deliberadamente dependentes do líquido empregado no processo.

Figura 11 – Esquema representativo das etapas da técnica de *freeze casting*: a) preparo da suspensão; b) congelamento; c) sublimação; d) sinterização.



Fonte: Deville (2008), adaptado.

A etapa de elaboração da suspensão cerâmica, para aplicação da técnica de *freeze casting*, é semelhante àquela empregada em outros tipos de processamento cerâmico utilizando suspensões coloidais, sendo necessário usar dispersantes para o preparo da suspensão, a fim de se obter propriedades reológicas adequadas ao processo (BAO; NANGREJO; EDIRISINGHE, 1999; FUKASAWA et al., 2001; YANG et al., 2005).

O controle da porosidade depende não somente da quantidade de sólidos presentes na suspensão, mas também do processo de congelamento, considerando que ele influencia diretamente a estrutura, morfologia final e a dimensão dos poros na peça cerâmica.

Considerando os princípios físicos, o processo de congelamento de uma suspensão cerâmica se baseia no mecanismo de separação de fases durante a interação entre o líquido e as partículas sólidas. Assim, a escolha do líquido determina diretamente o comportamento e as condições de solidificação (DEVILLE, 2008).

Sabe-se que durante a formação do gelo no mar (cristais com estrutura hexagonal e disposição aleatória), impurezas como organismos biológicos e partículas de sal, são expelidos e ficam aprisionados em canais entre esses cristais. Esse princípio é análogo ao processo de *freeze casting*, pois a técnica promove a rejeição das partículas e o aprisionamento delas entre os cristais do líquido que são formados na suspensão cerâmica, a partir da frente de solidificação ou também denominada frente de congelamento (WORSTER; WETTLAUFER, 1997).

2.5.2.2 Derivações do Processo de Freeze Casting

2.5.2.2.1 Congelamento em Placas (*Double-Sided Freezing*)

O mecanismo de congelamento em placas (*double-sided freezing*) é uma derivação da técnica de *freeze casting*, no qual a suspensão é submetida a um processo de resfriamento em ambos os lados (placa superior e inferior), na perspectiva de homogeneizar a cinética de solidificação enquanto a amostra é sujeita ao resfriamento. Esse procedimento é realizado para se obter estruturas lamelares peculiares, apresentando espaçamentos de poros diferentes na estrutura, apenas com a modificação das temperaturas da placa superior e inferior (WASCHKIES; OBERACKER; HOFFMANN, 2009; LI; LU; WALZ, 2012).

2.5.2.2.2 Resfriamento de Colagem de Fitas (*Freeze Tape Casting*)

Com o resfriamento de colagem de fitas (*freeze tape casting*) pode-se obter uma estrutura de poros ordenados verticalmente, para amostras com uma grande área de superfície, sendo esse processo análogo ao de *tape casting*.

A suspensão cerâmica é conformada inicialmente na parte superior de um leito de moldagem, empregando um conjunto de lâminas. Posteriormente, a suspensão é conduzida a uma região de resfriamento, no intuito de promover um congelamento unidirecional. Assim, o resfriamento de colagem de fitas pode ser aplicado no desenvolvimento de microestruturas com porosidade ordenada e principalmente orientada.

A morfologia dos poros obtida se apresenta diretamente ligada às condições de resfriamento do processo (LI; LU; WALZ, 2012). Na medida em que se reduz a temperatura de congelamento, a frente de gelo tende a apresentar uma alta velocidade de solidificação, podendo rejeitar de modo eficaz as partículas, produzindo uma estrutura em formato de colunas (REN; ZENG; JIANG, 2007; SOFIE, 2007).

O resfriamento de colagem de fitas tem sido aplicado a sistemas de YSZ (zircônia estabilizada com 8% mol de ítria), constituindo uma estrutura ou “esqueleto” no qual as partículas do elemento ligante estão dispersas e estabilizadas, e de titânia aquosa para produzir estruturas porosas com um gradiente de direção, onde a rejeição das partículas é dominante na direção transversal.

2.5.2.2.3 *Campo de Resfriamento Direcionado (Field Directed Freeze Casting)*

O campo de resfriamento direcionado (*field directed freeze casting*) é uma variante de processo da técnica de *freeze casting*, e tem sido aplicada para fabricar compósitos porosos que apresentam bicamada e alta densidade na camada. Basicamente, essa técnica submete a amostra a um campo elétrico externo. Essa ação tem a finalidade de alterar as direções de solidificação e de ejeção de partículas, ou seja, o campo externo modifica o fluxo de solidificação do gelo e de ejeção de partículas (LI; LU; WALZ, 2012).

Inicialmente, quando o congelamento é dirigido pelo campo elétrico, a velocidade da frente de gelo é maior do que o valor crítico e a maioria das partículas cerâmicas são englobadas pela frente de gelo. Consequentemente, as partículas repelidas se solidificam e acumulam na interface. Quando a concentração de partículas cerâmicas na interface aumenta até um valor crítico, a velocidade da frente de gelo é menor, e o resultado é o rompimento da frente de solidificação e a formação dos cristais de gelo (LI; LU; WALZ, 2012).

Esse comportamento envolvendo a técnica de campo de resfriamento direcionado é típico para sistemas aquosos. No entanto, a técnica pode ser aplicada a sistemas não aquosos, uma vez que os princípios fundamentais se estabelecem como os mesmos (ZHANG; HU; HAN, 2009). Os principais fatores e características de processo, que influenciam os sistemas aquosos na aplicação da técnica, podem ser considerados e discutidos de maneira análoga com os sistemas não-aquosos (LI; LU; WALZ, 2012).

2.5.2.3 Solidificação Controlada da Suspensão

Essa é considerada a etapa crucial do processo, devido à formação estrutural dos poros, determinando diretamente as características de aplicação futuras do material. Assim, nessa fase, os cristais do líquido são continuamente formados, sob certas condições, e crescem na suspensão, ao mesmo tempo em que as partículas cerâmicas em suspensão são rejeitadas pelo movimento orientado da solidificação, sendo concentradas e aprisionadas entre os cristais.

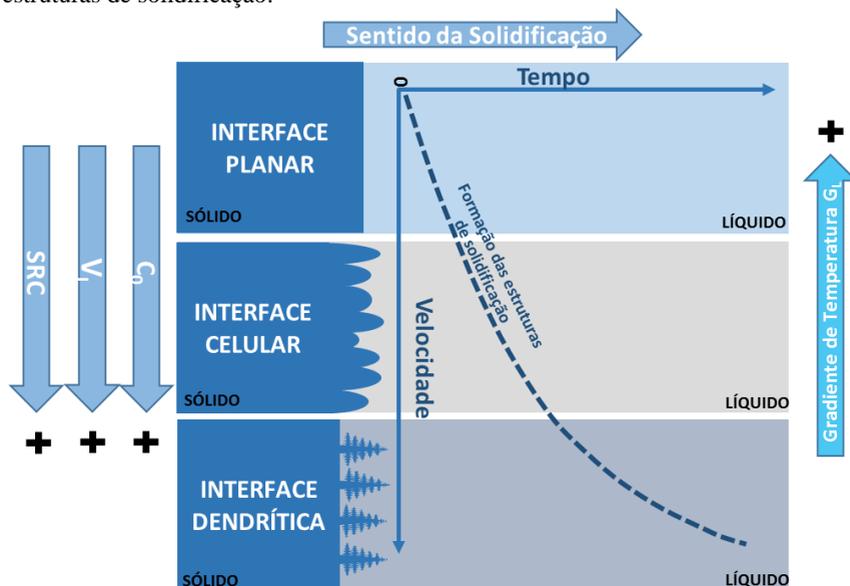
A frente de solidificação no processo de *freeze casting*, apresenta-se instável. Essa condição é decorrente da termodinâmica do sistema, que exige a rejeição do líquido ou partícula sólida na interface sólido-líquido, promovendo a nucleação. De tal modo, essa ação resulta na variação da concentração da suspensão, eliminada na interface, provocando a instabilidade da frente de solidificação ou congelamento (DEVILLE, 2008; CANTÉ et al., 2013).

O processo de nucleação é um fenômeno conhecido como “Super-Resfriamento Constitucional” (SRC), é favorecido pela rejeição da partícula sólida ou do líquido, advindo da fronteira sólido/líquido, contribuindo para a instabilidade que acontece na frente de solidificação. As inconstâncias que ocorrem devido à essa instabilidade, são definidas como: planar, celular e dendrítica, considerando a ordem crescente do SRC (OSÓRIO; FREIRE; GARCIA, 2005; CANTÉ et al., 2013).

A Figura 12. apresenta, esquematicamente, como a concentração de soluto (C_0), a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), ou seja do solvente e o gradiente de temperatura (G_L), influenciam no processo de instabilidade da interface sólido-líquido e na formação das microestruturas dendríticas, que por sua vez apresentam um comportamento exponencial de crescimento em função da velocidade e do tempo da frente de solidificação.

Analisando a Figura 13, pode-se observar que as interfaces (planar, celular e dendrítica) entre o sólido e o líquido, formadas através da frente de congelamento da suspensão, são influenciadas pelo SRC, C_0 , e V_L . Por outro lado, em valores mínimos dessas variáveis e máximo para o G_L , a formação predominante da estrutura de solidificação entre as interfaces é planar; quando a condição contrária, isto é, para valores máximos de SRC, C_0 , e V_L e mínimo G_L , a predominância da estrutura de solidificação é dendrítica.

Figura 12. Representação esquemática da influência da concentração de soluto (C_0), do super-resfriamento constitucional (SRC), da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) e o gradiente de temperatura (G_L) na formação das estruturas de solidificação.

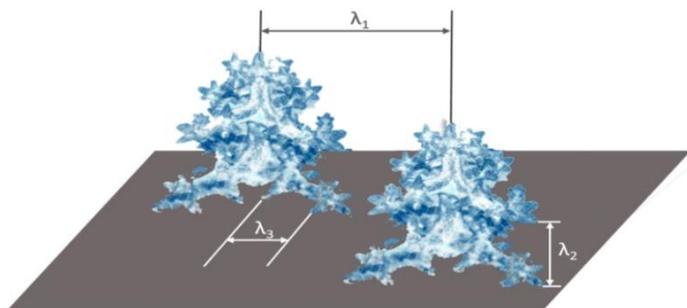


Fonte: Autor.

A rede dendrítica é caracterizada fundamentalmente pelo surgimento de braços secundários em dimensões fractais dos cristais do líquido durante o congelamento. Esse comportamento ocorre devido à ampliação do grau de SRC, resultando em instabilidades de maior ordem e conseqüentemente no surgimento da rede (GOULART et al., 2009, 2010).

Os espaçamentos intercelulares, também denominados interdendríticos, representados na Figura 13, são na prática as distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos. E, por sua vez, são empregadas na determinação das condições e implicações da solidificação na formação da microestrutura (ROSA et al., 2008).

Figura 13. Representação das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3).



Fonte: Rosa (2007), adaptado.

Ao longo do processo de solidificação, a determinação apropriada dos parâmetros térmicos, como, por exemplo, a taxa de crescimento dos cristais, o gradiente de temperatura e a taxa de resfriamento, é essencial, considerando que a formação correta dos cristais ocorre em condições mínimas do gradiente de temperatura e de maneira perpendicular à interface sólido/líquido no sistema.

Dessa forma, ao promover o aumento da taxa de crescimento, juntamente com a redução do gradiente de temperatura, a região super-resfriada é expandida, resultando em alterações na estrutura das células, transformando-as em uma estrutura do tipo “cruz de malta”. Enquanto a elevação progressiva da taxa de crescimento ocorre, há o surgimento de perturbações laterais nas células, e, desta forma, as ramificações ou braços secundários são definidos e resultam na estrutura dendrítica (GOULART et al., 2010; ROSA et al., 2008).

A escolha do líquido determina as condições de solidificação do processo e principalmente o formato do cristal de gelo, ou seja, baixas temperaturas ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$) são requeridas quando se utiliza água como líquido, diferentemente do canfeno, que demanda somente temperatura ambiente. Outro aspecto relevante refere-se ao recipiente de acomodação da suspensão e o dispositivo de congelamento, que deve também adaptar-se a mudança de volume de solidificação. Enquanto o canfeno apresenta encolhimento negativo (-3,1%), a água apresenta uma expansão em torno de 9% quando se transforma em gelo (DEVILLE, 2008).

2.5.2.4 Sublimação do Líquido Congelado e Densificação do Corpo a Verde

O processo de sublimação ocorre a partir da manutenção da suspensão cerâmica congelada em condições de baixa temperatura e pressão, sendo essas condições determinadas pelas propriedades físicas do líquido utilizado na suspensão. Sob estas condições, ocorre a sublimação, e o líquido solidificado passa para o estado gasoso.

Os cristais do líquido solidificado produzem a porosidade na amostra, de tal modo que uma estrutura porosa a verde é obtida. A literatura detalha a utilização de três líquidos principais no processamento cerâmico por *freeze casting*: água (PEKO; GROTH; NETTLESHIP, 2010; SOFIE; DOGAN, 2004), canfeno (ARAKI; HALLORAN, 2005; KOH et al., 2006; KOH; SUN; KIM, 2007; LEE et al., 2007) e álcool terc-bútilico (CHEN et al., 2007a; SOFIE, 2007; SOUZA et al., 2014), cada um resultando numa forma diferente de porosidade devido ao formato do cristal obtido no congelamento.

Quando se utiliza canfeno (ponto de fusão entre 44 e 48 °C), é necessária uma pressão de vapor de 1,3 kPa, abaixo da temperatura de fusão, para permitir a sublimação do líquido congelado à temperatura ambiente. Nesse caso, é dispensável um equipamento específico, como, por exemplo, um liofilizador. No entanto, do ponto de vista ambiental, esse tipo de líquido apresenta-se mais agressivo do que a água, além de ter custo mais elevado. Assim, pode-se dizer que a água é o líquido mais barato e comum usado em *freeze casting*, devido à ausência de toxicidade ao longo de todo o processo.

Após a remoção do líquido, e, por conseguinte, formação da porosidade, o corpo a verde obtido pode ser submetido à sinterização convencional. Além disso, a baixa resistência do corpo impede qualquer utilização de pressão assistida na sinterização. Portanto, durante essa etapa, a microporosidade pode ser removida a partir da consolidação das paredes dos macroporos, que são mantidos após a densificação (DEVILLE, 2008).

2.5.3 Estrutura e Propriedades de Cerâmica Porosa Fabricada por Freeze Casting

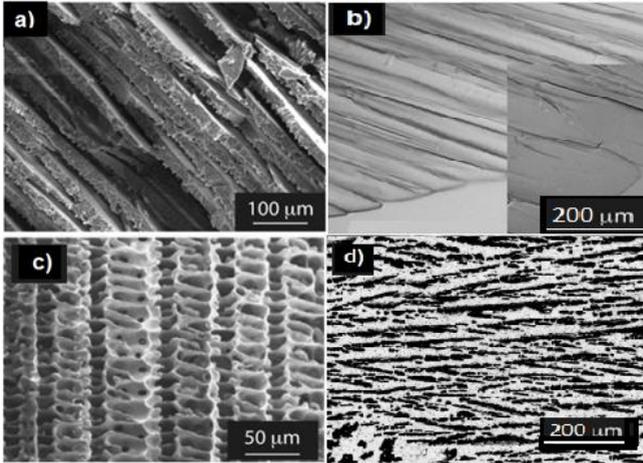
Os poros dos materiais cerâmicos sinterizados obtidos por *freeze casting* são caracterizados como sendo uma réplica da estrutura dos cristais de líquidos obtidos durante o congelamento. E a variedade desses poros depende também da formulação da suspensão e das condições de solidificação (DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2007).

A porosidade representada por um formato lamelar é associada à utilização de água como líquido. Essa estrutura é decorrente da frente de solidificação, a partir de uma velocidade de crescimento de gelo vertical maior que a horizontal (GAUDILLERE; SERRA, 2016). O canfeno promove a formação de cristais dendríticos (KOH et al., 2006; YOON et al., 2007). Já o álcool terc-butílico proporciona uma porosidade em formato prismático (CHEN et al., 2007a). No entanto, a literatura descreve uma frequência menor de álcool terc-butílico usado como líquido no processamento por *freeze casting* do que a água e o canfeno.

Através da solidificação unidirecional, normalmente os canais porosos são obtidos a partir da base até a parte superior das amostras. E com o congelamento homogêneo (arrefecimento a uma taxa constante), pode-se obter uma nucleação de gelo mais uniforme (SCHOOFF et al., 2001). O resultado é uma arquitetura lamelar porosa, de longo alcance, na direção paralela à frente de solidificação. Dependendo das condições de sinterização, após a densificação, as paredes da estrutura cerâmica podem se apresentar inteiramente densas e sem porosidade residual.

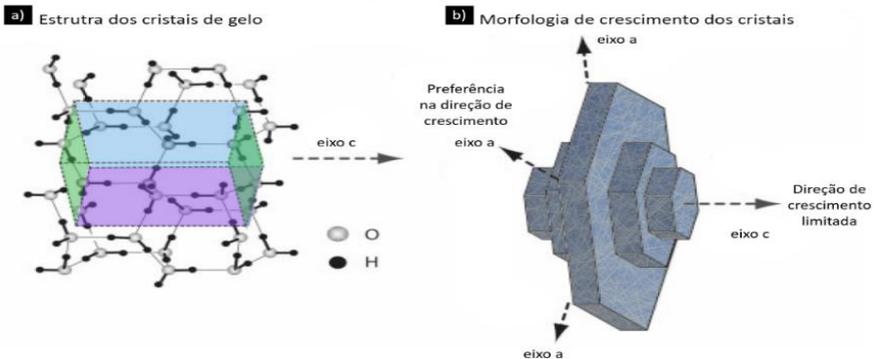
A Figura 14-a mostra uma estrutura lamelar porosa de um suporte de alumina, obtido com água (DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2006). A Figura 14-b apresenta prismas de cristais de álcool terc-butílico congelado, usado para produção de suporte poroso de alumina (CHEN et al., 2007a). A Figura 14-c traz uma micrografia de uma amostra porosa de carbeto de silício (SiC), onde foi empregado canfeno como líquido, produzindo poros na forma de estruturas dendríticas (YOON et al., 2007). A Figura 14-d apresenta uma micrografia de um suporte poroso de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) exibindo poros com estrutura lamelar, obtidos através de água como líquido (ZOU et al., 2016).

Figura 14. Microestruturas típicas obtidas a partir da técnica de *freeze casting* com diferentes combinações de pó cerâmico/líquido: (a) alumina/água; (b) alumina/álcool terc-butílico; (c) SiC/canfino; (d) LSCF/água



Sabe-se que com o uso de água como líquido, a microestrutura de poros é do tipo lamelar, com canais lamelares entre as paredes dos poros. Essas características de crescimento dos cristais de gelo e a distinção de morfologia podem ser entendidas a partir da estrutura cristalina que é apresentada na Figura 15.-a. A Figura 16-b propõe que a velocidade da frente de solidificação, paralela ao eixo cristalográfico *c*, pode ser de 10^2 a 10^3 vezes menor que a frente de gelo perpendicular a este eixo (eixo-a).

Figura 15. Representação esquemática para formação dos cristais de gelo lamelares: (a) estrutura de cristal de gelo; (b) difusão de crescimento dos cristais.



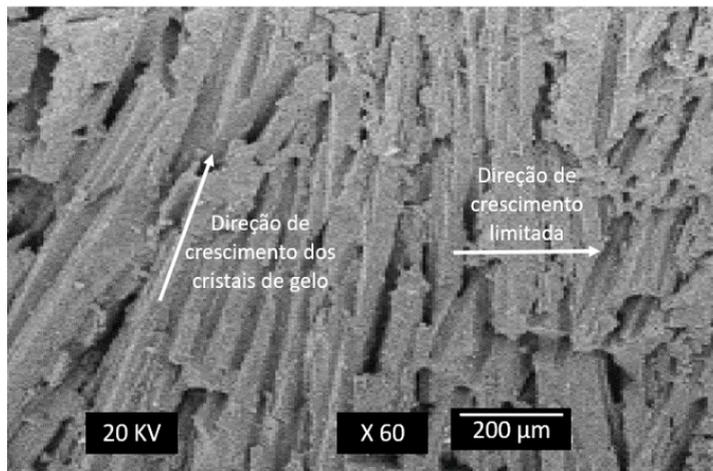
Fonte: Deville (2008), adaptado.

O processo de congelamento (formação de cristais) é mais eficiente quando o eixo c é perpendicular ao gradiente de temperatura, de tal modo que o crescimento ao longo do gradiente ocorre no sentido do eixo a .

Portanto, os cristais de gelo horizontais (eixo c) se desenvolvem de forma crescente para cima, a partir dos outros, resultando em uma arquitetura composta por longos cristais lamelares com uma espessura fina, sobrepostos uns sobre os outros.

Nas estruturas finais, a direção perpendicular das lamelas, corresponde ao eixo c original dos cristais de gelo, conforme pode ser visualizado na Figura 17, que apresenta os poros de uma estrutura cerâmica na forma de canais unidirecionais de longo alcance. A orientação vertical em relação à direção de congelamento (direção perpendicular) representa a direção limitada de crescimento de cristais de gelo.

Figura 16. Micrografia de uma estrutura cerâmica porosa produzida por *freeze casting* aquoso, apresentando poros na forma de canais unidirecionais de longo alcance.



Fonte: Chen et al., (2007) adaptado.

2.5.3.1 Orientação da Macroporosidade

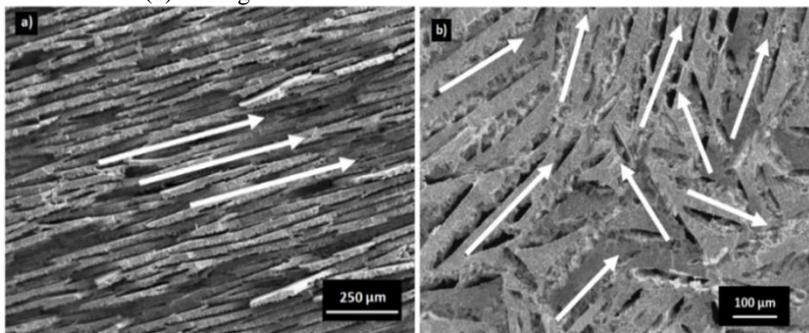
Sabe-se que os canais de poros podem ser orientados, dependendo das condições de solidificação e do líquido empregado. Na maioria dos casos, o molde em que a suspensão cerâmica é inicialmente vertida deve ser disposto de tal maneira que a parte inferior do molde fique em contato

com uma superfície fria, promovendo o crescimento vertical dos cristais do líquido, ao longo da direção do gradiente térmico aplicado.

No entanto, diferentes gradientes térmicos podem ser impostos, no intuito de propiciar uma anisotropia estrutural distinta. Por exemplo, no controle do gradiente térmico, promovido pelo estudo de Moon et al., (2003), os cristais de gelo foram estimulados para crescer na direção radial, a partir da superfície interna do cilindro metálico até a sua região central. Nesse caso, uma barra revestida de teflon foi inserida, resultando em uma estrutura cerâmica macroporosa orientada radialmente, se estendendo do interior até o exterior da estrutura tubular.

Quando a frente de solidificação da suspensão cerâmica na forma de um gradiente é reduzida, o mecanismo de solidificação é descrito como homogêneo, promovendo o crescimento desordenado e aleatório dos cristais de gelo, não propiciando uma orientação dos poros lamelares. No entanto, quando se submete a suspensão a um gradiente de temperatura elevado, a constituição dos cristais de líquido apresenta um seguimento de direção definido. A Figura 17 caracteriza essa diferença estrutural nas microestruturas, adquiridas através de: (a) solidificação unidirecional (direção definida) ou (b) homogênea (crescimento aleatório de cristais).

Figura 17. Imagens obtidas por MEV de materiais submetidos a resfriamento (a) unidirecional e (b) homogêneo.



Fonte: a) Deville; Saiz e Tomsia, (2007) e b) Fukasawa et al., (2001), adaptado.

2.5.3.2 Influência dos Parâmetros de Processo

Dentre os parâmetros físicos que envolvem a técnica de *freeze casting*, a escolha do líquido se estabelece de extrema importância para as condições de processamento e características desejadas na estrutura final.

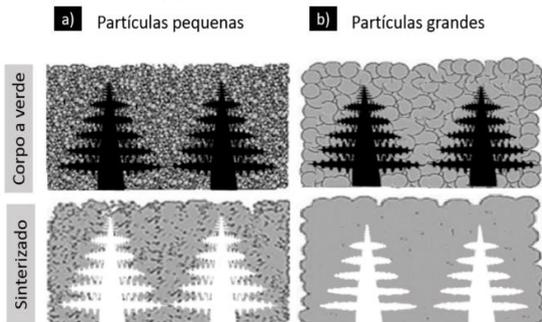
Devem-se analisar as propriedades físicas e reológicas do líquido, como a temperatura de solidificação, a viscosidade do líquido, as alterações e limitações associadas ao processo de solidificação e a pressão de vapor em estado sólido, para admitir a sublimação em condições aceitáveis de temperatura e pressão. Outros aspectos importantes são o impacto ambiental que o líquido pode causar e o seu preço (DEVILLE, 2008).

As propriedades do pó de partida propiciam um efeito direto sobre as características finais dos materiais cerâmicos conformados por *freeze casting*, sendo definidas também no processo, pela interação entre as partículas e a frente solidificação, corroborando a modificação de parâmetros, como tamanho e distribuição de partículas e tensão superficial (SOFIE, 2007; WASCHKIES; OBERACKER; HOFFMANN, 2011).

Uma das modificações que o tamanho de partícula pode promover nas características do processo refere-se à cinética de solidificação. Existe uma faixa limite de tamanho de partícula para aplicação da técnica de modo satisfatório, e esse limite também é dependente do tipo de pó cerâmico empregado (DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2007).

Outro aspecto relevante do emprego de partículas pequenas é a homogeneidade de poros na microestrutura. Partículas possuindo uma dimensão semelhante ou maior do que o tamanho do cristal de líquido podem apresentar alterações nas propriedades morfológicas, principalmente no diâmetro do poro, necessitando empregar taxas de resfriamento menores (DEVILLE, 2008; ZHANG et al., 2010). A Figura 19 ilustra a influência do tamanho de partícula sobre a morfologia do poro.

Figura 18. Influência do tamanho de partícula na morfologia dos poros de amostras preparadas via *freeze casting*. Os detalhes dos cristais são replicados quando partículas pequenas são utilizadas (a), porém quando partículas grandes são usadas isso não ocorre (b).



Fonte: Autor.

Analogamente às outras técnicas de conformação cerâmica, a importância e atenção na formulação da suspensão deve ser considerada, no intuito de garantir uma estrutura homogênea nos materiais sinterizados, evitando quaisquer efeitos de segregação na estrutura final. Assim, as suspensões devem ser estáveis durante todo o período que envolve a etapa de congelamento. A microestrutura também pode ser alterada a partir da modificação da concentração de sólidos da suspensão (DEVILLE, 2008; LI; LU; WALZ, 2012; ZHANG; HU; HAN, 2009).

A porosidade final do material também está diretamente ligada ao volume de líquido presente na suspensão. Deville (2007) descreve que a porosidade de cerâmicas produzidas pela técnica de *freeze casting* varia de 25 a 90%, caracterizada por uma vasta gama de porosidade, com um comportamento linearmente crescente da relação entre a concentração da suspensão (% em volume) com o percentual de poros, ou seja, quanto menor a concentração da suspensão, maior será a porcentagem de poros no material.

Outras substâncias podem compor a formulação da suspensão, considerados, como aditivos com diversas funções. Algumas pesquisas utilizando poliestireno (KOH et al., 2006) e glicerol (SOFIE; DOGAN, 2004; ZHANG et al., 2010) como ligantes conseguiram alterações desejáveis na porosidade final.

Esses aditivos podem afetar a viscosidade, a tensão superficial e modificar os efeitos do congelamento rápido, como agentes anticongelantes. Podem ser desejáveis para alterar a morfologia dos poros, a partir da estrutura dos cristais de líquido congelado, ou modificar a interação entre as partículas e a frente de solidificação (GREGOROVÁ; PABST, 2011; WASCHKIES; OBERACKER; HOFFMANN, 2011).

2.5.4 Influência da Microestrutura Obtida por *Freeze Casting* nas Propriedades Mecânicas

O desenvolvimento de ferramentas de quantificação fenomenológica que abrangem a técnica de *freeze casting* tem sido objeto de intensa investigação, para a elucidação das variáveis de processo que influenciam as microestruturas e conseqüentemente as propriedades mecânicas da cerâmica. Para tanto, o mecanismo de microsegregação, vem sendo empregado para tentar explicar essa questão (LIU et al., 2012).

A microsegregação é definida como a transformação da composição química dentre as fronteiras dos contornos de grão,

caracterizado entre as ramificações celulares ou dendríticas (DONS; PEDERSEN; ARNBERG, 1999).

No entanto, existem alguns fatores que corroboram para a ineficiência na quantificação desse fenômeno, como o modo de solidificação colunar ou equiaxial, a complexidade morfológica das ramificações celulares (dendríticas, lamelares ou prismáticas), a implicação de diferentes solutos, a refusão e coalescência das estruturas celulares, o deslocamento de soluto no líquido e de regresso no sólido e a temperatura do processo (MARTORANO; CAPOCCHI, 2000a, 2000b).

Para determinar os efeitos que os parâmetros de solidificação exercem sobre a microestrutura do material e por sua vez nas variáveis térmicas, existe uma metodologia apropriada, que se refere à medição dos espaçamentos intercelulares ou interdendríticos, determinando as distâncias entre células ou braços dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3) (Figura 13.) (CANTÉ et al., 2010; OSÓRIO; FREIRE; GARCIA, 2005).

Analisando o estado de solidificação, sabe-se que esses espaçamentos interdendríticos promovem um elevado controle nas propriedades mecânicas desses materiais. Isso é devido a microestrutura ser definida por um arranjo de espaçamentos menores, permitindo que seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme do afastamento microscópico existente entre as subdivisões celulares ou dendríticas, influenciando diretamente o comportamento mecânico (GOULART et al., 2006).

Existem outros parâmetros que influenciam o comportamento mecânico da microestrutura, principalmente tensões e/ou deformações, como por exemplo, o tamanho, a forma e o espalhamento dos poros, a dimensão dos grãos e também a separação de produtos e demais fases. Nesse aspecto, a determinação apropriada dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação se estabelece de extrema importância para se ter uma microestrutura desejada. (GOULART et al., 2006; QUARESMA; SANTOS; GARCIA, 2000).

Algumas pesquisas relacionadas ao estudo da velocidade de solidificação e taxa de resfriamento descrevem que o teor de soluto (C_0) na suspensão influencia os espaçamentos dendríticos secundários, sugerindo uma redução conforme o acréscimo do conteúdo de soluto. Esse comportamento difere do que ocorre com os espaçamentos dendríticos primários, em que ainda não foi elucidada a relação entre o teor de soluto e esses espaçamentos. No entanto, é notório que os espaçamentos celulares e dendríticos diminuem com o acréscimo da taxa de resfriamento e a

velocidade de solidificação (OKAMOTO; KISHITAKE, 1975; EDUARDO et al., 2006; WU; WANG; CHEN, 2010).

Desta forma, a busca por produtos que possuem propriedades mecânicas melhores, exige um estudo detalhado das condições que forneçam sistemas de solidificação adequados à obtenção dessas propriedades.

2.6 FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS MIEC ASSIMÉTRICAS

No intuito de apresentar as pesquisas mais recentes sobre o desenvolvimento e aplicação de membranas MIEC a suportes porosos, este tópico abordará o que vêm sendo feito no campo em estudo, constituindo-se de fundamental importância para explicar os acréscimos da presente pesquisa ao estado de conhecimento atual.

Considerando aplicações práticas de membranas e suportes porosos de perovskita, como, por exemplo, em ambientes de alta temperatura, alguns contrapontos na eficiência da aplicação podem surgir. Contudo, pesquisas recentes foram realizadas na perspectiva de melhorar a eficácia desses materiais cerâmicos, e são abordadas a seguir.

A Tabela 1 apresenta alguns estudos que incluem a síntese do pó, a conformação utilizada para produção do suporte ou membrana, o agente porogênico empregado na produção do suporte, o tamanho de poro, a espessura da membrana e/ou suporte e por fim as propriedades analisadas.

Tabela 1. Materiais e propriedades de substratos porosos para suporte de membranas MIEC.

Material da Membrana/ Suporte	Síntese do pó de partida	Conformação do Substrato ou suporte	Conformação da membrana	Agente Porogênico	Tamanho de poro (µm)	Espessura (µm) Membrana/ Suporte	Propriedade analisada	Ref.
^a LSCF	Reação em estado sólido	<i>Freeze casting</i>	---	PEG4000S	2,7	5000	Parâmetros Elásticos e Propriedades mecânicas	(ZOU et al., 2016)
^b BSCF	Reação em estado sólido	Prensagem uniaxial	Prensagem a seco	Inorgânico	Sem porosidade no suporte	380/1030	Fluxo de permeação ao Oxigênio $5,3 \text{ Nm}^3 / (\text{cm}^2 \text{ min}^{-1})$ (950 °C)	(BUYSSE et al., 2011)
^c LSCF	Pulverização térmica (Thermal spraying)	<i>Tape casting</i>	O3CP plasma torch	Orgânico (amido de arroz)	1,2-1,5	800/1000	Fluência entre 750-950 °C e mecânicas	(ZOU; SCHULZE-KÜPPERS; MALZBENDER, 2015)
^d CSTFMn	Método de Pechini	Extrusão	Prensagem uniaxial	Orgânico (etileno-glicol)	2-5	8	Permeação ao fluxo de oxigênio $1,5 \times 10^{-2} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (900 °C)	(POLFUS et al., 2016)
^e LSCF/ NiCoCrAlY	Pirólise por nebulização (Spray-pyrolysis)	<i>Tape casting</i>	Pulverização Catódica (sputtering) e impressão (screen printing)	Orgânico (PEG400)	30-50	3,8	Permeação ao fluxo de nitrogênio	(XING et al., 2013)
^f CeGdO/ Fe ₂₁ Cr ₇ Al	Atomização a gás	<i>Tape casting</i>	Deposição eletroforética (DPE) e Pulverização Catódica	Orgânico	8	20/450-750	Termomecânica e corrosiva	(GLASSCOCK et al., 2013)

^a BSCF	Pirólise por nebulização (Spray-pyrolysis)	<i>Tape casting</i>	(sputtering)	<i>Tape casting</i>	Orgânico (amido de arroz e milho)	0,88-2,7	20/900	Permeação ao fluxo de oxigênio $2,6 \times 10^{-2}$ mL·min ⁻¹ ·cm ⁻¹ (950-1000 °C)	(SCHULZE-KÜPPERS et al., 2013)
^b LSCF	Pirólise por nebulização (Spray-pyrolysis)	<i>Tape casting</i>	Impressão (screen printing)	<i>Tape casting</i>	Orgânico (amido)	2,0 - 6,8	30/650	Permeação ao fluxo de oxigênio $1,0 \times 10^{-2}$ mL·min ⁻¹ ·cm ⁻¹ (850-950 °C)	(SCHULZE-KÜPPERS et al., 2014)
ⁱ STF	Método de Pechini	Não suportada	Prensagem uniaxial	<i>Tape casting</i>	Sem agente porogênico	1-5	1500	Permeação ao fluxo de oxigênio $1,0 \times 10^{-2}$ mL·min ⁻¹ ·cm ⁻¹ (950-1000 °C)	(SCHULZE-KÜPPERS et al., 2015)
^j BSCF	EDTA-Citrato	Prensagem uniaxial	<i>Tape casting</i>	<i>Tape casting</i>	Orgânico	1-100	300-1000/1600	Permeação ao fluxo de oxigênio $1,2 - 1,7$ mL·min ⁻¹ ·cm ⁻² (850 °C)	(RACHAD EL et al., 2014)
^k LSCF	Pirólise por nebulização (Spray-pyrolysis)	<i>Freeze casting</i>	Impressão (screen printing)	<i>Freeze casting</i>	Orgânico	5-20	30/1000	Permeação ao fluxo de oxigênio $7,3$ mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²	(GAUDILLERE; GARCIA-FAYOS; SERRA, 2014)

^aL_{40,6} Sr_{0,4} Co_{0,2} Fe_{0,8} O_{3-δ}; ^bBa_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-δ}; ^cL_{40,6} Sr_{0,4} Co_{0,2} Fe_{0,8} O_{3-δ}; ^dCa_{0,5} Sr_{0,5} Ti_{0,6} Fe_{0,15} Mn_{0,25} O_{3-δ}; ^eLa_{0,58} Sr_{0,4} Co_{0,2} Fe_{0,8} O_{3-δ}; ^fCe_{0,8} Gd_{0,2} O_{1,9-δ}; ^gBa_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-δ};

^hL_{40,98} Sr_{0,5} Ti_{0,5} Co_{0,2} Fe_{0,8} O_{3-δ}; ⁱSrTi_{1-x} Fe_x O_{3-δ}; ^jBa_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-δ}; ^kLa_{0,6} Sr_{0,4} Co_{0,2} Fe_{0,8} O_{3-δ}.

Fonte: Autor.

Zou e colaboradores (2016) estudaram o comportamento elástico de um suporte poroso de LSCF, obtido por *freeze casting*, descrevendo a influência dos poros orientados sobre a estabilidade mecânica ao longo da direção de poros.

A pesquisa desenvolvida por Buysse e colaboradores (2011) teve como objetivo descrever o desempenho de barreira a gases de um conjunto envolvendo substrato e membrana densa de BSCF dopado com enxofre. Os resultados indicaram que o enxofre afetou negativamente o fluxo de oxigênio e a energia de ativação para o mecanismo de transporte de oxigênio na membrana.

Já o trabalho desenvolvido por Zou et al., (2015) relatou o comportamento da deformação permanente, de um substrato poroso de LSCF em fluxo de ar, para faixa de temperaturas de 750-950 °C, revelando que a fluência aumentou progressivamente com a elevação da temperatura.

Polfus e seus colaboradores, em 2016, investigaram o efeito da dopagem em membranas densas de $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,15}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$ com Sr, avaliando a estabilidade mecânica por medições de fluência e o comportamento da permeação ao fluxo de oxigênio em função da temperatura e pressão. Os resultados obtidos indicaram que as amostras dopadas com Sr apresentaram menor permeabilidade ao O_2 do que as não dopadas e os resultados de fluência sugeriram uma elevada resistência a essa propriedade para ambas as amostras.

Xing e seus colaboradores, em 2013, desenvolveram com sucesso um substrato compósito metálico de perovskita, como suporte a uma membrana de LSCF que foi depositada no substrato por Pulverização Catódica (*Magnetron Sputtering*). Os resultados indicaram que o substrato selecionado com 1 mm de espessura, além de dar estabilidade mecânica à membrana, promoveu uma elevada permeabilidade ao fluxo de gás e baixa área superficial específica.

Já os trabalhos liderados por Schulze-Küppers e publicados entre 2013 e 2015 apresentaram variações do tipo de conformação cerâmica usada para produção das membranas MIEC (BSCF, LSCF e STF). Os resultados desses trabalhos para fluxo de permeação ao oxigênio se estabeleceram dentro do padrão, considerando materiais MIEC, e indicaram que o avanço na eficiência do fluxo de oxigênio pode ser alcançado através da melhoria dos parâmetros do processo, como por exemplo, a razão da pressão parcial de oxigênio, volume da vazão de varredura e o fluxo de alimentação de gás.

Outros estudos envolveram a aplicação de diferentes técnicas de deposição (acoplamento) de membranas MIEC de perovskitas, densas e finas, em substratos porosos como: prensagem a seco (CHEN et al., 2007b; CHANG et al., 2008), revestimento por imersão (HONG; CHEN; CAO, 2001; KAWAHARA et al., 2011), impressão (BUCHLER et al., 2007; XING et al., 2011), pulverização por pirólise (ABRUTIS, 2004), colagem de barbotina (JIN, 2001), *tape casting* (MIDDLETON et al., 2004; BAUMANN et al., 2011) entre outros (ARAKI et al., 2008; MATSUKA; AGRANOVSKI; BRADDOCK, 2010).

No entanto, os estudos envolvendo a técnica de *freeze casting* para a produção de suportes às membranas MIEC ainda estão em desenvolvimento. Nesse sentido, a presente pesquisa visa ampliar o conhecimento científico dessa técnica de conformação cerâmica para produção do suporte, na perspectiva de melhorar as propriedades de aplicação e consequentemente a eficiência do sistema, ao mesmo tempo em que contribui para as propriedades estruturais da membrana.

3 METODOLOGIA GERAL

O estudo proposto consistiu na combinação de duas técnicas de processamento cerâmico para a obtenção de peça única, uma membrana assimétrica. Foram empregadas a técnica de *freeze casting* para fabricação de um suporte poroso, com função estrutural e para permitir o fluxo de gases, e a técnica de *tape casting* para manufatura de uma membrana funcional densa, específica para separação de oxigênio. Para alcançar este objetivo, atividades foram executadas de acordo com as etapas descritas a seguir.

3.1 MATERIAIS

Inicialmente foram realizados os cálculos para determinação das quantidades de reagentes no processo de síntese do pó do sistema LSCF de composição nominal $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$.

O LSCF foi escolhido como material precursor tanto da membrana densa por *tape casting*, quanto do suporte poroso por *freeze casting* para evitar problemas típicos provenientes da diferença de coeficiente de expansão térmica, como trincas e delaminações, que podem ocorrer entre materiais distintos que precisam ser acoplados.

A escolha dessa composição nominal ($\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$) se justifica por esta apresentar, na literatura, resultados excelentes de permeabilidade ao oxigênio a altas temperaturas (GARCIA et al., 2014; KUSABA et al., 2006).

Os materiais de partida utilizados foram nitratos e carbonatos dos elementos La, Sr, Co e Fe, além de KOH como agente mineralizador. Pós de cobaltita de lantânio dopada com Sr e Fe foram preparados por síntese hidrotérmica convencional. A Tabela 2 apresenta os reagentes empregados na síntese hidrotérmica convencional de pós cerâmicos de LSCF.

Tabela 2. Reagentes utilizados na rota hidrotérmica de síntese.

Reagentes	Marca	Pureza
Carbonato de lantânio hexa-hidratado	Sigma Aldrich	99,9%
Nitrato de estrôncio	Vetec	99%
Nitrato de cobalto hexa-hidratado	Sigma Aldrich	98%
Nitrato de ferro nona-hidratado	Sigma Aldrich	98%
Hidróxido de potássio	Sigma Aldrich	90%

Quantidades estequiométricas de carbonato de lantânio foram dispersadas em 100 mL de água destilada sob agitação magnética constante e temperatura controlada (60°C) por 30 min. Em seguida, foram adicionados nitrato de estrôncio e nitratos de cobalto e ferro em intervalos de 30 min. Por fim, foi adicionado hidróxido de potássio em agitação por 1 h.

A solução final foi transferida para o reator hidrotérmico, acondicionado em estufa a 150°C para a cristalização. Após o tratamento hidrotérmico, o pó foi submetido à lixiviação ácida em centrífuga (3000 rpm por 10 min), lavado por duas vezes, seco e então calcinado a 900 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹ (TAI, 1995). A Figura 20 mostra o reator hidrotérmico que foi utilizado para a síntese do pó de LSCF.

Figura 19. Reator hidrotérmico utilizado na síntese do pó de LSCF.



O fluxograma da Figura 21 apresenta resumidamente as etapas do processo de síntese hidrotérmica do pó de LSCF. Posteriormente, o pó de LSCF passou por uma etapa de moagem a úmido utilizando etanol e esferas de zircônia em um moinho planetário de alta energia (Fritsch, Pulverisette 7) a uma velocidade de 800 rpm por 30 min e, por fim, foi caracterizado.

Figura 20. Fluxograma das etapas de síntese do pó de LSCF.



Fonte: Tai, (1995), adaptado.

3.1.1 Caracterização do pó de LSCF

3.1.1.1 Difratomia de Raios-X

Os pós cerâmicos de LSCF foram caracterizados neste trabalho por difratometria de raios-X (DRX) em equipamento Rigaku Desktop Miniflex II, utilizando radiação de 30 kV, 15 mA e discos Cu-K α . Os padrões de difração para os ângulos de difração 2θ foram entre 10° e 80° à temperatura ambiente. Já a análise quantitativa de fases, o cálculo do tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede do LSCF foram determinados por refinamento Rietveld dos dados de difração de raios-X empregando o software livre FullProf Suite.

3.1.1.2 Análises térmicas

As análises termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento da

marca Shimadzu TG/DTA-60, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera ar, com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente até 900°C .

3.1.1.3 Densidade

A densidade real ou picnométrica, ρ_r , do pó de LSCF foi determinada por picnometria a gás (He), em multipicnômetro da Quantachrome (Modelo: MVP 4DC, EUA), a partir de 5 medições da amostra previamente seca em estufa por 24 h.

3.1.1.4 Potencial zeta e tamanho de partícula

As análises de distribuição de tamanho de partículas foram realizadas em granulômetro, marca Microtrac, modelo S3500. O modo de operação do equipamento é a de dispersão a laser. O meio líquido utilizado na análise foi água destilada.

3.1.1.5 Titulação iodométrica

A titulação iodométrica foi realizada para determinar o teor de vacâncias de oxigênio, a temperatura ambiente, do pó de LSCF calcinado. O pó foi dissolvido em ácido clorídrico (32% em massa, Ajax Finechem) juntamente com iodeto de potássio, em excesso ($>99,0\%$, Ajax Finechem). Posteriormente, a mistura foi aquecida e titulada com tiosulfato de sódio padronizado (0,01 M, Fluka), com o uso de um indicador de amido (1% em massa de H_2O , Alfa Aesar). Durante este processo, os íons de cobalto (Co^{3+} , Co^{4+}) foram reduzidos para Co^{2+} e Fe^{4+} para Fe^{3+} , enquanto I foi oxidado para I_2 . Assim, a quantidade de I_2 liberada foi determinada quantitativamente pela titulação redox. A estequiometria de oxigênio foi calculada com base na quantidade de I_2 formada.

3.1.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com ampliações variando entre 1000 a 15000 vezes para todas as amostras estudadas em equipamento Hitachi, modelo TM-3030. Já o sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplado ao MEV possibilitou a determinação da composição química

qualitativa e semi-quantitativa do pó, a partir da emissão de raios X característicos.

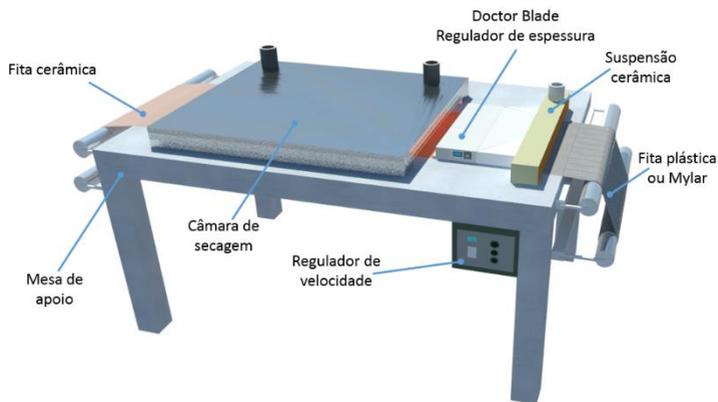
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Produção de Membrana Planar Densa de LSCF por *Tape Casting*

A membrana planar de LSCF foi produzida no laboratório CERMAT na forma de *tape* (fita fina e densa) por *tape casting* a partir de um estudo prévio realizado no grupo de pesquisa, no qual permitiu a otimização dos parâmetros reológicos da suspensão cerâmica, como a densidade do pó, carga de sólidos e concentração de dispersante e ligante, para eficiência do procedimento de colagem do *tape*.

O pó de LSCF foi misturado com água destilada e um dispersante (Dolapix CE 64, Zschimmer Schwarz) e colocado em agitação em moinho a 160 rpm durante 4 h. Numa segunda etapa de moagem, foi adicionado um ligante acrílico (Mowilith LDM 6138, Clariant) à solução que foi agitada em moinho de bolas por mais 30 min. A concentração de pó de LSCF foi ajustada em 25% em volume da suspensão total, enquanto que a quantidade de dispersante e aglutinante foi calculada em relação à carga de sólidos de 1 e 20% em massa, respectivamente. Foram adicionadas pequenas quantidades (0,5% em massa de carga de sólidos) de antiespumante (Antifoam A, Sigma Aldrich) e surfactante (Cocoamide). Posteriormente, a suspensão foi submetida à agitação em moinho de bolas, no intuito de remover as bolhas de ar da pasta e para facilitar a colagem do *tape* bem como a sua remoção após a secagem.

A colagem da fita foi realizada à temperatura ambiente usando um *Tape Caster* (CC-1200, Richard E. Mistler, Inc.) e uma película transportadora de tereftalato de polietileno revestida com uma camada fina de sílica (Mylar, G10JRM, Richard E. Mistler, Inc.). A velocidade de colagem foi mantida constante a $6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ e o espaço entre a lâmina e o transportador foi ajustado manualmente para $240 \text{ } \mu\text{m}$, conforme ilustrado pela Figura 22.

Figura 21. Esquema do processo de *tape casting*.

Fonte: Autor.

O processo de produção consistiu basicamente na preparação da suspensão cerâmica de LSCF, que posteriormente foi colada sobre uma superfície polimérica. A espessura do *tape* foi regulada por um dispositivo nivelador, chamado de *doctor blade*.

O *tape* produzido foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA) para definição do ciclo térmico de remoção de orgânicos e sinterização. Além disso, as amostras foram caracterizadas por MEV.

3.2.2 Fabricação de Substrato Poroso de LSCF por *Freeze Casting*

3.2.2.1 Planejamento experimental

Para determinar como os fatores físicos relacionados a estabilidade da suspensão, ou seja, concentração de pó (LSCF) e ligante (poli(álcool-vinílico) – PVA), influenciam no processo de congelamento da suspensão cerâmica, e por conseguinte formação da estrutura porosa, foi desenvolvido um planejamento experimental completo contendo três níveis e três variáveis de entrada, totalizando 11 experimentos. A Tabela 3 mostra as variáveis de entrada do planejamento experimental, correlacionando os níveis para cada variável.

Tabela 3. Variáveis de entrada e níveis do planejamento experimental completo empregado nos experimentos.

Nível	Variáveis		
	Concentração de LSCF (%)	Concentração de PVA (%)	Congelamento
-1	37	1,0	(-196 °C) – N ₂ líquido
0	40	2,5	(-77 °C) – Ultrafreezer
1	43	4,0	(-20 °C) – Freezer doméstico

A Tabela 4 apresenta as condições empregadas na aplicação do planejamento experimental, caracterizando as diferentes variações nas condições de entrada para produção dos suportes porosos de LSCF.

Tabela 4. Codificação dos experimentos relacionando os níveis para cada variável de entrada.

Experimento	Condições		
	Concentração de LSCF (%)	Concentração de PVA (%)	Congelamento
E1	-1	-1	-1
E2	1	-1	-1
E3	-1	1	-1
E4	1	1	-1
E5	-1	-1	1
E6	1	-1	1
E7	-1	1	1
E8	1	1	1
E9	0	0	0
E10	0	0	0
E11	0	0	0

As variáveis resposta obtidas, considerando os experimentos definidos pelo planejamento experimental do suporte poroso de LSCF foram: porosidades total e aberta, permeabilidade de fluido, área superficial, tensão e deformação.

3.2.2.2 Formulações das suspensões para elaboração dos suportes

As suspensões de pós de LSCF para produção dos suportes porosos por *freeze casting* foram preparadas de acordo com o seguinte protocolo sequencial de adição.

Primeiramente, foi adicionada água deionizada; posteriormente, adicionaram-se em quantidades complementares ao carregamento de sólidos (pó de LSCF), ligante polimérico PVA (Sigma-Aldrich, Art. No. 363146), seguindo o planejamento experimental. A concentração determinada de PVA (1, 2,5 e 4% m/v) foi o complemento da quantidade de carregamento de sólido da suspensão (37, 40 e 43% de pó de LSCF). Posteriormente, foi utilizado um dispersante (Dolapix CE-64, Zschimmer & Schwarz) correspondendo a 7% da massa do pó de LSCF na suspensão.

A dissolução do PVA na suspensão cerâmica ocorreu em temperatura de $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ com auxílio de agitação mecânica contínua, tendo uma haste de vidro ligada ao agitador, em uma velocidade de 900 rpm por 2 h. Posteriormente, todas as amostras foram submetidas a sonicação (ultrassom) à temperatura ambiente por no mínimo de 15 min em potência máxima.

3.2.2.3 Congelamento da suspensão

Os suportes porosos de LSCF foram desenvolvidos no Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO) juntamente com o Laboratório de Tecnologias Integradas (INTELAB). Após o preparo da suspensão, 10 mL de cada amostra, quantidade definida pelo planejamento experimental, foram vertidos em tubos de Falcon, e em seguida submetidos ao congelamento. Assim, com o intuito de avaliar o efeito do congelamento (equipamento e temperatura) sobre a microestrutura final da suspensão, três processos distintos foram realizados após as suspensões liquefeitas serem vertidas no molde.

O processo de congelamento envolvendo nitrogênio líquido ocorreu conforme o esquema ilustrado na Figura 23. A base, com orifício aberto do tubo de Falcon interno, foi mantida em contato com uma barra de cobre maciço de 150 mm de comprimento e 13 mm de diâmetro, com condutividade térmica de $372\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$. Essa, por sua vez, foi mantida em contato com nitrogênio líquido, sendo responsável pelo processo de solidificação ao permitir o contato amostra-nitrogênio líquido. O tubo de Falcon interno foi revestido com lã de vidro, preenchendo todo o volume até o tubo externo, promovendo assim, o isolamento térmico do tubo interno.

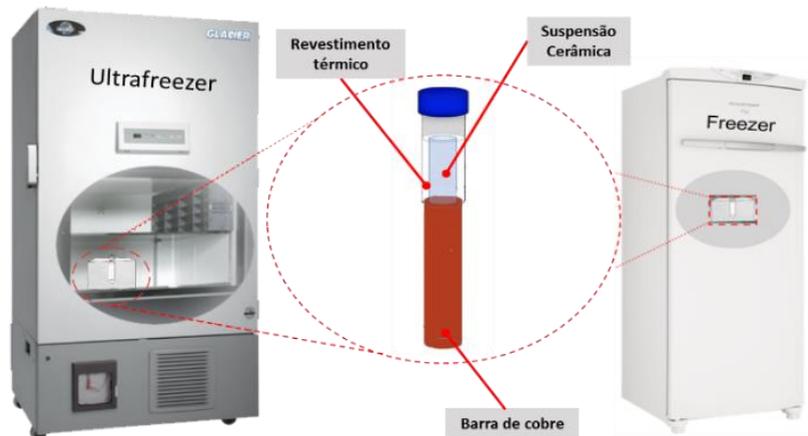
Figura 22. Representação ilustrativa do procedimento experimental que foi empregado no congelamento da suspensão usando nitrogênio líquido.



Fonte: Autor.

A Figura 24 mostra o esquema de congelamento unidirecional que foi realizado em *ultrafreezer* ($-77\text{ }^{\circ}\text{C}$) e *freezer* doméstico ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Semelhante ao processo de congelamento em nitrogênio líquido, a suspensão cerâmica foi vertida dentro do tubo de Falcon interno, com a barra de cobre ligada à base. Nesse caso, o aparato de congelamento (barra de cobre + tubo de Falcon interno revestido com lã de vidro) foi mantido previamente resfriado na temperatura de congelamento da condição experimental proposta (*ultrafreezer* ou *freezer* doméstico).

Figura 23 – Representação ilustrativa do procedimento experimental empregado no congelamento da suspensão em *ultrafreezer* a $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ e *freezer* doméstico $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$.



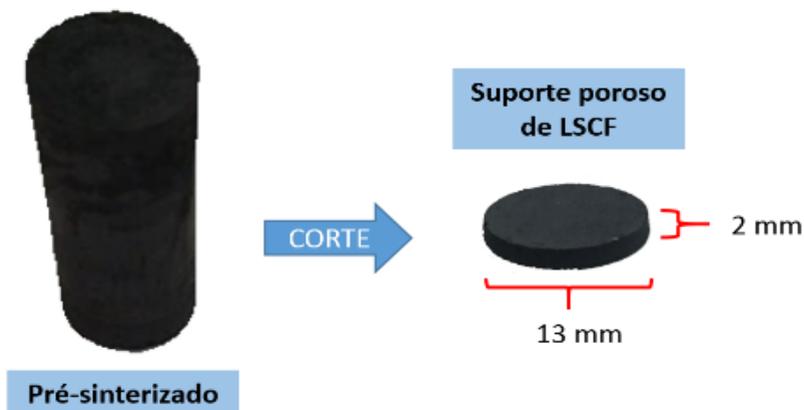
Fonte: Autor.

Para sublimar toda água sólida contida nas amostras, foi utilizado um liofilizador de bancada (LioTop® - modelo L101). As condições de liofilização foram as seguintes: $0,035\text{ mBar}$ de pressão na câmara e tempo para sublimação de 48 h. Após a liofilização, as amostras seguiram para pré-sinterização.

3.2.2.4 Pré-sinterização do Suporte de LSCF

As amostras foram submetidas à queima em mufla com taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, com patamar de 30 min, e de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ até 1150°C com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com patamar de 2 h para remoção de orgânicos e pré-sinterização. Após esse procedimento, as amostras do suporte de LSCF foram cortadas em formato de pastilhas (2 mm de espessura) com auxílio de uma cortadora Isomet 1000, da marca Bueler, contendo disco de diamante conforme pode ser visualizado na Figura 25.

Figura 24. Esquema de corte para produção do suporte poroso de LSCF obtido via *freeze casting*.

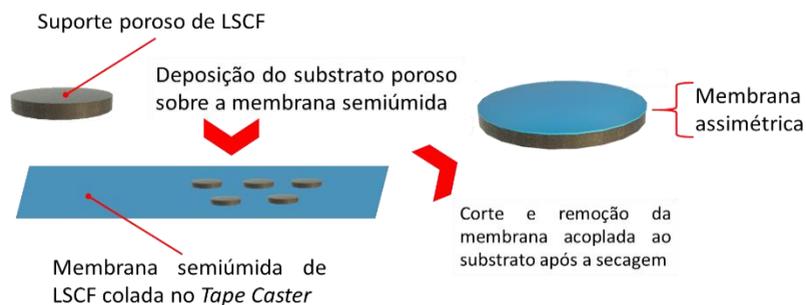


Fonte: Autor.

3.2.3 Acoplamento da Membrana ao Suporte

Os suportes porosos produzidos e pré-sinterizados foram acoplados à membrana semiúmida produzida por *tape casting*. O fluxograma da Figura 26 ilustra o procedimento de acoplamento da membrana de LSCF nos substratos porosos de LSCF produzidos por *freeze casting*. Os suportes de LSCF foram depositados sobre as membranas de LSCF semiúmidas e cortados com estilete, conforme a área de interface.

Figura 25. Fluxograma de produção das membranas assimétricas através do acoplamento da membrana planar nos substratos porosos.



Fonte: Autor.

As amostras do sistema assimétrico foram tratadas termicamente até 600 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹ e patamar de 1 h, para remoção de orgânicos da membrana. A co-sinterização foi aplicada posteriormente em forno tubular (Fortlab, modelo FT-1700/H/gás) sob taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ até 1350 °C, com patamar de 8 h, promovendo o acoplamento da membrana densa ao substrato poroso.

3.1.4 Caracterização Estrutural e Física

A Tabela 5 mostra as diversas técnicas empregadas para a caracterização dos materiais desenvolvidos, juntamente com as propriedades analisadas e os laboratórios da UFSC onde ocorreram as análises.

Tabela 5. Caracterização dos materiais e amostras cerâmicas produzidas.

Material/Produto LSCF	Propriedade	Técnica	Laboratório/ Departamento
Membrana densa; Substratos porosos; Sistema assimétrico	Microestrutura	Microscopia Eletrônica de Varredura/MEV	CERMAT/EMC
	Microestrutura e estrutura interna dos poros	Microscopia Eletrônica de Varredura/MEV	CERMAT/EMC
	Porosidade total e aberta	Arquimedes	LASIPO/EQA
Substratos porosos	Área superficial	BET	Central de Análises/EQA
	Permeabilidade	Escoamento em regime estacionário	UNAERP
	Resistência mecânica	<i>Ball on three balls- B3B</i>	CERMAT/EMC
	Densidade	Arquimedes	LASIPO/EQA

A porosidade total (x) dos suportes porosos foi estimada pelo método de Arquimedes com base na combinação das medidas de massa das amostras secas (w_1), impregnadas com água (w_2) e submersas (w_3), de acordo com a Equação (1):

$$x = 1 - \left(\frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left(\frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (1)$$

onde ρ_w é a densidade da água a 25 °C ($\rho_w = 0,997 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e $\rho_{th} = 5,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ é a densidade teórica (ou absoluta) do LSCF obtida por picnometria a gás He. O método também permite estimar a porosidade aberta (x_o) e fechada (x_c), como mostram as Equações 2 e 3 (ASTM 20-00, 2015). As medidas foram realizadas em triplicata em aparato montado no laboratório LASIPO/EQA/UFSC.

$$x_o = \left(\frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (2)$$

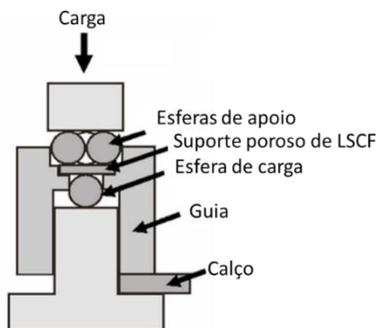
$$x_c = 1 - \left(\frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left(\frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) - \left(\frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (3)$$

Foram realizados ensaios de fisissorção para determinação da área de superfície pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET), de acordo com a Norma ASTM D 6556. Foi utilizado o equipamento automático Autosorb 1C, Quantachrome, no modo fisissorção. As amostras foram previamente secas em temperaturas na faixa de 100-300°C sob vácuo (10⁻⁷ torr) e então a adsorção de nitrogênio gasoso foi medida a 77K, em valores de pressão relativa na faixa de 0 a 1.0.

A determinação do comportamento mecânico dos suportes porosos envolveu a aplicação da metodologia *Ball on three balls - B3B*, que corresponde a um teste de flexão de um disco que leva a um estado de estresse biaxial na amostra. Os substratos cerâmicos de LSCF, em formatos de disco cilíndrico com um diâmetro de 11 mm e uma espessura de 1,8 mm, foram submetidos a uma célula de carga de 50 N com taxa de deslocamento constante de 1 mm·min⁻¹ até a fratura. Os experimentos foram realizados com uma Máquina de Teste Universal (EMIC, modelo DL 2000).

Para o teste, as amostras do substrato cerâmico LSCF foram posicionadas centralmente na esfera de carga e suportadas por três esferas na superfície superior. Uma guia circular garantiu que as quatro bolas e os espécimes fossem cuidadosamente alinhados. O suporte de posicionamento foi pressionado e as bolas do suporte foram capazes de mover-se livremente, enquanto a bola de carregamento foi mantida fixa. As forças de atrito mantiveram a amostra e as bolas firmemente no lugar até a fratura ocorrer. Um esquema do aparelho de teste B3B é exibido na Figura 27.

Figura 26. Esquema do aparelho empregado para o teste de “Ball on three balls-B3B”.



Fonte: Autor.

Foram realizados ensaios de permeabilidade dos substratos porosos de LSCF. Os ensaios foram realizados pelo método de escoamento em regime estacionário, no qual pelo menos 7 conjuntos de valores de pressão do ar na entrada da amostra (P_e), pressão do ar na saída da amostra (P_s) e de velocidade superficial do ar (V_s) foram coletados. A equação de Forchheimer para fluidos compressíveis foi utilizada para ajuste das constantes de permeabilidade (k_1 e k_2) pelo método dos mínimos quadrados:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} V_s + \frac{\rho}{k_2} V_s^2 \quad (4)$$

sendo ΔP obtido por:

$$\Delta P = \frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s} \quad (5)$$

onde k_1 e k_2 são as permeabilidades Darciana e não-Darciana, respectivamente.

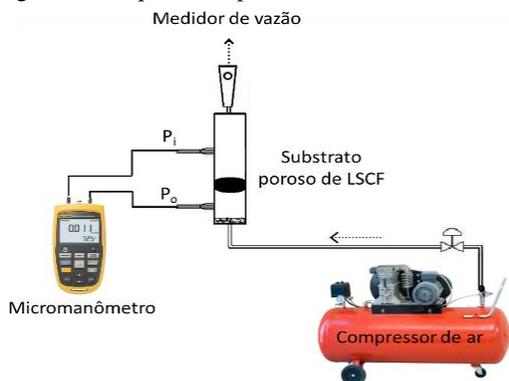
O primeiro termo do lado direito da Equação 4 representa a contribuição das forças viscosas sobre a queda de pressão causada pelo atrito entre as moléculas do fluido e também pelo atrito entre o fluido e a parede do meio poroso. O segundo termo representa a das forças inerciais causadas pela turbulência do fluido escoante e/ou pela tortuosidade do meio poroso (MOREIRA et al, 2004; INNOCENTINI & PANDOLFELLI, 1999b).

As condições típicas dos ensaios de permeabilidade são mostradas na Tabela 6, enquanto a Figura 28 apresenta esquematicamente o equipamento usado nos ensaios.

Tabela 6. Parâmetros de ensaio de permeabilidade.

Parâmetro	
Fluido	Ar seco
Temperatura (T)	$\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$
Pressão atmosférica (Ps)	$\sim 716\text{ mmHg}$
Densidade do ar (ρ)	$\sim 1,12\text{ kg/m}^3$
Viscosidade do ar (μ)	$\sim 1,86 \times 10^{-5}\text{ Pa}\cdot\text{s}$
Pressão aplicada	0 a 2 bar
Velocidade superficial do ar (Vs)	0 a $\sim 0,20\text{ m/s}$
Diâmetro útil de escoamento (D)	0,5 cm
Área útil de escoamento (A)	$0,196\text{ cm}^2$
Número de pontos coletados	7

Figura 27. Esquema do permeômetro utilizado nos ensaios de permeabilidade.



Fonte: Autor.

Para evitar vazamentos laterais durante o ensaio de permeação, cada amostra cilíndrica teve inicialmente sua borda lateral vedada com cola de silicone. Para o ensaio, a amostra foi fixada entre dois anéis de borracha flexível e comprimida no interior de um porta-amostras cilíndrico. O diâmetro útil de escoamento no ensaio foi de 0,5 cm, correspondente a uma área de escoamento de $0,196\text{ cm}^2$. Após a vedação, ar proveniente de um compressor e previamente seco em um cilindro de sílica-gel foi forçado a passar através da amostra. A vazão

volumétrica resultante foi controlada por uma válvula e medida em um bolhometro após a passagem pela amostra. A queda de pressão do ar foi medida por um micromanômetro digital com tomadas antes e depois da amostra. Para cada vazão fixada, houve a leitura da queda de pressão resultante. Foram coletados ao menos 7 pares de dados de vazão e pressão. A vazão (Q) foi convertida para velocidade superficial do ar (V_s) por divisão pela área de escoamento (A) ($V_s = Q/A$).

Os dados de vazão e queda de pressão foram tratados segundo a equação de Forchheimer (Equação 4) para fluidos compressíveis. Através do ajuste da Equação (4), foram obtidos os valores das constantes de permeabilidade k_1 e k_2 , que são propriedades do meio poroso e não dependem do tipo de fluido ou da velocidade de escoamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENHANCED LSCF OXYGEN DEFICIENCY AND MANUFACTURABILITY OF POWDER PRODUCED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS

4.1.1 INTRODUCTION

Material properties and manufacturability of ceramics, such as perovskites, are highly dependent on the powder characteristics. Thereby, addressing issues early at the synthesis is an approach for tailoring material features improving the overall design cycle for an intended application. In particular, nanocrystalline ceramic powders obtained by chemical synthesis have as intrinsic characteristics high reactivity and chemical homogeneity. Hence, it is expected to produce highly homogeneous compounds and microstructures afterwards^[1,2].

LSCF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) is a type of mixed ionic–electronic conducting (MIEC) perovskite, widely used as core material for dense oxygen separation membranes and as oxygen electrode for other electrochemical devices as reversible solid oxide fuel cells, in view of its advantageous oxygen transport properties^[3]. This work is focused on $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1991), which presents featured oxygen permeability at high temperatures^[4,5].

MIEC materials are synthesized by several methods such as combustion synthesis, solid state reaction, sol-gel process, polymer precursor method, hydrothermal synthesis, plasma synthesis, microwave synthesis, co-precipitation method, freeze drying and spray pyrolysis^{[2][6]}. Hydrothermal synthesis stands over other techniques for the possibility to control morphology, particle size and purity degree by varying synthesis parameters^[7–9]. Furthermore, a comparison among the different techniques, disclose that hydrothermal synthesis requires lower energy expenditure, mild conditions of temperature and pressure ($T < 350\text{ }^\circ\text{C}$, $P < 100\text{ MPa}$), as well as, crystallization at low temperatures ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$)^[1,10].

Hydrothermal synthesis consist in a heat treatment performed with the reactants in aqueous solution under high-pressure in a closed system, promoting the required chemical reactions to synthesize the powders^[11,12]. This results from a precipitation dissolution procedure, which occurs by the solubility difference of at least one soluble reactant, wherein the insoluble product is the reaction driving force. Other

parameters are also important, as type and amount of the mineralizing agent solution, reaction time, temperature and composition of the target oxides^[8,10].

Regarding the crystallization process, the crystal formation factors are gel composition, pH, temperature and the crystallization time. The latter factor is considered predominant in the formation of the crystalline phases in the metastable zone of crystallization. Hence, it has to be adjusted to give sufficient span for crystals formation^[8,11].

In brief, the main advantages of this synthesis method are low cost, low temperature, high degree of crystallinity, stoichiometry control, small particle size, homogeneity^[12,13]. Other noteworthy advantage is the powders purity, as they significantly exceed the precursors degree of purity. As a stem from the self-purification process, occurring along the crystallization where crystals and crystallites tend to reject impurities during the growth process, a powder with high purity degree is formed^[14].

During the last 15 years, the number of scientific studies involving hydrothermal synthesis for the production of ceramic powders has been growing continuously, currently are at least tenfold as shown. The interest in this topic is rationalized from the depicted advantages and its commercial interest^[15].

The aim of the present work was to produce single-phase LSCF1991 powders by hydrothermal synthesis, investigating the phase relations after different crystallization times. The powder produced was also systematically characterized to appraise differences with other synthesis techniques and its potential use to produce electrochemical devices.

4.1.2 EXPERIMENTAL

4.1.2.1 Hydrothermal synthesis

$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1991) powders were synthesized from stoichiometric amounts of Lanthanum Carbonate Hexahydrate (Sigma Aldrich, 99.9% purity), Strontium Nitrate (Vetec, 99%), Cobalt Nitrate Hexahydrate (Sigma Aldrich, 98% purity), Iron Nitrate Nonahydrate (Sigma Aldrich, 98% purity) and Potassium Hydroxide (Sigma Aldrich, 90% purity), the latter used as a mineralizing agent. Stoichiometric amounts of lanthanum carbonate were dispersed in 100 mL of distilled water under constant magnetic stirring and controlled temperature (60 °C) for 30 min. Subsequently, strontium nitrate and

cobalt and iron nitrates were added at intervals of 30 min. Finally, potassium hydroxide was added under stirring for 1 h.

The resulting solution was transferred to a hydrothermal reactor, packed in a muffle furnace at 150 °C for crystallization during 5 h, 7 h, 12 h, name LSCF5h, LSCF7h and LSCF12h respectively, to assess the phase relation differences. Afterwards, the powder was subjected to hydrochloric acid leaching in a centrifuge at 3000 rpm during 10 min, rinsed three times with distilled water, dried and then calcined at 900 °C for 4 h with heating rate of 3 °C/min, following previous work procedures ^[16].

4.1.2.2 Characterization of LSCF powder

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed to evaluate the calcination procedure and the oxygen loss, on Shimadzu TG / DTA-60 equipment, at heating rate of 5 °C•min⁻¹ in synthetic air atmosphere, flow of 50 mL•min⁻¹, from room temperature to 1000 °C.

The produced powders, the same intended by compositions submitted at different crystallization times (LSCF5h, LSCF7h and LSCF12h), were characterized by X-ray diffractometry in a Rigaku model Miniflex II equipment, using 30 kV, 15 mA radiation and Cu-K α disks. The diffraction patterns for the 2 θ diffraction angles were assessed between 10° and 80° at room temperature. The quantitative phase analysis, the mean crystallite size and lattice parameters were determined by the Rietveld refinement of the X-ray diffraction data using the software FullProf Suite.

The iodometric titration was performed to calcined LSCF powders at room temperature. The powder was first dissolved in hydrochloric acid (32 wt%, Ajax Finechem) along with an excess of potassium iodide (> 99.0 wt%, Ajax Finechem). Subsequently, the mixture was heated and titrated with standardized sodium thiosulfate (0.01 M, Fluka). During this process, the cobalt ions (Co³⁺, Co⁴⁺) were reduced to Co²⁺ and Fe⁴⁺ to Fe³⁺, whereas I⁻ was oxidized to I₂. Thus, the amount of released I₂ was determined quantitatively by the redox titration. The oxygen stoichiometry was calculated based on the amount of I₂ formed.

The Brunauer–Emmett–Teller (BET) method was used to calculate the surface areas. The pore size distributions were derived from the adsorption branches of the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. LSCF powders morphology and element mapping were

analyzed by scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDX: Hitachi, TM 3030). The powder density, ρ_r , was determined by gas pycnometry in Quantachrome multipycnometer (Model: MVP 4DC, USA), from 5 measurements performed to samples previously dried for 24 hours in a greenhouse. Particle size analyzes and zeta potential were performed by Dynamic Light Scattering technique on a Microtrac equipment (Model Nanoflex 180° Stabino). The dispersing medium used in the analysis was distilled water.

4.1.2.3 Membrane

Thin and LSCF planar membranes were produced by tape casting. For this, the LSCF powder was mixed with distilled water and a dispersant (Dolapix CE 64, Zschimmer Schwarz) and mill-shaken at 160 rpm for 4 h. In a second milling step, an acrylic binder (Mowilith LDM 6138, Clariant) was added to the solution, and stirred in a ball mill for further 30 min. The LSCF powder concentration was adjusted to 25 vol% of the total suspension, while the amount of dispersant and binder was calculated in relation to the solids loading of 1 and 20 wt%, respectively. Small amounts (0.5 wt% relative to the solids load) of antifoam (Antifoam A, Sigma Aldrich) and surfactant (Cocoamide) were added, and then the mixture was stirred in a ball mill to remove air bubbles.

The LSCF ceramic suspension was then cast at room temperature onto a polymer surface using a tape caster (CC-1200, Richard E. Mistler, Inc.) and a thin layer of silica-coated polyethylene terephthalate carrier film (Mylar, G10JRM, Richard E. Mistler, Inc.). Then, the ceramic tape was dried to form a flexible ceramic film. The thickness of the tape was regulated by a doctor blade at 240 μm and the casting speed was kept constant at 6 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Disk shape supporting membranes with 16 mm diameter were prepared by attaching the support on the humid tape; the delamination of the supported membrane were evaluated.

4.1.3 RESULTS AND DISCUSSION

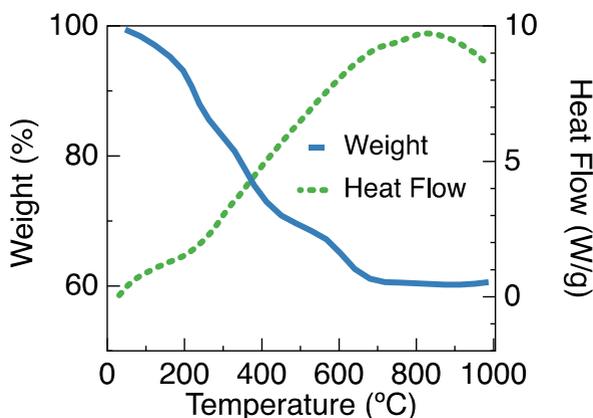
4.1.3.1 Phases Relations and Oxygen Deficiency

The heat flow and mass loss during calcination were assessed by TGA-DSC for LSCF powder after the crystallization stage. Figure 29

shows those curves for LSCF5h. Other compositions The mass loss occurred at the beginning of the temperature range is attributed to dehydration, occurring until approximately 290 °C. Afterwards up to 508 °C, the change corresponds mainly remaining citric acid (used in the leaching process) burnout and the nitrates decomposition. The elimination of the latter compounds and residual organic matter proceeds until approximately 737 °C, this observation also supported by exothermic behavior at those temperatures^[5,16]. After 740 °C the system remain relatively stable. From 817°C the DSC display endothermic behavior, attributed to oxygen vacancy formation^[17].

LSCF perovskites with lower iron content in the B-site tend to have oxygen vacancy order–disorder phase transition characteristics, showed into DSC analysis for LSCF1991, by exhibiting an endothermic pronounced peak at approximately 850°C^{[17][18]}, indicating the occurrence of oxygen vacancy phase transition. However, there is no phase transition observed from the heat flow data in the current work.

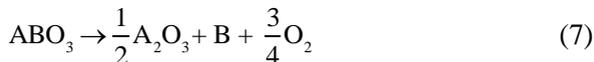
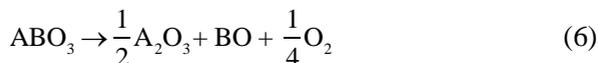
Figure 28. TG (Weight)- DSC (Heat Flow) curves for LSCF1991 powder after 5h crystallization.



After calcination, the powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), to verify the phase relation during crystallization, performed within the hydrothermal process for 5h, 7h and 12h. XRD analysis confirmed the presence of the perovskite phase of the $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ system in all the studied conditions as shown in Figure 30. After 5 h crystallization, the process encourages the formation of Ruddlesden-Popper phases (LaSrCoO_4), and other metal

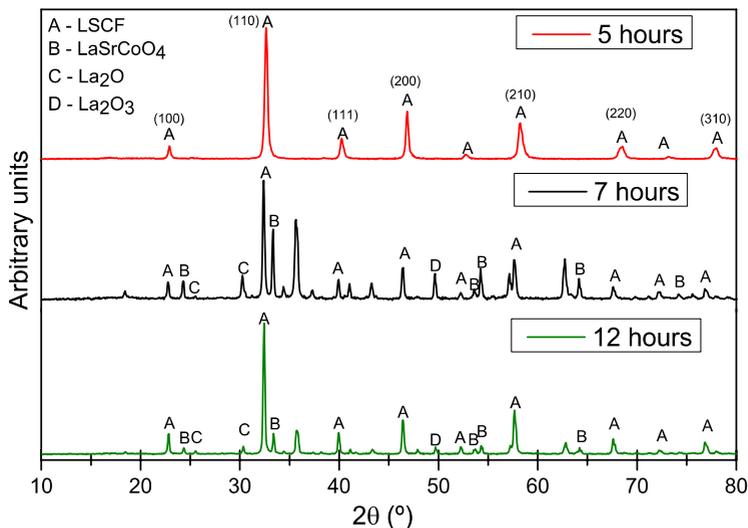
oxides (La_2O and La_2O_3) as secondary phases. The secondary phases formation is attributed to oxygen loss from the crystalline structure.

For ABO_3 perovskites, reactions of decomposition such as



result from heavy loss of lattice oxygen [19]. Taking into account the aqueous alkaline media, the crystallization may promote oxygen depletion from the lattice on the formed MIEC, until reach an oxygen loss threshold ($\text{TC} > 5\text{h}$), were the lattice present instability, producing the material reduction. Afterwards those available metals may form other phases by oxidation.

Figure 29. XRD patterns for synthesized powders with different crystallization times (CT).



A quantitative phase analysis, lattice parameters and mean crystallite size were assessed by Rietveld refinement, presented in Table 7. The average crystallite size for LSCF-5h (57 nm) is within the range

obtained by other process. For instance, Zhou et al. ^[20], who synthesized LSCF by autocombustion process based on a modified glycine-nitrate process (GNP) using cellulose fiber as micro-reactor.

Powders obtained after 7 and 12 h of crystallization show approximately 50 wt% LSCF1991. Increasing the crystallization time results in instability of LSCF forming about 30 wt% LaSrCoO₄. The average crystallite sizes for LSCF were between 61 and 68 nm, showing an increase with time as expected.

The perovskite structure of La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} was found to be rhombohedral (trigonal) symmetry with space group R3c. As reported by Yin and Lin ^[21], La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} exhibits cubic structure at room temperature (a= 3.84 Å). Converting the LSCF parameters reported in this work as pseudo-cubic via lattice volume of trigonal, results in 3.73 Å. This lattice contraction is attributed to augmented oxygen deficiency, scenario where the crystal structure becomes less stable producing shrinking ^[22].

Table 7. Lattice parameters, mean crystallite size and refinement indexes for LSCF powder obtained at different crystallization times (CT) of 5, 7 and 12 hours, after calcination at 900 °C for 4h.

CT (h)	Major Phase	Minor Phases	Lattice Parameters (Å)	Crystallite Size (nm)
5	La _{0.1} Sr _{0.9} Co _{0.9} Fe _{0.1} O _{3-δ}	-	a = 5.21 c = 13.17	57.0
7	La _{0.1} Sr _{0.9} Co _{0.9} Fe _{0.1} O _{3-δ}	LaSrCoO ₄ La ₂ O La ₂ O ₃	a = 5.24 c = 13.2	61.7
12	La _{0.1} Sr _{0.9} Co _{0.9} Fe _{0.1} O _{3-δ}	LaSrCoO ₄ La ₂ O La ₂ O ₃	a = 5.21 c = 13.12	68.1

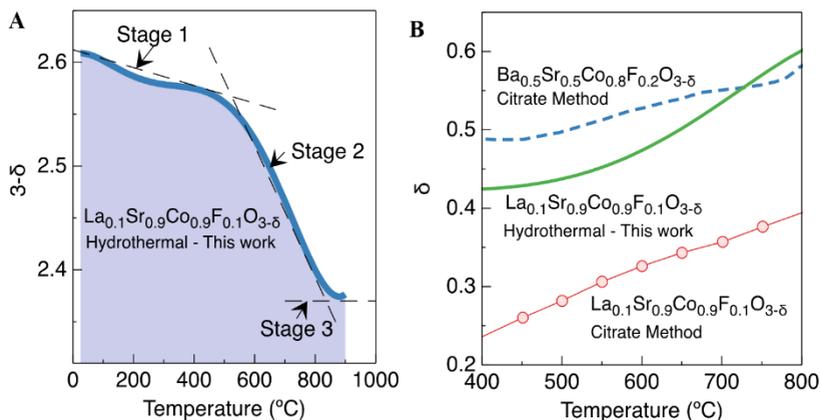
For LSCF1991, the oxygen sorption capacity and oxygen desorption kinetics is associated with lattice rearrangements; this phases transition can occurs by generating oxygen vacancies increasing temperature or reducing samples at high temperature. The latter procedure yields oxygen deficiency increase by stabilizing the crystal structure presented at high temperatures ^[17]. From the results presented here, it can be inferred that the crystallization promotes heavy oxygen loss. Observation supported, by the secondary phases produced by

increasing the crystallization time, the absence of the endothermic peak in the DSC test (indicating no phase transition), the resulting crystalline structure and its shrinkage.

To corroborate the previous hypothesis the oxygen deficiency was assessed for single phase LSCF1991 powder (LSCF5h). The oxygen stoichiometry evolution, solid line in Fig 31-A, shows three distinct stages depicted by dashed lines. Initially, from an average value of ≈ 2.61 at room temperature, decrease until $490\text{ }^{\circ}\text{C}$, where occur a transition to an increased rate of oxygen deficiency -one order of magnitude higher compared with stage 1- up to $820\text{ }^{\circ}\text{C}$. Afterwards, a oxygen deficient limit is achieved, characterized by a plateau at $3-\delta \approx 2.38$. From room temperature, to the vacancies formation limit, the material increases its oxygen deficiency $\approx 60\%$. The increase in the oxygen vacancy formation rate depends on the temperature, being attributed to two sorts of sorbed oxygen species (alpha and beta) ^[23]. Alpha species desorb at lower temperatures (stage 1) associated with surface oxygen vacancies while beta species are associated with oxygen desorption in the perovskite crystalline structure at higher temperatures (stage 2).

Comparing the oxygen loss for $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ powder produced in this work and $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized by the citrate method (Figure 31-B) ^[24], show remarkable differences in the overall oxygen deficiency, which is roughly $\Delta\delta \approx 0.2$. Furthermore, this result supports the previous analysis, disclosing heavy oxygen loss from the lattice during the synthesis procedure. It produced oxygen deficiency comparable (even slightly higher above $\approx 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) to $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Figure 31-B), material characterized for its excellent oxygen transport properties ^[25].

Figura 30. (A) Oxygen stoichiometry in LSCF1991 powder produced by hydrothermal synthesis. (B) Oxygen deficiency of LSCF1991; this work and produced by the citrate method ^[24], and BSCF ^[25], vs. Temperature.



4.1.3.1 Powder Characterization and Manufacture

Table 8 shows the data measurements of pycnometric density determination for single phase LSCF1991 powder (LSCF5h). The average value found was 5.97 g/cm^3 below that obtained by Vargas et al. (2008)^[26] ($6.22 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$), which produced LSCF powder by the citrate technique, and closer to powder with other stoichiometry as the obtained by Asadi et al. ^[27] (5.95 g/cm^3) for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ produced by autocombustion.

Table 8. Actual pycnometry density of LSCF powder determined by gas He.

Test	P1	P2	V _P	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{med}}(\text{g/cm}^3)$
1	19.850	7.247	0.6259	5.96	
2	19.810	7.231	0.6222	5.99	
3	19.754	7.212	0.6261	5.95	5.97±0.02
4	19.901	7.265	0.6243	5.97	
5	19.848	7.245	0.6226	5.99	

P1 = system reference pressure; P2 = gas initial pressure; V_p = sample volume.

The results of the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area is $7.6 \text{ m}^2/\text{g}$. The relatively low surface area of $7.6 \text{ m}^2/\text{g}$ was measured LSCF5h, which might be due to the absence of 3D hierarchical nanostructures. The typical isotherms of N_2 adsorption–desorption of

LSCF5h is shown in Figure 32, the type of adsorption isotherm obtained has a typical behavior of materials with weak interactions between adsorbent and adsorbate, associated with non-porous materials ^[28,29]. However, the slight difference onto adsorption hysteresis is attributed to a small fraction of powder agglomerates. The particle size assessed from BET measurements and the pycnometric density is 132 nm.

Figure 31. Isotherm of adsorption/desorption of LSCF powder, obtained after 5 h of crystallization.

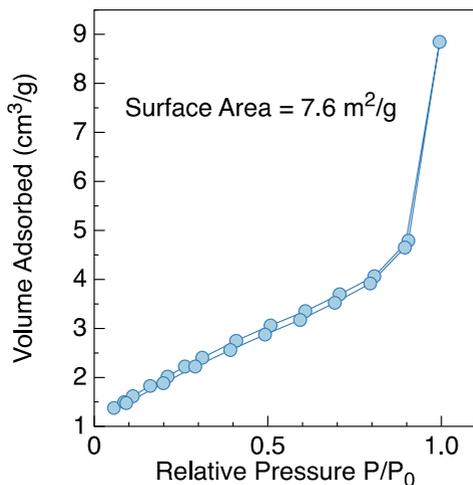
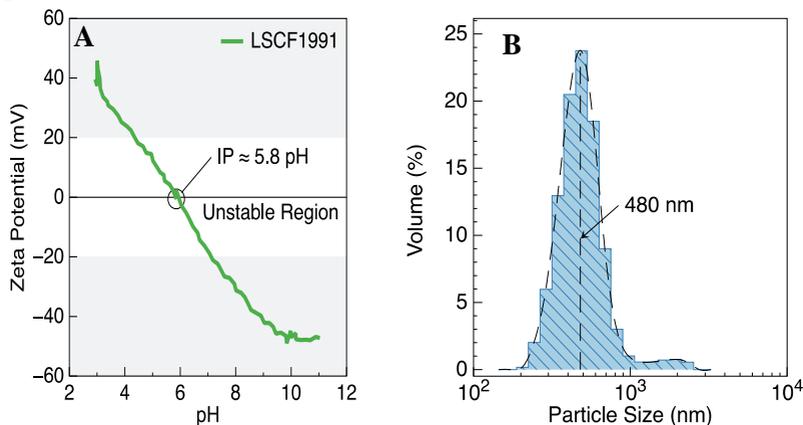


Figure 33-A shows the zeta potential vs. pH for single phase LSCF1991 powder. The isoelectric point (IEP) was found approximately $\text{pH}=5.8$. The stability ranges are $\approx \text{pH} < 4$ and $\text{pH} > 7$, considering that these bands have zeta potential $\geq |\pm 20 \text{ mV}|$, where there is high repulsion between particles and consequent stability for suspensions, indicating the unstable region n (between -20 and $+20 \text{ mV}$) and the zones where is possible to manufacture devices through colloidal routes as tape casting ^[30]. Thus, by virtue of this region of stability, the ceramic suspensions prepared for the production of the ceramic membranes by tape casting used the pH range between 7.5 and 10.0.

Figure 32. (A) Zeta potential and (B) particle size distribution of LSCF5h powder.

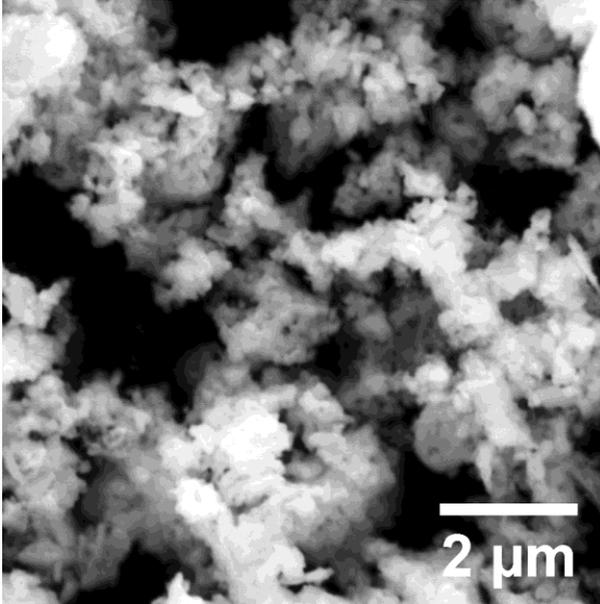


Fernández-González et. al.^[31] has been reported the isoelectric point of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ to be slightly above pH=6. To the best of our knowledge, the IP of LSCF1991 powder has not been reported yet. Figure 33-B shows the particle size distribution curve, along the histogram in volume percentage for LSCF5h powder. The curve likely represent the effective particle size or powder agglomerates size when dispersed in water, which is submicrometric sized with a granulometric distribution ranging from ≈ 200 nm to $2.3 \mu\text{m}$, with unimodal narrow distribution, and mean size ≈ 480 nm.

The morphological characterization of the particles and agglomerates in LSCF powders in Figure 34. There powder present agglomerates formed by fine particles, in the order $0.5 \mu\text{m}$, which is in agreement with the distribution size in water in Figure 34-B. Previous work describes also present presence of similar agglomerates structure, formed at the crystallization stage, as well as, during the calcination process to synthesize the powders^[7,9,32].

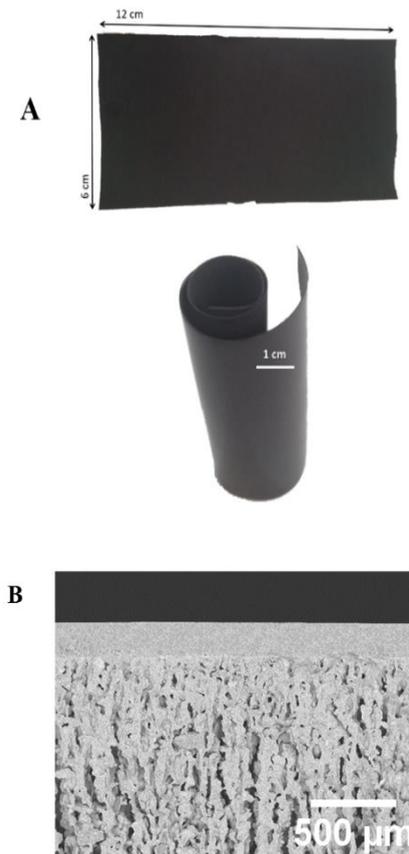
Tape casting slurries were then prepared using suspensions of 25 vol% of LSCF 5h powder in distilled water and dispersant, mill-shaken at 160 rpm for 4 h. Afterwards, adding acrylic binder and stirring by ball milling for 30 min. 0.5 wt% of antifoam and surfactant were added mixing in the ball mill to remove air bubbles.

Figure 33. Morphology of the particles-agglomerates of LSCF5h powder.



These green tapes are flexible and homogeneous as can be observed in Figure 35-A. Disk shape supported films with 16 mm diameter were prepared by attaching the support on the humid tape, thus, conforming the supported tape to evaluate delamination, integrity and tape composition stability during sintering. The as-prepared structures were sintered at 1350°C for 4 h, ranging using a heating rate of 5 °C·min⁻¹ with a soaking time of 4 h.

Figure 34. (A) General view of a green tape of LSCF. (B) Sintered tape and support.

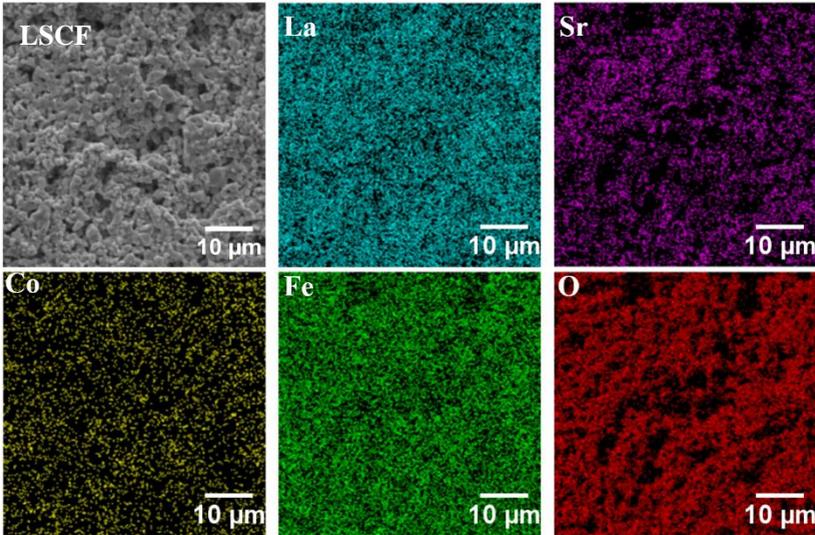


As both the top layer and the porous support were of the same material, the coefficient of thermal expansion matched across the interface. The support and the tape structural integrity were maintained during sintering, and crack formation or layer delamination was not observed (Figure 35-B).

The element mapping on the tape surface without polishing after sintering (Figure 36), display homogenous distribution, slightly scattered by the surface defects, thereby, no La-rich oxides or secondary phases observed by increased crystallization times were produced

during the sintering procedure. After sintering highly homogeneous compounds and microstructures were produced.

Figure 35. MEV-EDS element maps for dry LSCF5h powder.



4.1.4 CONCLUSIONS

The crystallization process within hydrothermal synthesis can be used to produce the powders and also increase the oxygen deficiency. The aqueous alkaline media promote oxygen loss from the crystal lattice. However, the crystallization time must be fine-tuned since heavy oxygen exit may produce also secondary phases. The single-phase LSCF1991 powders produced are structural and morphological suitable for use in different colloidal processing. In summary hydrothermal synthesis is advantageous to be a low temperature process, which provides nanocrystalline powders and allows controlling its oxygen stoichiometry.

4.1.5 REFERENCES

- [1] T. Kimura, Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders, in: *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.*, InTech, 2011. doi:10.5772/20472.
- [2] P. Palmero, Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods, *Nanomaterials*. 5 (2015) 656–696. doi:10.3390/nano5020656.
- [3] S.Y. Gómez, D. Hotza, Current developments in reversible solid oxide fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 61 (2016) 155–174. doi:10.1016/j.rser.2016.03.005.
- [4] G.S. Garcia, P.L. Rachadel, R.A.F. Machado, D. Hotza, J.C.D. da Costa, Mixed ionic-electronic conducting membranes (MIEC): composition, preparation, and performance., *Quím. Nova*. 37 (2014) 804–809. doi:10.5935/0100-4042.20140051.
- [5] H. KUSABA, Y. SHIBATA, K. SASAKI, Y. TERAOKA, Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide, *Solid State Ion.* 177 (2006) 2249–2253. doi:10.1016/j.ssi.2006.05.038.
- [6] S.Y. Gómez, J. Gorauskiš, V. Øygarden, D. Hotza, T. Grande, K. Wiik, Synthesis and oxygen transport properties of $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{MoxO}_{4+\delta}$, *Solid State Ion.* 292 (2016) 38–44. doi:10.1016/j.ssi.2016.05.006.
- [7] Y. Lu, T. Karaki, T. Fujii, Hydrothermal synthesis of plate-like sodium niobate particles, *Ceram. Int.* 41 (2015) S174–S179. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.231.
- [8] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 117–166. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- [9] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, Z. Meng, Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites, *J. Cryst. Growth*. 291 (2006) 135–139. doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.02.048.
- [10] Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu, Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 804–874. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.002.
- [11] P.E. Meskin, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov, Y.D. Tretyakov, Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , NiFe_2O_4 and $\text{Ni}_0.5\text{Zn}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$

- powders, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 47–53. doi:10.1016/j.ultsonch.2004.12.002.
- [12] Q. Wang, X. Cheng, J. Li, H. Jin, Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 321 (2016) 48–54. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.01.011.
- [13] L. Montazeri, J. Javadpour, M.A. Shokrgozar, S. Bonakdar, S. Javadian, Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite nano-size powders, *Biomed. Mater.* 5 (2010) 045004. doi:10.1088/1748-6041/5/4/045004.
- [14] W.L. Suchanek, R.E. Riman, Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders, *Adv. Sci. Technol.* 45 (2006) 184–193. doi:10.4028/www.scientific.net/AST.45.184.
- [15] D.D. Athayde, D.F. Souza, A.M.A. Silva, D. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, J.C. Diniz da Costa, W.L. Vasconcelos, Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, *Ceram. Int.* 42 (2015) 6555–6571. doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.130.
- [16] L. Tai, Structure and electrical properties of $\text{La}_1 - x\text{Sr}_x\text{Co}_1 - y\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_1 - x\text{Sr}_x\text{Co}_0.2\text{Fe}_0.8\text{O}_3$, *Solid State Ion.* 76 (1995) 273–283. doi:10.1016/0167-2738(94)00245-N.
- [17] Q. Yin, Y.S. Lin, Beneficial effect of order-disorder phase transition on oxygen sorption properties of perovskite-type oxides, *Solid State Ion.* 178 (2007) 83–89. doi:10.1016/j.ssi.2006.11.013.
- [18] H.-C. Wu, Y.S. Lin, Effects of Oxygen Vacancy Order–Disorder Phase Transition on Air Separation by Perovskite Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 6057–6064. doi:10.1021/acs.iecr.7b00461.
- [19] X. Zhu, W. Yang, *Mixed Conducting Ceramic Membranes: Fundamentals, Materials and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, 2016. <https://books.google.com.br/books?id=6fB6DQAAQBAJ>.
- [20] W. Zhou, Z. Shao, R. Ran, H. Gu, W. Jin, N. Xu, LSCF Nanopowder from Cellulose–Glycine–Nitrate Process and its Application in Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1155–1162. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02242.x.

- [21] Q. Yin, Y.S. Lin, Effect of dopant addition on oxygen sorption properties of La-Sr-Co-Fe-O perovskite type oxide, *Adsorption*. 12 (2006) 329–338. doi:10.1007/s10450-006-0563-z.
- [22] B.L. Deng, X.L. Zhu, X.Q. Liu, X.M. Chen, Effects of oxygen-deficiency on crystal structure, dielectric and ferroelectric properties in $\text{Sr}_5\text{SmTi}_3+2x\text{Nb}_7-2x\text{O}_{30-x}$ with tungsten bronze structure, *RSC Adv.* 7 (2017) 27370–27376. doi:10.1039/C7RA03870D.
- [23] M. Dhakad, S.S. Rayalu, R. Kumar, P. Doggali, S. Bakardjieva, J. Subrt, T. Mitsuhashi, H. Haneda, N. Labhsetwar, Low cost, ceria promoted perovskite type catalysts for diesel soot oxidation, *Catal. Lett.* 121 (2008) 137–143. doi:10.1007/s10562-007-9310-7.
- [24] Z. Yang, Y.S. Lin, Y. Zeng, High-Temperature Sorption Process for Air Separation and Oxygen Removal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2775–2784. doi:10.1021/ie010736k.
- [25] P.L. Rachadel, J. Motuzas, G. Ji, D. Hotza, J.C. Diniz da Costa, The effect of non-ionic porous domains on supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes for O_2 separation, *J. Membr. Sci.* 454 (2014) 382–389. doi:10.1016/j.memsci.2013.11.054.
- [26] R.A. Vargas, R. Chiba, M. Adreoli, E.S.M. Seo, Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido, *Cerâmica*. 54 (2008) 366–372.
- [27] A.A. Asadi, A. Behrouzifar, M. Irvaninia, T. Mohammadi, A. Pak, Preparation and Oxygen Permeation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Perovskite-Type Membranes: Experimental Study and Mathematical Modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 3069–3080. doi:10.1021/ie202434k.
- [28] J.A.F. Dos Santos, M. Kleitz, T. Matencio, R.Z. Domingues, Evaluation of the electrode/electrolyte contact quality in solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta.* 60 (2012) 224–229. doi:10.1016/j.electacta.2011.11.060.
- [29] S. Lowell, J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1991. doi:10.1007/978-94-015-7955-1.
- [30] P. Lemes-Rachadel, G.S. Garcia, R.A.F. Machado, D. Hotza, J.C.D. da Costa, Current developments of mixed conducting

membranes on porous substrates, *Mater. Res.* 17 (2014) 242–249. doi:10.1590/S1516-14392013005000175.

- [31] R. Fernández-González, T. Molina, S. Savvin, R. Moreno, A. Makradi, P. Núñez, Characterization and fabrication of LSCF tapes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 953–959. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.023.
- [32] D. Zhang, Z. Cheng, J. Cheng, F. Shi, X. Yang, G. Zheng, M. Cao, Hydrothermal preparation and characterization of sheet-like $(K_x Na_{1-x})NbO_3$ perovskites, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9073–9078. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.170.

4.2 LSCF ASYMMETRIC MEMBRANES PRODUCED BY COMBINING TAPE CASTING AND FREEZE CASTING

4.2.1 INTRODUCTION

In the current scenario, the technology of separation by ceramic membranes has presented a fast growth and innovation. Many membrane designs and materials for separation processes have been developed, characterized by constant improvements from academic research and its application. These efforts allowed obtaining membranes with complex shapes, providing large surface area, mechanical stability and enhanced permeability.

Several ceramic materials have been used for membranes manufacture such as alumina, silica, zirconia, titania, mullite, cordierite and, more recently, perovskites. Among those materials, perovskites are currently preferred for their mixed ionic-electronic conduction (MIEC) properties^[1].

The perovskite structure allows transporting oxygen from the air, in the ionized form, due to defects in the crystalline structure caused by the oxygen vacancies. When a dense perovskite membrane is subjected to high temperature conditions coupled with a partial pressure difference, an increase the oxygen vacancies concentration and consequently increase the O₂ flux. As a result, dense perovskite membranes can separate oxygen to a 100% degree of purity^[2,3].

La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF) perovskites are used for the production of MIEC membranes, due to their efficiency in the oxygen separation process^[4-6]. The Wagner equation^[7] states that oxygen flow through a perovskite MIEC dense membrane can be increased by reducing the membrane thickness. For this purpose, tape casting has been shown to be a successful technique for producing thin dense tapes with tailored microstructure^[8,9]. However, the use of thin membranes is limited by the mechanical strength; thereby, a non-functional porous support is required for structural purposes, even more critical in the case of planar membranes^[10]. Hence, detailed study regarding the material type along with a porous supporting structure is mandatory in asymmetric membranes development.

The processing methods for the porous supports include replication techniques, sacrifice agents, or direct foaming^[11]. In addition, the potentiality of porous ceramics over other ceramic

materials is directly linked to the proper control of size, shape and, in particular, the amount of pores available.

Freeze casting is a wet-processing technique that exploits the directional solidification of water-based (or other solvent) suspensions (precursor powder + liquid + additives), resulting in straightforward particles self-assembly to form a highly porous bulk material. The technique is very flexible, inexpensive, and environmentally friendly^[12].

The conditions are designed such that the growing ice crystals have a lamellar microstructure and the particles concentrate in the space in between the ice crystals to yield a layered homogeneous scaffold, whose structure is a negative replica of the ice^[13,14]. By controlling the freezing kinetics and the composition of the suspension, it is possible to tailor the material structure and morphology. Henceforth, the required architecture of interconnected unidirectional channels is rendered to produce highly permeable porous supports^[15-18].

To couple dense and thin functional membranes on non-functional porous support, different strategies such as dry pressing^[19,20], dip coating^[21], spray pyrolysis^[22], slip bonding^[23], tape casting followed by pressing, among others^[24,25] have been proposed. To the best of our knowledge, few studies have been published that deal with freeze casting for the production of MIEC membranes.

In this work, asymmetric membranes were developed with a widely used material, the LSCF, using a novel approach which couples porous bodies, obtained by freeze casting, to a dense thin membrane produced by tape casting, in order to obtain porous supported membranes.

4.2.2 EXPERIMENTAL

$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (LSCF) in-house powder obtained by hydrothermal synthesis, according to the methodology developed by Tai et al.^[26], was used as the precursor material for both the dense membrane and the porous support, to avoid mismatch due to different thermal expansion behavior.

4.2.2.1 LSCF Porous Support

In order to determine the influence that the physical factors related to the suspension, i.e., powder (LSCF) and binder (PVA) concentration, exert on the process of freezing the ceramic suspension and, consequently, on the formation of the porous structure, a complete

experimental design was applied at 3 levels and 3 input variables, totaling 11 experiments.

Table 9. Input variables of the experimental planning, and the levels for each variable.

Variables			
Level	Concentration of LSCF (wt%)	Concentration of PVA (wt%)	Freezing Temperature
-1	37	1	(-196 °C) – N ₂ liquid
0	40	2.5	(-77 °C) – Ultrafreezer
1	43	4.0	(-20 °C) – Domestic freezer
Coded variables			
Experiment	Concentration of LSCF	Concentration of PVA	Freezing Temperature
E1	-1	-1	-1
E2	1	-1	-1
E3	-1	1	-1
E4	1	1	-1
E5	-1	-1	1
E6	1	-1	1
E7	-1	1	1
E8	1	1	1
E9	0	0	0
E10	0	0	0
E11	0	0	0

Response variables obtained, considering the experiments defined by the experimental design of the porous LSCF support, were: total, open and closed porosity, fluid permeability, average pore size and compressive strength. The data were treated by a dedicated software (Statistica, version 10).

4.2.2.2 Suspensions Formulation for the Preparation of the Supports

The suspensions of LSCF powders for the production of the porous supports by freeze casting were prepared according to the following sequential addition protocol.

First, LSCF powder was added to deionized water. Then, polymeric binder (polyvinyl alcohol-PVA, Sigma-Aldrich, Art.No. 363146) was added in amounts according to the experimental design. Concentrations of PVA (1, 2.5 and 4 wt%) were related to the solid load

of the suspensions (37, 40 and 43 wt% LSCF powder, respectively). Subsequently, dispersant (Dolapix CE-64, Zschimmer & Schwarz), corresponding to 7 wt% of the LSCF powder, was added.

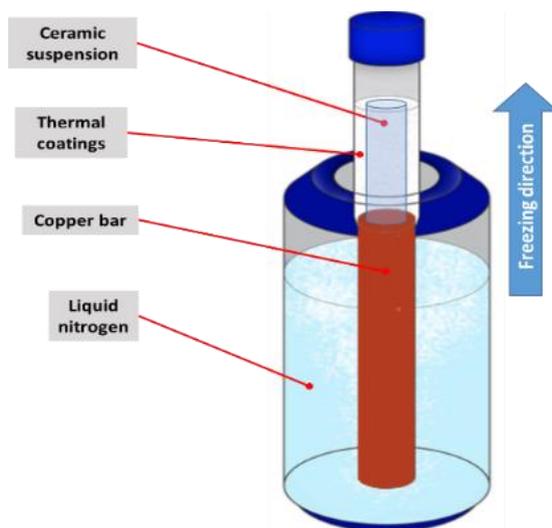
The dissolution of the PVA in the ceramic suspension was carried out at 70 ± 2 °C with the aid of continuous mechanical stirring, using a glass rod attached to the stirrer at a speed of 900 rpm for 2 h. Subsequently, all samples were submitted to sonication (cell disrupter, ultrasound) at room temperature for at least 15 min at maximum power.

4.2.2.3 Suspension Freezing

After preparation of the suspension, 5 mL of each sample, defined by the experimental design, were poured into Falcon tubes and frozen. In order to evaluate the effect of the operational conditions on the final microstructure, three distinct freezing processes were performed after the suspensions were poured into the mold.

The freezing process involving liquid nitrogen was performed according to the scheme shown in Figure 37. The open-bore base of a Falcon tube was kept in contact with a solid copper bar 150 mm long 13 mm diameter and thermal conductivity of $372 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. The bar, partially immersed in liquid nitrogen, was the tool draining heat from the sample. In this device, a freezing front propagates along the sample following the direction of heat withdrawal until the sample was completely solidified. In order to ensure a unidirectional heat flow, the Falcon tube was isolated from the external environment with glass wool (6 mm thickness).

Figure 36. Illustrative representation of the experimental procedure for the freezing of the suspension using liquid nitrogen.



To evaluate the effect of the freezing velocity on the pores morphology, an ultra-freezer, operating at $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$, and a domestic freezer, operating at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, were also used. Similar to the previous process, the nitrogen reservoir was substituted by the freezers where the copper bar was kept in contact with cold air.

A benchtop freeze drier (LioTop, model L101) was used to sublimate the ice crystals formed in the samples. The lyophilization conditions were pressure of 0.035 mbar in the chamber and time for sublimation of 48 h. After drying, the samples were pre-sintered.

4.2.2.4 Pre-sintering of LSCF Supports

Pre-sintering was performed in a muffle oven in air with heating rate of $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ from ambient temperature up to $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, with a 30-min plateau, and from $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ with a 2-h plateau for removal of organic matter and pre-sintering. Then, the samples of the LSCF support were cut into pellets (2 mm thick) with the aid of a diamond disc cutter (Isomet 1000, Buehler).

4.2.2.5 LSCF Dense Membrane

Tape casting was applied to produce thin and dense LSCF planar membranes. For this, the LSCF powder was mixed with distilled water and a dispersant (Dolapix CE 64, Zschimmer Schwarz) and mill-shaken at 160 rpm for 4 h. In a second milling step, an acrylic binder (Mowilith LDM 6138, Clariant) was added to the solution which was stirred in a ball mill for further 30 min. The LSCF powder concentration was adjusted to 25 vol% of the total suspension, while the amount of dispersant and binder was calculated in relation to the solids loading of 1 and 20 wt%, respectively. Small amounts (0.5 wt% relative to the solids load) of antifoam (Antifoam A, Sigma Aldrich) and surfactant (Cocoamide) were added, and then the mixture was stirred in a ball mill to remove air bubbles.

The LSCF ceramic suspension was then cast at room temperature onto a polymer surface using a tape caster (CC-1200, Richard E. Mistler, Inc.) and a thin layer of silica-coated polyethylene terephthalate carrier film (Mylar, G10JRM, Richard E. Mistler, Inc.). Then, the ceramic tape was dried to form a flexible ceramic film. The thickness of the tape was regulated by a doctor blade at 240 μm and the casting speed was kept constant at 6 cm/min.

4.2.2.5 Coupling the Membrane to the Porous Support

The pre-sintered porous supports were put onto wet cast tape tapes, about 30 min after casting. Then, the prepared asymmetric membranes were air dried at room temperature for 24 h, manually cut out and removed from the Mylar for the sintering phase. Subsequently, the asymmetric green bodies were heated in a muffle oven in air up to 500 °C with a ramp rate of 1 °C/min and a residence time of 1 h for debinding. The co-sintering was then performed up to 1350 °C with a ramp heating rate of 5 °C/min and a holding time of 8 h in a tubular furnace (Fortlab, FT-1700/H/gas), resulting in a good coupling of the dense tape to the porous support.

4.2.2.6 Structural and Physical Characterization

The total porosity (X) of the supports was estimated by the Archimedes method, which is based on the combination of the mass measurements of the dried (w_1), impregnated with water (w_2) and submerged (w_3) samples according to Equation (1):

$$X = 1 - \left(\frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left(\frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (1)$$

where ρ_w is the water density at 25 °C (0.997 g/cm³) and ρ_{th} is the pycnometric density of LSCF (5.97 g/cm³).

The method also allowed estimation of the open (X_o) and closed porosities (X_c), as shown in Equations 2 and 3^[27]. The measurements were carried out three times for each condition.

$$X_o = \left(\frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (2)$$

$$X_c = 1 - \left(\frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left(\frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) - \left(\frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (3)$$

The permeability tests were performed using the steady-state flow method, in which at least 7 sets of air pressure values at the sample inlet (P_e), air pressure at the sample outlet (P_s), and at the surface air velocity (V_s) were collected. The Forchheimer equation for compressible fluids was used to adjust the permeability constants (k_1 and k_2) by least squares method:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} V_s + \frac{\rho}{k_2} V_s^2 \quad (4)$$

where ΔP is obtained by:

$$\Delta P = \frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s} \quad (5)$$

Typical conditions of the permeability tests were as follows: fluid (dry air), temperature of 25 °C atmospheric pressure (P_s) of 716 mmHg, air density of ~1.12 kg·m⁻³, air viscosity of ~1.86x10⁻⁵ Pa(s), applied pressure ranging from 0 to 2 bar, air velocity (V_s) from 0 to 0.2 m·s⁻¹, useful flow diameter of 0.5 cm, useful flow area (A) of 0.196 cm² and 7 points collected for each sample. To avoid lateral leakage during the permeability test, each cylindrical sample initially had its side edge sealed with silicone glue. For the test, the sample was clamped between

two flexible and compressed rubber rings inside a cylindrical sample holder. The useful flow diameter in the test was 0.5 cm, corresponding to a flow area of 0.196 cm^2 . After sealing, dried and compressed air was forced through the sample.

The resulting volumetric flow rate was controlled by a valve and measured after passing through the sample. The air pressure drop was measured by a digital micromanometer with sockets before and after the sample. For each fixed flow, the resulting pressure drop was read. At least 7 pairs of flow and pressure data were collected. The flow rate (Q) was converted to air velocity (V_s) dividing by the flow area (A) ($V_s = Q/A$).

The flow and pressure drop data were treated according to the Forchheimer equation (4) for compressible fluids. By adjusting Equation (5), the values of the permeability constants k_1 and k_2 , which are properties of the porous medium and do not depend on the type of fluid or the flow velocity, were obtained.

The determination of the mechanical properties involved the application of the Ball on 3 Balls (B3B) methodology, which corresponds to a disc flexion test that leads to a state of biaxial stress in the sample. The sintered ceramic substrates of LSCF were cut in cylindrical disk formats with a diameter of 11 mm and a thickness of 1.8 mm, and submitted to a 50 N load cell with constant displacement rate of 1 mm/min until the fracture. The experiments were carried out with a universal testing machine (DL 2000, EMIC,).

For the mechanical test, samples of the LSCF ceramic substrate were positioned centrally on the loading sphere and supported by three beads on the upper surface. A circular guide ensured that all four balls and specimens were carefully aligned. The positioning bracket was pressed down and the balls of the holder were able to move freely, while the loading ball was held fixed. The friction forces kept the sample and the balls firmly in place until the fracture occurred.

Physisorption tests were performed to determine the surface area of the porous substrates of LSCF by the BET (Brunauer, Emmet and Teller)^[28] standard procedure in an automatic adsorption apparatus (Autosorb 1C, Quantachrome), in the physisorption mode. The samples were previously dried at temperatures in the range of 100-300 °C under vacuum (10^{-7} torr); nitrogen gas adsorption was measured at 77 K, relative pressure values in the range of 0 to 1.0.

4.2.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.2.3.1 Porous Substrates Produced by Freeze Casting

Figure 38 shows micrographs (SEM) of the surface of the porous substrates produced by freeze casting according to the experimental design (Table 9). Freeze casting promoted the formation of macroporous structures from the growth of ice crystals, which were subsequently sublimated, resulting in the pores formation. The cooling process of the LSCF suspension provided the entrapment of the LSCF particles between the ice crystals grown in the mold of the internal Falcon tube (Figure 35). It is possible to note that the freezing temperatures of the suspension promoted a distinct pore dispersion/orientation along with the pore size and shape of each porous substrate, Figure (38-a) and (38-b) show the lowest porosity with thin and elongated pores, considering the three different freezing temperatures while (38-e) and (38-f) show that the freezing temperature of the suspension (-20°C) allowed the formation of larger pores and spherical appearance.

A relevant point is established in the sintering conditions, because after densification, the walls of the ceramic structure may be entirely dense and without residual porosity. When the solidification front of the ceramic suspension in the form of a gradient is reduced, the solidification mechanism is described as homogeneous, promoting the growth of the ice crystals in disorder and randomly, as can be seen in the micrographs of Figure 38. However, when the suspension is subjected to a high temperature gradient, the constitution of the solvent crystals may show a defined direction^[29].

Figure 37. SEM micrographs of the surface of the porous substrates of LSCF produced by freeze casting, with the experiment E1 (a), E3 (b), E5 (c), E6 (d), E10 (e) and E11 (f).

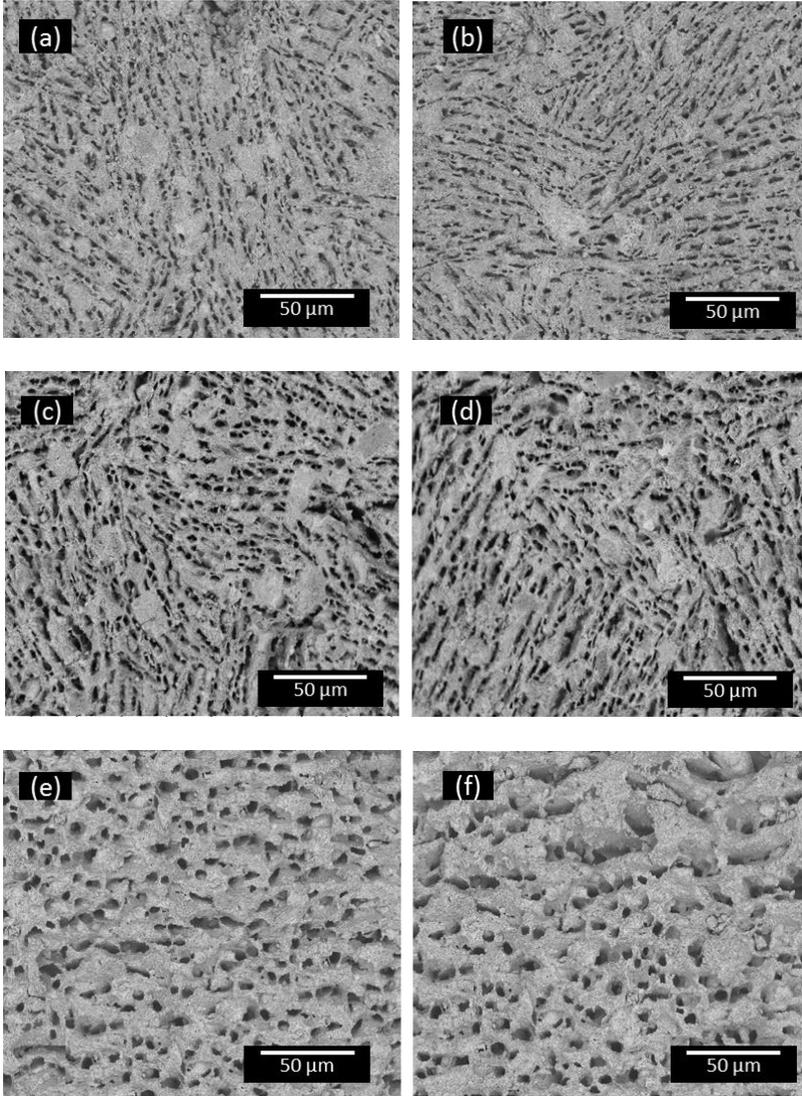
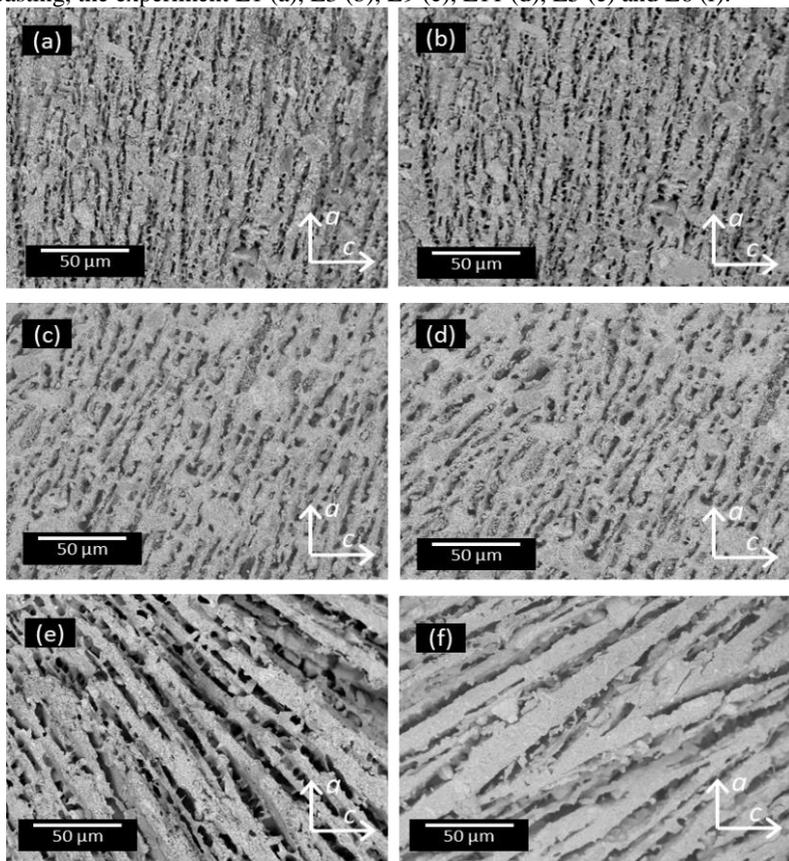


Figure 39 shows SEM micrographs of the cross section of porous LSCF substrates. Analyzing their nuances, it is observed that the porous substrates, produced by freeze casting, exhibited a highly interconnected pore network, with lamellar pores. It is known that the most common crystalline phase for ice crystals is hexagonal, where the rate of growth of these crystals on axis a is about 100-1000 faster than that observed on axis c ^[15, 17-18].

Figure 38. SEM micrographs of the pore substrates of LSCF produced by freeze casting, the experiment E1 (a), E3 (b), E9 (c), E11 (d), E5 (e) and E6 (f).



As can be seen in Figure 39 (a) and (b), which refers to experiment E1 and E3; the freezing of the suspension promoted the formation of ice crystals, with growth plane (001) parallel to the

temperature gradient, this behavior resulting from the freezing in liquid nitrogen^[18]. This growth behavior in the a direction is described in several studies that employed the same freezing system (copper bar and liquid nitrogen) regardless of the type of ceramic powder used in the cooled suspension^[21,14,30,31].

The micrographs of Figure 39 (c) and (d) (experiment E9 and E11) show a deviation in the pore formation direction, i.e., with not parallel orientation to the axis a , but shows a radial (from the center to the ends of the ceramic disc) component, and larger average pore size than that of samples E1 and E3 (liquid N₂). This behavior can be explained by the fact that the freezing front occurring at -77 °C has a slower displacement than that found in liquid nitrogen^[32].

The micrographs of Figure 39 (e) and (f) corroborate this hypothesis. The slower the freezing (domestic freezer -20 °C), the larger the pores compared to the other two methods. Well defined lamellar shape and inclined radial space orientation, approximately 45°, is produced in these cases.

In this way, if unidirectional solidification takes place, porous channels are obtained from the base to the top of the samples with practically vertical lamellar pore orientation. Thus, in a very quick freezing process, much more uniform ice nucleation could be obtained^[35], resulting in pores with long-range lamellar architecture, almost parallel to the solidification front.

4.2.3.2 Asymmetric Membrane Characteristics

Table 10 presents the responses obtained for porosity (open and total), surface area, stress, deformation and permeability constants of LSCF porous substrates, produced by freeze casting, from the experimental design.

Table 10. Total and open porosity data, surface area, strain, deformation and permeability constants k_1 and k_2 , from the proposed experimental design in the development of the porous substrates of LSCF by freeze casting.

Experiment	% Total porosity (X) ^a	% Open porosity (X_0) ^{a,c}	Surface Area (m ² /g)	Mechanical strength and deformation		Permeation	
				σ (MPa) ^{a,c}	ϵ (%) ^{a,c}	k_1 (10 ⁻¹⁵ m ²)	k_2 (10 ⁻¹¹ m)
E1	79.80 ^a ±0.18	20.58 ^a ±0.29	3.17	5.06±0.18	3.33 ^a ±0.56	34.21	157.19
E2	80.11 ^{ab} ±0.14	19.56 ^b ±0.36	2.41	4.51±0.07	1.48 ^b ±0.64	57.26	403.83
E3	79.91 ^c ±0.22	20.91 ^a ±0.22	1.83	5.59±0.38	5.19 ^c ±0.32	32.71	153.05
E4	80.02±0.13	19.62 ^b ±0.27	4.36	6.47±0.28	2.78 ^{ab} ±0.24	58.06	1229.80
E5	79.75 ^{bd} ±0.07	13.23 ^c ±0.12	1.56	2.44±0.21	5.56 ^{cd} ±0.24	4.38	1.31
E6	79.82±0.08	11.15 ^d ±0.35	0.83	2.06±0.15	6.30 ^{cd} ±0.32	1.49	0.29
E7	80.11 ^{ab} ±0.10	11.16 ^d ±0.21	1.65	1.53 ^b ±0.08	19.07±0.85	2.55	1.11
E8	80.25 ^{a,c,d,e} ±0.09	13.66 ^c ±0.93	1.31	1.20 ^a ±0.13	14.33±0.51	1.88	0.35
E9	80.19 ^{ad,e} ±0.17	14.58 ^c ±0.29	2.56	4.16 ^b ±0.05	8.15±0.85	8.64	7.19
E10	80.18 ^{ad,e} ±0.21	16.26±0.29	2.58	3.14±0.20	11.67 ^c ±0.96	15.01	33.64
E11	79.98±0.23	15.14 ^c ±0.20	2.69	3.88 ^b ±0.09	11.67 ^c ±0.56	30.50	68.66

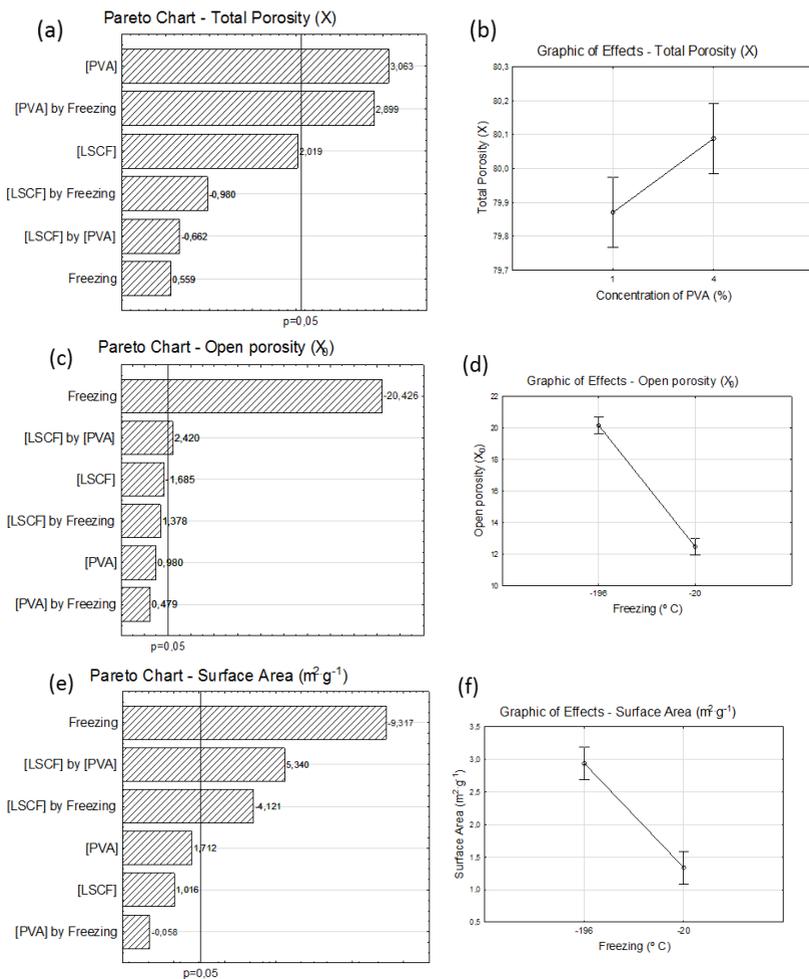
^aSuperscript letters mean significant statistical difference ($p \leq 0.05$) for Duncan Test: same letters indicate difference.

^{b,c}Superscript letters mean significant statistical difference ($p \leq 0.05$) for Duncan Test: same letters indicate no difference. Mechanical strength of membrane ($\sigma = 0.45 \pm 0.01$ MPa and $\epsilon = 10.13 \pm 0.53$)

4.2.3.3 Porosity and Surface Area (BET)

Figures 40 (a) and (b) show that the total porosity is significant in a p-level 0.05, suggesting that during the production process of the porous substrates, the increase of the binder concentration (PVA) influenced positively (Figure 40-b) the total porosity. This can be explained by the fact that if there is higher amount of this organic compound in the suspension, during debinding and sintering it will be burned, and a void is left in its place. However, the PVA concentration has no significant influence on the open porosity. This is due to the fact that it is not possible, by this method, to control the pores formation in the ceramic body, since the organic additive is randomly distributed in the matrix, being able to form both open and closed pores^[45].

Figure 39. Pareto plot (a-c-e) and effects (b-d-f) of the significance factors for total, open porosity and surface area of porous LSCF substrates.



Open porosity (Figure 40-c and 40-d), otherwise, was clearly influenced by the freezing method in which higher the freezing front velocity propagation (lower temperatures), higher the open porosities. A possible explanation for this finding is that, in the N₂ liquid freezing, water is solidified so quickly that the suspension has no time to

rearrange its molecules and particles; as water is around all solids, the continuity of the liquid medium is maintained in the solid state similarly as it was in the liquid state. In the other two freezing methods, although a great number of nuclei of ice crystals is formed, solidification of water molecules becomes slower generating greater crystals. In this process, they trapped the solids in the suspension, causing the closure of several pores. This process is more intense as slower is the freezing velocity.

The greater surface area was also found for the liquid N₂ freezing process. Nevertheless, it was statistically influenced also by other two secondary interactions in a p-level of 0.05. This higher surface area is guaranteed by a greater proportion of connected pores.

An ANOVA (Table 12-a - Appendix A) was established concerning the relationship between the dependent variable, total porosity, X , and that independent ones (LSCF concentration, PVA concentration and freezing process of the suspension). This relationship was found to have no statistic significance, $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$, at the p-level 5%, with a corresponding coefficient of determination $R = 0.69$, which is quite low.

For open porosity (X_o), the corresponding ANOVA (Table 12-b - Appendix A), calculated F_{calc} as significant ($F_{\text{calc}} = 52.73 > F_{\text{tab}} = 9.28$). However, the lack of fit is also significant ($F_{\text{calc}} = 17.03 > F_{\text{tab}} = 3.40$), and perhaps another model could be better adapted to new experiments. The ANOVA (Table 12-c - Appendix A) applied to the surface area also shows no relation to the dependent variables.

4.2.3.4 Mechanical Behavior

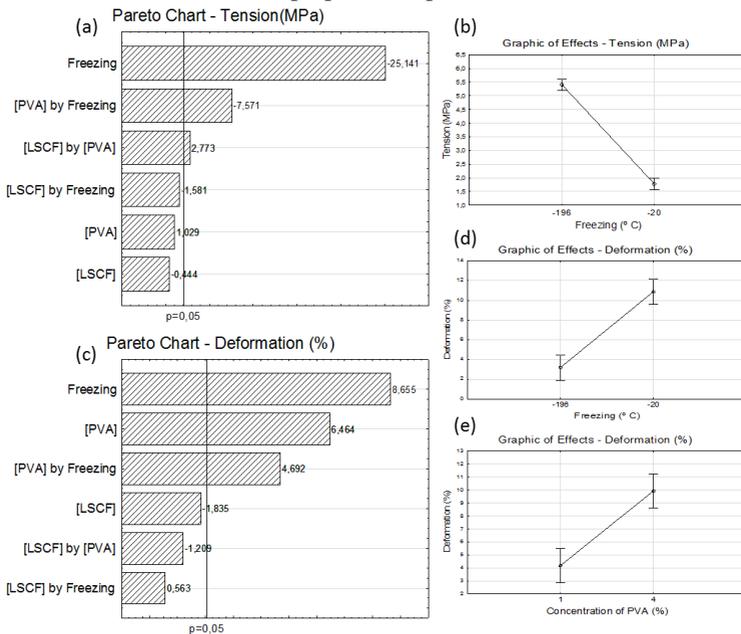
Gibson and Ashby^[34-36] establish that pore architecture has a major influence on the mechanical response of porous materials. However, the ceramic materials produced by freeze casting present structures more complex than the models proposed in those works.

Some recent research has studied the mechanical properties resulting from the porous structure of ceramic materials produced by this freeze casting. For instance, the literature has brought some relationships of the compressive strength with respect to the pore aspect^[37], the implication of the solids loading and the freezing temperature of the ceramic suspension in the pore structure^[38] and the mechanical behavior of a ceramic material with unidirectional pores and porosity in the walls^[39]. However, no study has reported the influence of the porosity orientation of a ceramic body, produced by freeze casting, on the mechanical properties. Figure 41 shows the Pareto graph of the

significant factors influencing mechanical stress and strain properties of porous LSCF substrates.

Figure 41-a shows that freezing process was the main factor influencing the variable mechanical of tension; interactions (PVA concentration) x (freezing process) and (LSCF concentration) x (PVA concentration) influence it too. The tension value found for freeze cast supports in liquid N_2 is around three times that one in shaped in a domestic freezer (Figure 41-b). The porous lamellar structures, parallel to the front of freezing and, consequently, perpendicular to the test direction, impose a higher resistance to fracture compared to other porous substrates where the pore walls show smaller angles in relation to the direction of the force applied in the mechanical test (Figure 41-b).

Figure 40. Pareto plot (a-c) and effects (b-d-e) of the significance factors for mechanical stress and strain properties of porous LSCF substrates.



Deformation was mainly affected (Figure 41-c) by both freezing process, PVA concentration and one crossed effect (freezing process x PVA concentration). Lower temperatures with consequent higher freezing process speed resulted in smaller deformation (Figures 41-d and 41-e). In this case, it is possible to imagine that pores perpendicular

to the test direction will show propensity higher trend to crack than to deform due to the higher resistance compared to that inclined ones; deformation is also increased when associated to binder higher concentration, which confers some elasticity to the structure.

It is also known that increasing the concentration of particles in the suspension increases the likelihood of creating closed pores that interfere with the mechanical properties of the solid portion of the porous ceramic. And for freeze casting materials, the freezing rate is the most important feature that controls pore size and pore direction^[40]. The magnitude of the super-cooling at the frontier of the ice front increases with the freezing rate, while the tip radius of the ice crystals decreases. This creates a finer porous microstructure, which in turn improves the mechanical properties^[13].

For the mechanical strength (σ) measurements of the porous substrates, the ANOVA (Table 12-d - Appendix A) shows that the regression is a little significant ($F_{\text{calc}} = 9.38 > F_{\text{tab}} = 9.28$) with the independent variables, and the lack of fit is not ($F_{\text{calc}} = 3.18 < F_{\text{tab}} = 3.40$). For deformation (ϵ) results, the ANOVA (Table 12-e - Appendix A) shows that the regression is not significant ($F_{\text{calc}} = 5.04 < F_{\text{tab}} = 9.28$), and in accordance, the lack of fit is not significant as well ($F_{\text{calc}} = 23.98 < F_{\text{tab}} = 3.40$). Therefore, there is a correlation only between the mechanical stress response and the dependent variables.

The mechanical properties of the dense membrane of LSCF not coupled to the substrate were strength 0.45 ± 0.01 MPa and deformation 10.13 ± 0.53 %, showing the real necessity of structural reinforcement. A possible application is the oxygen separation process, that requires some resistance of the ceramic part involved^[4,5,41]. Thus, it is presumed that the porous substrates developed would bring a significant structural reinforcement, for example, the porous substrate E4 which is about 13x more resistant than the LSCF membrane.

4.2.3.5 Fluid Permeability of the Porous Supports

Figure 42 shows the Pareto plots and the main effects statistically significant for each response variable of the permeability constants k_1 and k_2 , which are the Darcian and non-Darcian permeabilities, which represent respectively the contribution of viscous forces on the pressure drop caused by friction between the molecules of the fluid and also the friction between the fluid and the wall of the porous medium and the inertial forces caused by the turbulence of the flowing fluid and/or by the tortuosity of the porous medium.

In Figures 42-a and 42-b, it is observed that the freezing process, concentration of LSCF and the crossed effect of them, are significant at p-level 0.05. Regarding to the effects, the freezing method decreases k_1 and k_2 values when temperature increases (Figures 42-c and 42-d), while increasing LSCF concentration increases k_1 and k_2 values (Figures 42-e and 42-f).

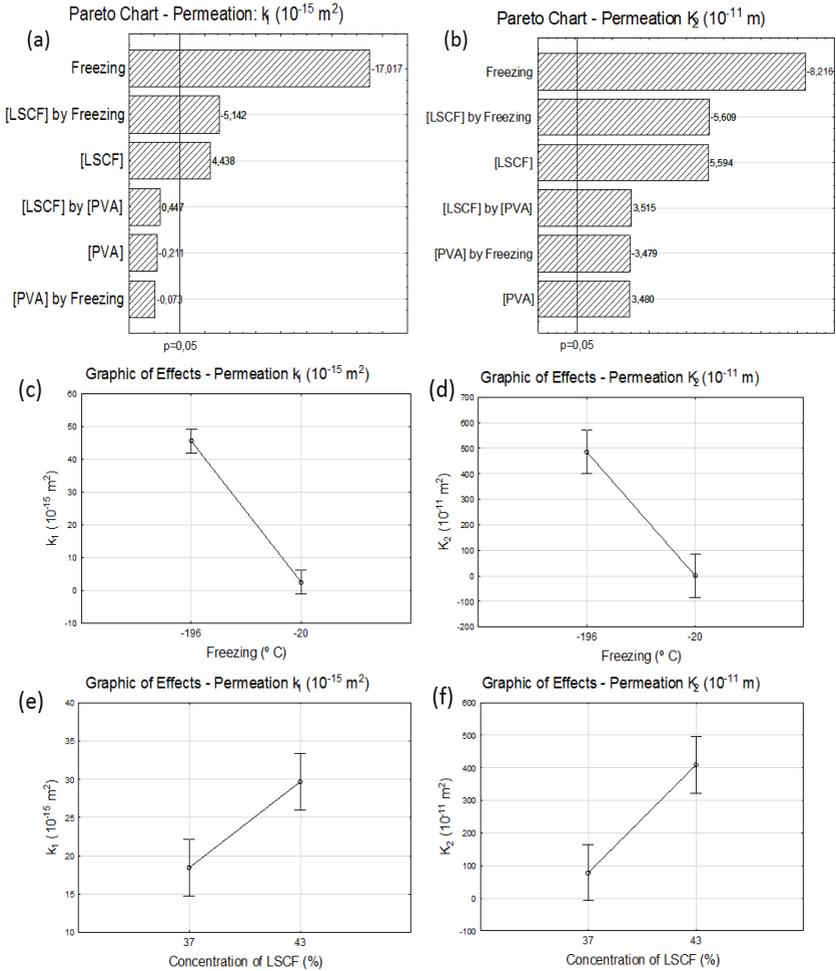
According to the literature, permeability coefficients k_1 and k_2 of a ceramic material is relevant because of the intrinsic relationship with the characteristics of the porous structure, such as the quantity, size and morphology of the void spaces available for the flow of the fluid. Thus, changes in processing variables can increase interconnected porosity and pore size or may reduce tortuosity, roughness and pore orientation. And these changes result in increase in k_1 and k_2 , but the magnitudes of the changes may be different^[42,43].

It is important to remember that k_1 is related to viscous forces in the system and k_2 with tortuosity and turbulence^[46,47]. This means that for high viscous forces in the system, for the same fluid, higher values of k_1 refers to lower friction fluid-pore walls and among fluid molecules; and high tortuosity and turbulence will show low values of k_2 .

For the main variable, freezing process, results of the experimental design (Table 10) shows three groups of k_1 : values going from around 32 to 58 corresponding to N₂ freezing process, from 1.5 to 4.5 for domestic freezer, and 8.5 to 30.5 for ultra-freezer. For k_2 these values go from around 150 to 405 for N₂ liquid, from 0.3 to 1.3 for domestic freezer, and 7 to 69 for ultra-freezer.

These values reflect that freezing with N₂ gives pores structures that involve lower viscous forces (indicated by k_1 parameter) compared to the other two freezing methods. This means that the pores are less tortuous (implying less turbulence) with smoother walls (implying less friction), which is corroborated by the high values of k_2 found for this process. It is reasonable supposing that these smoother walls were built up due to the presence of PVA in the suspension, which also influences k_2 parameter (Figure 42-d, 42-f). Also, less open pores as found for the domestic freezer, pushes the fluid to deviate from an original flow route to another in order to find an exit of the porous media; this results in a lower k_2 .

Figure 41. Pareto plot (a-b) and effects (c-d-e-f) of the significance factors for the permeability constants k_1 and k_2 of the porous LSCF substrates.

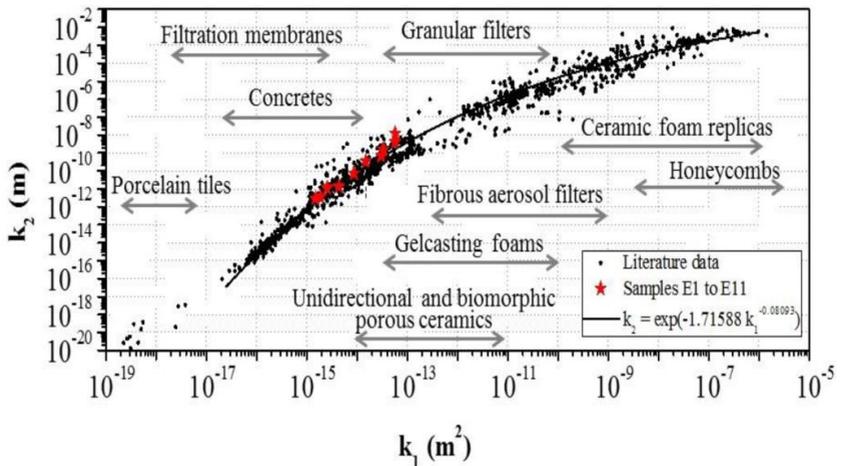


For the Darcian permeability constant, k_1 , the ANOVA (Table 12-f - Appendix A), the F_{calc} shows that the regression is significant ($F_{\text{calc}} = 11.61 > F_{\text{tab}} = 9.28$) and the lack of fit also ($F_{\text{calc}} = 3.75 < F_{\text{tab}} = 3.40$). In this case, the freezing process was the most influential variable (Figure 41-a). For the non-Darcian permeability constant, k_2 , the ANOVA (Table 12-g - Appendix A) shows that, by the calculated F,

F_{calc} , values, the regression is not significant ($F_{\text{calc}} = 1.98 < F_{\text{tab}} = 9.28$), but the lack of fit is, corroborating the no relationship with the factors studied. A correlation is only found between the Darcian k_1 permeability response and the dependent variables.

Figure 43 shows the resulting range of the permeability constants k_1 and k_2 of the porous substrates (E1 through E11) by locating them on the permeability map. Membrane supports developed in this work have permeability location corresponding to zones corresponding to filtration membranes, granular filters, concretes, gel casting foams and unidirectional and biomorphic ceramics.

Figure 42. Graph of permeability constants k_1 and k_2 showing the location of support from batches E1 to E11 on the permeability map.



4.2.3.6 Morphological Analysis

Figure 44 shows the morphological analysis of the asymmetric membrane. Figure 44-a shows a representation of the membranes developed, the scale and the location where the scanning electron microscopy (SEM) micrographs (Figure 44-b) were taken. The top layer of the membrane (magnified red square) shows its surface where the LSCF tape was placed. A homogenous densification of the top sheet and relatively low surface porosity are observed.

Figure 43. Microstructure of an asymmetric membrane (a) produced LSCF and expansion of the upper layer with the surface of the micrograph (b) and XDR of LSCF membrane.

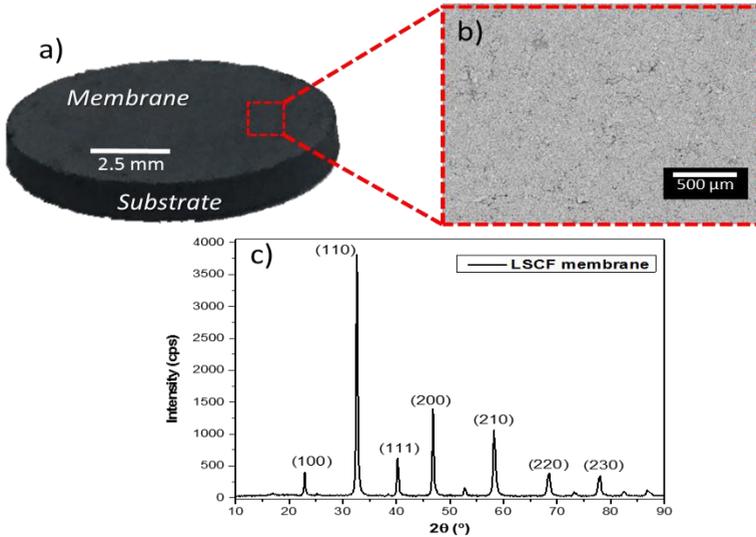


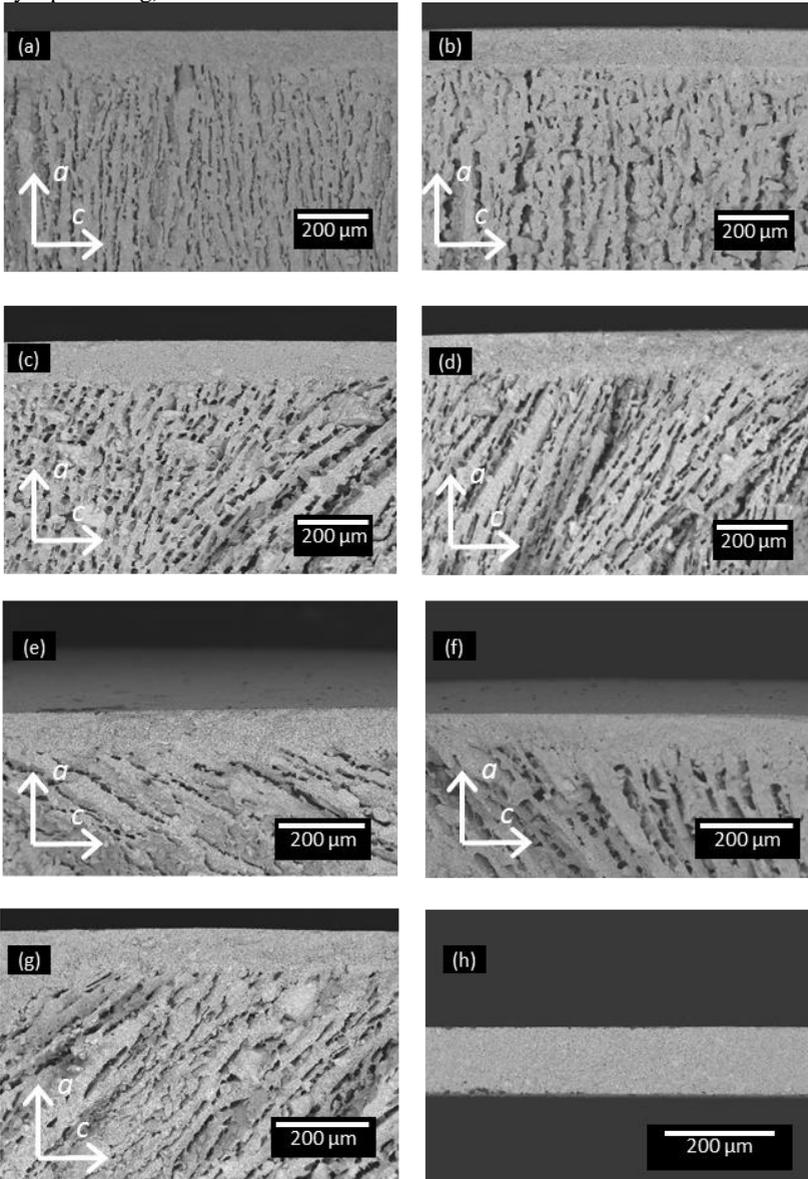
Figure 44-c shows the XRD patterns of the LSCF dense membrane after sintering at 1350 °C for 8 h. The XRD patterns exhibit strong peaks of 2θ angles of 22.95, 32.65, 40.2, 46.85, 58.2, 68.5 and 77.95°, which are attributed to the LSCF1991 cubic perovskite phase (JCPDS: 05-0418). These results confirm that the coupling method of the porous substrate produced by freeze casting and the planar membrane did not affect the integrity of the LSCF crystalline structure after co-sintering.

The effect of the pre-sintering temperature (1150 °C) of the porous substrates enabled a suitable densification of the tape cast layer. This is plausible to occur as the remaining shrinkage of the porous substrates, at the final of the sintering (1150°C – 1350°C), should be the same as that of the membrane, since they are made of the same material. Likewise, the dilatometry studies of the LSCF reached maximum shrinkage at temperatures between 1100 and 1350 °C [26,44]. Therefore, under these pre-sintering conditions, the co-sintering of the support and the tape casted membrane promoted the densification of both bodies, forming the asymmetric membrane. Similar results were found by

Rachadel et al., 2017^[30], who measured a remaining shrinkage of the porous substrate influencing on the densification of the ceramic thin layer in the asymmetric membrane formation.

Figure 45 (a-h) shows the microstructures of longitudinal cross-sections of asymmetric structures after co-sintering at 1350 ° C for 8 h and LSCF membrane (h) produced by tape casting and sintered without coupling to the porous substrate. Figure 45 (a-g) shows that the coupling between the porous support produced by freeze casting and the LSCF planar membrane was effective. No cracking or delamination was observed suggesting that the deposition of the porous support, already shaped and pre-sintered, on the wet tape is established as an appropriate method to produce asymmetrical structures of the planar system. The thickness of the membrane top sheet was approximately 180 µm, corresponding to an initial opening of the slide to mold the suspension to about 240 µm. In this way, other studies involving the initial opening of the doctor blade for the casting tape can provide finer upper layers, reducing the blade space and increasing the viscosity (solids loading).

Figure 44. Typical SEM micrographs of cross sections of the asymmetric structures (membrane + substrate) of LSCF (a: E2), (b: E3), (c: E6), (d: E7), (e: E8), (f: E9), (g: E10) (h: transversal section dense membrane of LSCF produced by tape casting).



This quality of adhesion between porous substrate and membrane could be observed in the work developed by Rachadel et al., (2017)^[30], in which asymmetric structures of BSCF were developed, using the same mechanism of coupling between the membrane obtained by tape casting and produced porous supports by freeze casting. In that case, densification of the top sheet was inferior because of the mismatch of shrinkage between the top layer for the tape cast, which was altered by doping BSCF with Zr, thus forming a slightly different compound (BSCFZ). This behavior inhibited densification of the upper layer, suggesting that porous and pre-sintered substrates between 1150 °C favored the preparation of asymmetric LSCF-based structures.

Table 11 shows some literature studies for the oxygen permeation at different operation conditions, including dense LSCF membranes produced with different stoichiometry, conformation methods, supports, and pore forming agents.

Table 11. MIEC membranes of LSCF on porous substrates: materials and properties.

Membrane Support of LSCF*	Membrane /Support Process	Pore former of Support	Pore size (µm)	Membrane Support thickness (µm)	J_{O_2} (mol·s ⁻¹ ·cm ⁻²)	Ref.
LSCF6428	Screen printing/ Warm pressing	Organic	1.4	10-20/1200	0.5×10^{-7} (900 °C)	[48]
LSCF6428	Slip casting/ Dry pressing	Methyl cellulose	0.5	200/1500	1.41×10^{-7} (80 °C)	[49]
LSCF6428	Conversion in Membrane Reactor	---	---	220	0.71×10^{-7} (800 °C)	[50]
LSCF5582	Dry pressing	---	---	100	0.19×10^{-7} (900 °C)	[51]
LSCF6428	Hydraulic Pressing Chemical	---	---	160	2.0×10^{-7} (900 °C)	[52]
LSCF1991	Conversion in Membrane Reactor	----	----	90	0.19×10^{-7} (900 °C)	[53]

The highest oxygen permeation flux (1.41×10^{-7} at 800 °C) was for the asymmetric membrane of LSCF6428^[49] even for membrane without porous substrate. It is noteworthy that the oxygen permeation flux range for LSCF, conformed by different routes and with different stoichiometry for this perovskite, was below 2.0×10^{-7} mol·s⁻¹·cm⁻², considering a membrane thickness not greater than 220 µm. The

asymmetric membrane produced by the present work presented oxygen permeation flow within the literature range, considering that the thickness obtained was around 180 μm for the asymmetric membranes of LSCF1991 (E1 to E11), produced by tape casting and freeze casting.

4.2.4 CONCLUSIONS

In this work, the combination of freeze casting and tape casting techniques was efficient to produce asymmetric LSCF membranes. The pore substrates produced by freeze casting showed a well interconnected pore network, characterized by lamellar pores, total porosity between 80%, regardless of the experimental conditions applied. The open porosity obtained was directly proportional to the freezing temperature of the suspension, critical cryogenic temperatures in obtaining a greater open porosity (19-20%). Results indicated that the freezing front significantly influenced the strength, deformation and permeability of the porous substrates of LSCF. The freezing temperature of the suspension played a crucial role in the direction of the lamellar formation of the pores. At higher freezing temperatures, there was a slope in the direction of the pore formed, indicating a morphological radial structure, especially in samples frozen in the domestic freezer. The porous support and membrane were successfully attached and no cracking or delamination was observed at the interface. In this way, the use of the combined techniques is a promising manufacturing route to produce flat asymmetrical structures. The pre-sintering temperature of the substrate played a significant role on the final microstructure of the planar membrane. The mechanical properties of the LSCF dense membrane, not coupled to the substrate, demonstrated the real need for significant structural reinforcement, especially for an eventual application in the oxygen separation process. And this reinforcement can be obtained through the porous substrates developed by the freeze casting technique with liquid nitrogen.

4.2.5 REFERENCES

- [1] T. Ishihara, Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO₃ based perovskite type oxides, *Solid State Ionics*. 113–115 (1998) 593–600. doi:10.1016/S0167-2738(98)00390-7.
- [2] A.J. Burggraaf, L. Cot, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Journal of the American Chemical Society, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1996.

- doi:10.1016/S0927-5193(96)80001-5.
- [3] L. Name, F. Name, O. Training, P. Training, C. Darin, R.O. Training, M. Kimberly, G. Deepa, E. Board, E. Principal, I. Primary, F. Systems, E.B. Study, *Membrane Processes in Separation and Purification*, 2012.
- [4] H. Kusaba, Y. Shibata, K. Sasaki, Y. Teraoka, Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 2249–2253. doi:10.1016/j.ssi.2006.05.038.
- [5] A.A. Asadi, A. Behrouzifar, M. Irvaninia, T. Mohammadi, A. Pak, Preparation and Oxygen Permeation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) Perovskite-Type Membranes: Experimental Study and Mathematical Modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51 (2012) 3069–3080. doi:10.1021/ie202434k.
- [6] R.A. Vargas, R. Chiba, M. Adreoli, E.S.M. Seo, Síntese e caracterização de La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} e La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido, *Cerâmica*. 54 (2008) 366–372.
- [7] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science*. 320 (2008) 13–41. doi:10.1016/j.memsci.2008.03.074.
- [8] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenberg, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes, *Journal of Membrane Science*. 377 (2011) 198–205. doi:10.1016/j.memsci.2011.04.050.
- [9] G. Etchegoyen, T. Chartier, P. Del-Gallo, Oxygen permeation in La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-δ} dense membrane: effects of surface microstructure, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 10 (2006) 597–603. doi:10.1007/s10008-006-0132-0.
- [10] P. Lemes-Rachadel, G.S. Garcia, R.A.F. Machado, D. Hotza, J.C.D. da Costa, Current developments of mixed conducting membranes on porous substrates, *Materials Research*. 17 (2014) 242–249. doi:10.1590/S1516-14392013005000175.
- [11] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: A review, *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 1771–1789. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
- [12] Q. Cheng, C. Huang, A.P. Tomsia, Freeze Casting for Assembling Bioinspired Structural Materials, *Advanced Materials*. 29 (2017)

1703155–n/a. doi:10.1002/adma.201703155.

- [13] S. Deville, E. Saiz, K.R. Nalla, P.A. Tomsia, Freezing as a Path to Build Complex Composites, *Science*. 311 (2006) 515–518. doi:10.1126/science.1120937.
- [14] S. Deville, E. Saiz, A.P. Tomsia, Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*. 27 (2006) 5480–5489. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.06.028.
- [15] S. Deville, Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues, *Advanced Engineering Materials*. 10 (2008) 155–169. doi:10.1002/adem.200700270.
- [16] W. A. Maxwell, R.S. Gurnick, A. C. Francisco, Preliminary Investigation of the “Freeze-Casting” Method for Forming Refractory Powders, National Advisory Committee for Aeronautics. (1954) 1–19.
- [17] S.W. Sofie, F. Dogan, Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol, *Journal of the American Ceramic Society*. 84 (2004) 1459–1464. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00860.x.
- [18] W.L. Li, K. Lu, J.Y. Walz, Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution, *International Materials Reviews*. 57 (2012) 37–60. doi:10.1179/1743280411Y.0000000011.
- [19] R. Chen, C.A. Wang, Y. Huang, L. Ma, W. Lin, Ceramics with special porous structures fabricated by freeze-gelcasting: Using tert-butyl alcohol as a template, *Journal of the American Ceramic Society*. 90 (2007) 3478–3484. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01957.x.
- [20] X. Chang, C. Zhang, X. Dong, C. Yang, W. Jin, N. Xu, Experimental and modeling study of oxygen permeation modes for asymmetric mixed-conducting membranes, *Journal of Membrane Science*. 322 (2008) 429–435. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.061.
- [21] Y.-H. Koh, J.-J. Sun, H.-E. Kim, Freeze casting of porous Ni–YSZ cermets, *Materials Letters*. 61 (2007) 1283–1287. doi:10.1016/j.matlet.2006.07.009.
- [22] A. ABRUTIS, Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique, *Journal of Membrane Science*. 240 (2004) 113–122. doi:10.1016/j.memsci.2004.03.043.
- [23] J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability, *Chemistry of Materials*. (2001) 4649–4654.
- [24] S. Araki, Y. Hoshi, S. Hamakawa, S. Hikazudani, F. Mizukami, Synthesis and characterization of mixed ionic–electronic conducting

- Ca_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-α} thin film, *Solid State Ionics*. 178 (2008) 1740–1745. doi:10.1016/j.ssi.2007.11.011.
- [25] M. Matsuka, I.E. Agranovski, R.D. Braddock, Preparation of asymmetric perovskite-type membranes by a settlement method, *Ceramics International*. 36 (2010) 643–651. doi:10.1016/j.ceramint.2009.10.007.
- [26] L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO₃. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}FeyO₃, *Solid State Ionics*. 76 (1995) 259–271.
- [27] ASTM 20-00, Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water, (2015). doi:10.1520/C0020-00R10.2.
- [28] ASTM D6556-14, Standard Test Method for Carbon Black — Total and External Surface Area by Nitrogen, i (2014) 1–5. doi:10.1520/D6556-14.2.
- [29] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, S. Kanzaki, Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing, *Journal of the American Ceramic Society*. 84 (2001) 230–232. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00638.x.
- [30] P.L. Rachadel, D.F. Souza, E.H.M. Nunes, J.C.D. da Costa, W.L. Vasconcelos, D. Hotza, A novel route for manufacturing asymmetric BSCF-based perovskite structures by a combined tape and freeze casting method, *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2017) 5249–5257. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.035.
- [31] A.M. A. Silva, E.H.M. Nunes, D.F. Souza, D.L. Martens, J.C. Diniz da Costa, M. Houmard, W.L. Vasconcelos, The influence of Fe₂O₃ doping on the pore structure and mechanical strength of TiO₂-containing alumina obtained by freeze-casting, *Ceramics International*. 41 (2015) 14049–14056. doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.021.
- [32] B. Delattre, H. Bai, R.O. Ritchie, J. De Coninck, A.P. Tomsia, Unidirectional freezing of ceramic suspensions: In situ x-ray investigation of the effects of additives, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 6 (2014) 159–166. doi:10.1021/am403793x.
- [33] H. Schoof, J. Apel, I. Heschel, G. Rau, Control of pore structure and size in freeze-dried collagen sponges, *Journal of Biomedical Materials Research*. 58 (2001) 352–357. doi:10.1002/jbm.1028.
- [34] M.F. Ashby, R.F.M. Medalist, The mechanical properties of cellular solids, *Mta*. 14 (1983) 1755–1769. doi:10.1007/BF02645546.

- [35] L.J. Gibson, Modelling the mechanical behavior of cellular materials, *Materials Science and Engineering: A*. 110 (1989) 1–36. doi:10.1016/0921-5093(89)90154-8.
- [36] J. Zhang, M.F. Ashby, The out-of-plane properties of honeycombs, *International Journal of Mechanical Sciences*. 34 (1992) 475–489. doi:10.1016/0020-7403(92)90013-7.
- [37] A. Ojuva, M. Järveläinen, M. Bauer, L. Keskinen, M. Valkonen, F. Akhtar, E. Levänen, L. Bergström, Mechanical performance and CO₂ uptake of ion-exchanged zeolite A structured by freeze-casting, *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 2607–2618. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.001.
- [38] M.M. Porter, R. Imperio, M. Wen, M.A. Meyers, J. McKittrick, Bioinspired Scaffolds with Varying Pore Architectures and Mechanical Properties, *Advanced Functional Materials*. 24 (2014) 1978–1987. doi:10.1002/adfm.201302958.
- [39] P.M. Hunger, A.E. Donius, U.G.K. Wegst, Structure–property–processing correlations in freeze-cast composite scaffolds, *Acta Biomaterialia*. 9 (2013) 6338–6348. doi:10.1016/j.actbio.2013.01.012.
- [40] J. Seuba, S. Deville, C. Guizard, A.J. Stevenson, Mechanical properties and failure behavior of unidirectional porous ceramics, *Scientific Reports*. 6 (2016) 24326. doi:10.1038/srep24326.
- [41] P.L. Rachadel, J. Motuzas, G. Ji, D. Hotza, J.C. Diniz da Costa, The effect of non-ionic porous domains on supported Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-??} membranes for O₂ separation, *Journal of Membrane Science*. 454 (2014) 382–389. doi:10.1016/j.memsci.2013.11.054.
- [42] M.D.M. Innocentini, P.S. Sepulveda, F. Ortega, *Cerâmica celular: estrutura, fabricação, propriedades e aplicações*, 2005.
- [43] M.D.M. Innocentini, V.P. Rodrigues, R.C.O. Romano, R.G. Pileggi, G.M.C. Silva, J.R. Coury, Permeability optimization and performance evaluation of hot aerosol filters made using foam incorporated alumina suspension, *Journal of Hazardous Materials*. 162 (2009) 212–221. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.025.
- [44] A.A. Asadi, A. Behrouzifar, T. Mohammadi, A. Pak, Effects of Nano Powder Synthesis Methods, Shaping and Sintering Conditions on Microstructure and Oxygen Permeation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-Δ} (LSCF) Perovskite-type Membranes, *High Temperature Materials and Processes*. 31 (2012). doi:10.1515/htmp.2011.128.

- [45] Dutra, R. P. S. Pontes, L. R. de Araújo Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. *Cerâmica*. 48 308. (2002) 223-230.
- [46] Innocentini, M. D. M; Silva, MG; Menegazzo, B. A; Pandolfelli, V. C. Permeability of refractory castables at high temperatures. *Journal Of The American Ceramic Society*. 3, v. 84, (2001) 645 - 647.
- [47] Moreira, E. A.Coury, J. R. The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 21, (2004) 23-33.
- [48] XING, Y. et al. Chemical Compatibility Investigation of Thin-Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Substrates. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 3, p. 861-866, 2011.
- [49] ABRUTIS, A. Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique. *Journal of Membrane Science*, v. 240, n. 1-2, p. 113-122, 2004.
- [50] M.A. Habib, R. Ben Mansour, M.A. Nemit-allah, Modeling of oxygen permeation through a LSCF ion transport membrane, *Computers and Fluids*. 76 (2013) 1–10. doi:10.1016/j.compfluid.2013.01.007.
- [51] K. Paymooni, E. Doroodchi, J. Motuzas, J.C.D. da Costa, B. Moghtaderi, Feasibility study of LSCF5582 membrane integration into a nitrogen based chemical looping air separation process, *Chemical Engineering Research and Design*. 125 (2017) 96–107. doi:10.1016/j.cherd.2017.07.008.
- [52] L. Ge, Z. Shao, K. Zhang, R. Ran, J.C. Diniz da Costa, S. Liu, Evaluation of mixed-conducting lanthanum-strontium-cobaltite ceramic membrane for oxygen separation, *AIChE Journal*. 55 (2009) 2603–2613. doi:10.1002/aic.11857.
- [53] R. Ben Mansour, M.A. Nemitallah, M.A. Habib, Numerical investigation of oxygen permeation and methane oxygen combustion in a stagnation flow ion transport membrane reactor, *Energy*. 54 (2013) 322–332. doi:10.1016/j.energy.2013.03.027.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho reuniu duas abordagens experimentais. A primeira refere-se ao emprego da rota hidrotérmica na preparação de pós de LSCF, sendo justificada principalmente por ser uma síntese que produz pós com elevada pureza. A rota hidrotérmica foi uma via química que produziu pós de LSCF1991 com melhores propriedades de transporte de oxigênio, quando comparado com outras rotas, como o método de citrato ($\delta \sim 75\% >$). As características estruturais e morfológicas foram adequadas para processamento cerâmico avançado via rota coloidal.

Na segunda parte, membranas assimétricas de LSCF foram produzidas com sucesso, combinando as técnicas de *freeze casting*, para o substrato poroso, e *tape casting*, para a membrana planar densa. O planejamento experimental adotado para obtenção do suporte mostrou a influência das variáveis de entrada (temperatura de congelamento da suspensão, concentração de ligante e de LSCF) na porosidade total, porosidade aberta, propriedades mecânicas (tensão e deformação), área superficial e permeabilidade dos substratos porosos. A temperatura de congelamento da suspensão foi o fator que mais influenciou as propriedades avaliadas, ao mesmo tempo em que promoveu diferenças na estrutura, tamanho e orientação de poros. Os substratos porosos e a membrana foram acoplados com sucesso, e nenhuma fissura ou delaminação foi observada na interface.

Assim, o uso das técnicas combinadas é uma rota de fabricação promissora para produzir estruturas assimétricas planas. A temperatura de pré-sinterização do substrato desempenhou um papel significativo na microestrutura final da membrana planar. Como previsto nas hipóteses do desenvolvimento deste trabalho, os suportes porosos manufaturados por *freeze casting*, acoplados às membranas produzidas por *tape casting*, aumentam potencialmente a resistência do sistema (membrana funcional + suporte), possibilitando o transporte das espécies até a membrana em uma eventual aplicação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados da presente pesquisa, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- Otimizar parâmetros de processamento do suporte poroso através de mudanças na rota de fabricação em busca de uma porosidade mais interconectada, visando diminuir os obstáculos à difusão de gás.
- Modelar o efeito da temperatura de congelamento da suspensão na formação da porosidade.
- Testar a eficiência de aplicação da membrana assimétrica desenvolvida em fluxo de permeação a O₂.
- Analisar, em maior profundidade, as propriedades mecânicas com relação à porosidade do substrato testando outros modos de aplicação de carga como compressão.
- Determinar também as propriedades mecânicas em função da temperatura e de gradientes de pressão parcial de oxigênio.

7 REFERÊNCIAS

ABRUTIS, A. Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique. **Journal of Membrane Science**, v. 240, n. 1–2, p. 113–122, set. 2004.

ACCHAR, W.; RAMALHO, E. G.; SOUZA, F. B. M.; TORQUATO, W. L.; RODRIGUES, V. P.; INNOCENTINI, M. D. M. Characterization of cellular ceramics for high-temperature applications. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 19, p. 6556–6561, 2008.

ARAKI, K.; HALLORAN, J. W. Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel Freeze Casting Technique. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1108–1114, maio 2005.

ARAKI, S.; HOSHI, Y.; HAMAKAWA, S.; HIKAZUDANI, S.; MIZUKAMI, F. Synthesis and characterization of mixed ionic–electronic conducting $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\alpha}$ thin film. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 33–34, p. 1740–1745, 31 jan. 2008.

ASADI, A. A.; BEHROUZIFAR, A.; IRAVANINIA, M.; MOHAMMADI, T.; PAK, A. Preparation and Oxygen Permeation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Perovskite-Type Membranes: Experimental Study and Mathematical Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 7, p. 3069–3080, 22 fev. 2012.

ASTM 20-00. **Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water**, 2015.

ATHAYDE, D. D.; SOUZA, D. F.; SILVA, A. M. A.; VASCONCELOS, D.; NUNES, E. H. M.; DINIZ DA COSTA, J. C.; VASCONCELOS, W. L. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6555–6571, 2015.

BAO, X.; NANGREJO, M. R.; EDIRISINGHE, M. J. Synthesis of silicon carbide foams from polymeric precursors and their blends. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 11, p. 2495–2505, 1999.

BAUMANN, S.; SERRA, J. M.; LOBERA, M. P.; ESCOLÁSTICO, S.; SCHULZE-KÜPPERS, F.; MEULENBERG, W. A. Ultrahigh oxygen permeation flux through supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1–2, p. 198–205, jul. 2011.

BUCHLER, O.; SERRA, J.; MEULENBERG, W.; SEBOLD, D.; BUCHKREMER, H. Preparation and properties of thin $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskitic membranes supported on tailored ceramic substrates. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 1–2, p. 91–99, 31 jan.

2007.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**. University of Twente, Enschede, The Netherlands: Journal of the American Chemical Society, 1996.

BUYSSE, C.; KOVALEVSKY, A.; SNIJKERS, F.; BUEKENHOUDT, A.; MULLENS, S.; LUYTEN, J.; KRETZSCHMAR, J.; LENAERTS, S. Development, performance and stability of sulfur-free, macrovoid-free BSCF capillaries for high temperature oxygen separation from air. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1–2, p. 239–248, abr. 2011.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117–166, jun. 2007.

CANTÉ, M. V.; BRITO, C.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Interrelation of cell spacing, intermetallic compounds and hardness on a directionally solidified Al–1.0Fe–1.0Ni alloy. **Materials & Design**, v. 51, p. 342–346, out. 2013.

CANTÉ, M. V.; SPINELLI, J. E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. The correlation between dendritic microstructure and mechanical properties of directionally solidified hypoeutectic Al–Ni alloys. **Metals and Materials International**, v. 16, n. 1, p. 39–49, 2010.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**. 2nd ed ed. New York, NY: Springer New York, 2013.

CHANG, X.; ZHANG, C.; DONG, X.; YANG, C.; JIN, W.; XU, N. Experimental and modeling study of oxygen permeation modes for asymmetric mixed-conducting membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 2, p. 429–435, set. 2008.

CHEN, C.; CHENG, J.; YU, S.; CHE, L.; MENG, Z. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. **Journal of Crystal Growth**, v. 291, n. 1, p. 135–139, maio 2006.

CHEN, R.; WANG, C. A.; HUANG, Y.; MA, L.; LIN, W. Ceramics with special porous structures fabricated by freeze-gelcasting: Using tert-butyl alcohol as a template. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3478–3484, 2007a.

CHEN, Z.; SHAO, Z.; RAN, R.; ZHOU, W.; ZENG, P.; LIU, S. A dense oxygen separation membrane with a layered morphologic structure. **Journal of Membrane Science**, v. 300, n. 1–2, p. 182–190, ago. 2007b.

COLOMBO, P.; DEGISCHER, H. P. Highly porous metals and ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v. 14, n. 12, p. 1051, 2012.

CURCIO, S. Membranes for advanced biofuels production. In: BASILE, A.; NUNES, S. P. (Eds.). **Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications**.

[s.l.] Elsevier, 2011. p. 361–410.

DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 3, p. 155–169, 2008.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, n. 32, p. 5480–5489, 2006.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Ice-templated porous alumina structures. **Acta Materialia**, v. 55, n. 6, p. 1965–1974, 2007.

DHAKAD, M.; RAYALU, S. S.; KUMAR, R.; DOGGALI, P.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J.; MITSUHASHI, T.; HANEDA, H.; LABHSETWAR, N. Low cost, ceria promoted perovskite type catalysts for diesel soot oxidation. **Catalysis Letters**, v. 121, n. 1–2, p. 137–143, 2008.

DONS, A. L.; PEDERSEN, L.; ARNBERG, L. The origin of “anomalous” microsegregation in Al–Si foundry alloys—modelling and experimental verification. **Materials Science and Engineering: A**, v. 271, n. 1–2, p. 91–94, 1999.

DOS SANTOS, J. A. F.; KLEITZ, M.; MATENCIO, T.; DOMINGUES, R. Z. Evaluation of the electrode/electrolyte contact quality in solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 224–229, 2012.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations**. [s.l.: s.n.].

EDUARDO, J.; FERNANDES, O.; ROCHA, L.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E.; ROCHA, O. F. L.; GARCIA, A. The Influence of Melt Convection on Dendritic Spacing of Downward Unsteady-State Directionally Solidified Sn-Pb Alloys 2. Dendritic Growth Models. **Image Processing**, v. 9, n. 1, p. 51–57, 2006.

ENKE, C. G. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. (Wiley series on the science and technology of materials). P. Kofstad. 160 Abb. 11 Tab. XI, 382 S. Ca. 1060 Schrifttumshinweise. Format 15.5 × 23 cm. Wiley Interscience (J. W. **Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion**, v. 25, n. 10, p. 801–802, out. 1974.

FUKASAWA, T.; ANDO, M.; OHJI, T.; KANZAKI, S. Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 230–232, 2001.

GARCIA, G. S.; RACHADEL, P. L.; MACHADO, R. A. F.; HOTZA, D.; COSTA, J. C. D. DA. Mixed ionic-electronic conducting membranes (MIEC): composition, preparation, and performance. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 804–809, 2014.

GAUDILLERE, C.; GARCIA-FAYOS, J.; SERRA, J. M. Enhancing oxygen permeation through hierarchically-structured perovskite membranes

elaborated by freeze-casting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 11, p. 3828, 2014.

GAUDILLERE, C.; SERRA, J. M. Freeze-casting: Fabrication of highlyporous and hierarchical ceramic supports for energy applications. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, mar. 2016.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. Cellular solids: Structure & properties. **Advances in Polymer Technology**, v. 9, n. 2, p. 165–166, jan. 1989.

GLASSCOCK, J. A.; MIKKELSEN, L.; PERSSON, Å. H.; PEĆANAC, G.; MALZBENDER, J.; BLENNOW, P.; BOZZA, F.; HENDRIKSEN, P. V. Porous Fe₂₁Cr₇Al₁₁Mo_{0.5}Y metal supports for oxygen transport membranes: Thermo-mechanical properties, sintering and corrosion behaviour. **Solid State Ionics**, v. 242, p. 33–44, jul. 2013.

GOULART, P. R.; CRUZ, K. S.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al–Fe alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 470, n. 1–2, p. 589–599, 2009.

GOULART, P. R.; SPINELLI, J. E.; BERTELLI, F.; OSÓRIO, W. R. R.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Cellular Microstructure and Mechanical Properties of a Directionally Solidified Al-1.0wt%Fe Alloy. **Materials Science Forum**, v. 636–637, p. 564–570, jan. 2010.

GOULART, P. R.; SPINELLI, J. E.; OSÓRIO, W. R.; GARCIA, A. Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings. **Materials Science and Engineering A**, v. 421, n. 1–2, p. 245–253, 2006.

GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Process control and optimized preparation of porous alumina ceramics by starch consolidation casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 12, p. 2073–2081, 2011.

GUZMAN, I. Y. Certain Principles of Formation of Porous Ceramic Structures. Properties and Applications (A Review). **Glass and Ceramics**, v. 60, n. 9/10, p. 280–283, 2003.

HONG, L.; CHEN, X.; CAO, Z. Preparation of a perovskite La_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-x} membrane on a porous MgO substrate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 12, p. 2207–2215, out. 2001.

HU, H.-L.; YAO, D.-X.; XIA, Y.-F.; ZUO, K.-H.; ZENG, Y.-P. Porous Si₃N₄/SiC Ceramics Prepared via Nitridation of Si Powder with SiC Addition. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 11, n. 5, p. 845–850, set. 2014.

ISOBE, T.; TOMITA, T.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K. Preparation and properties of porous alumina ceramics with oriented cylindrical pores produced by an extrusion method. **Journal of the**

European Ceramic Society, v. 26, n. 6, p. 957–960, 2006.

J. GIBSON, L.; F. ASHBY, M. **Cellular Solids: Structure and Proper Properties**. 2^a ed. UK: [s.n.].

JIN, W. Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 2, p. 237–243, 30 abr. 2001.

KAWAHARA, A.; TAKAHASHI, Y.; HIRANO, Y.; HIRANO, M.; ISHIHARA, T. Importance of pore structure control in porous substrate for high oxygen penetration in La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O₃ thin film for CH₄ partial oxidation. **Solid State Ionics**, v. 190, n. 1, p. 53–59, maio 2011.

KELLY, A. Why engineer porous materials? **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 364, n. 1838, p. 5–14, 15 jan. 2006.

KIMURA, T. Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders. In: **Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications**. [s.l.] InTech, 2011.

KOH, Y.-H.; LEE, E.-J.; YOON, B.-H.; SONG, J.-H.; KIM, H.-E.; KIM, H.-W. Effect of Polystyrene Addition on Freeze Casting of Ceramic/Camphene Slurry for Ultra-High Porosity Ceramics with Aligned Pore Channels. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 12, p. 3646–3653, dez. 2006.

KOH, Y.-H.; SUN, J.-J.; KIM, H.-E. Freeze casting of porous Ni–YSZ cermets. **Materials Letters**, v. 61, n. 6, p. 1283–1287, mar. 2007.

KUSABA, H.; SHIBATA, Y.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y. Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 26–32, p. 2249–2253, 31 out. 2006.

LEE, S.-H.; JUN, S.-H.; KIM, H.-E.; KOH, Y.-H. Fabrication of Porous PZT/PZN Piezoelectric Ceramics With High Hydrostatic Figure of Merits Using Camphene-Based Freeze Casting. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 9, p. 2807–2813, set. 2007.

LEMES-RACHADEL, P.; GARCIA, G. S.; MACHADO, R. A. F.; HOTZA, D.; COSTA, J. C. D. DA. Current developments of mixed conducting membranes on porous substrates. **Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 242–249, fev. 2014.

LI, W. L.; LU, K.; WALZ, J. Y. Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 1, p. 37–60, 2012.

LIU, X. G.; LIU, B.; GUO, H.; JIN, M.; GUO, B. F. Study on Mathematical Model of Homogenization of Dendritic Segregation. **Advanced Materials Research**, v. 430–432, p. 355–360, jan. 2012.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**.

Dordrecht: Springer Netherlands, 1991.

LU, Y.; KARAKI, T.; FUJII, T. Hydrothermal synthesis of plate-like sodium niobate particles. **Ceramics International**, v. 41, p. S174–S179, jul. 2015.

LUYTEN, J.; MULLENS, S.; COOYMANS, J.; DE WILDE, A. M.; THIJIS, I.; KEMPS, R. Different methods to synthesize ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 5, p. 829–832, 2009.

M. V. TWIGG, J. T. R.; TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 80, n. March, p. 183–189, 2002.

MANOJ KUMAR, B. V.; KIM, Y.-W. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, n. 4, p. 44303, 2010.

MARTORANO, M. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Mathematical modelling of microsegregation in eutectic and peritectic binary alloys. **Materials science and Technology**, v. 16, n. May, p. 483–490, 2000a.

MARTORANO, M. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Effects of processing variables on the microsegregation of directionally cast samples. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 12, p. 3137–3148, 2000b.

MATSUKA, M.; AGRANOVSKI, I. E.; BRADDOCK, R. D. Preparation of asymmetric perovskite-type membranes by a settlement method. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 643–651, mar. 2010.

MAXWELL, W. A.; GURNICK, R. S.; FRANCISCO, A. C. **Preliminary Investigation of the “Freeze-Casting” Method for Forming Refractory Powders** National Advisory Committee for Aeronautics, 1954.

MESKIN, P. E.; IVANOV, V. K.; BARANTCHIKOV, A. E.; CHURAGULOV, B. R.; TRETYAKOV, Y. D. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO₂, TiO₂, NiFe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powders. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 1, p. 47–53, jan. 2006.

MIDDLETON, H.; DIETHELM, S.; IHRINGER, R.; LARRAIN, D.; SFEIR, J.; VAN HERLE, J. Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of LaSrFeCoO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1083–1086, jan. 2004.

MONTAZERI, L.; JAVADPOUR, J.; SHOKRGOZAR, M. A.; BONAKDAR, S.; JAVADIAN, S. Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite nano-size powders. **Biomedical Materials**, v. 5, n. 4, p. 45004, ago. 2010.

MOON, J. W.; HWANG, H. J.; AWANO, M.; MAEDA, K. Preparation of NiO-YSZ tubular support with radially aligned pore

channels. **Materials Letters**, v. 57, p. 1428–1434, 2003.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology** *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037673889285058Q%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:basic+principles+of+membrane+technology#1%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Basic+principles+of+membra>>

NAME, L.; NAME, F.; TRAINING, O.; TRAINING, P.; DARIN, C.; TRAINING, R. O.; KIMBERLY, M.; DEEPA, G.; BOARD, E.; PRINCIPAL, E.; PRIMARY, I.; SYSTEMS, F.; STUDY, E. B. **Membrane Processes in Separation and Purification**. [s.l.: s.n.].

NETTLESHIP, I. Applications of Porous Ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 122–124, p. 305–324, 1996.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 29, n. 2, p. 137–146, jun. 1975.

OSÓRIO, W.; FREIRE, C.; GARCIA, A. Dendritic solidification microstructure affecting mechanical and corrosion properties of a Zn4Al alloy. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 17, p. 4493–4499, 2005.

PALMERO, P. Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 656–696, 28 abr. 2015.

PEKO, C.; GROTH, B.; NETTLESHIP, I. The Effect of Polyvinyl Alcohol on the Microstructure and Permeability of Freeze-Cast Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 115–120, jan. 2010.

POLFUS, J. M.; XING, W.; PEĆANAC, G.; FOSSDAL, A.; HANETHO, S. M.; LARRING, Y.; MALZBENDER, J.; FONTAINE, M.-L.; BREDESEN, R. Oxygen permeation and creep behavior of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.5$) membrane materials. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 172–178, fev. 2016.

PORTER, M. **Handbook of industrial membrane technology**. [s.l.] Publication, Noyes, 1989. v. 62

QUARESMA, J. M. V.; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 12, p. 3167–3178, dez. 2000.

RACHADEL, P. L.; MOTUZAS, J.; JI, G.; HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C. The effect of non-ionic porous domains on supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes for O_2 separation. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 382–389, mar. 2014.

REN, L.; ZENG, Y.-P.; JIANG, D. Fabrication of Gradient Pore TiO_2

2 Sheets by a Novel Freeze-Tape-Casting Process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 9, p. 3001–3004, set. 2007.

ROSA, D. M. **Estruturas Celulares , Transição Celular / Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória Estruturas Celulares , Transição Celular / Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas - Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2007.

ROSA, D. M.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. Cellular/Dendritic Transition and Microstructure Evolution during Transient Directional Solidification of Pb-Sb Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, n. 9, p. 2161–2174, 2008.

ROSSNER, W. Ceramic Technologies for Sustainability: Perspectives from Siemens Corporate Technology. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 1, p. 12003, 2011.

SCHNEIBEL, J. H. Porous Materials Edited by K. Ishizaki, L. Sheppard, S. Okada, T. Hamasaki, B. Huybrechts. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 12, n. 5, p. 949–950, set. 1997.

SCHOOF, H.; APEL, J.; HESCHEL, I.; RAU, G. Control of pore structure and size in freeze-dried collagen sponges. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 58, n. 4, p. 352–357, 2001.

SCHULZE-KÜPPERS, F.; BAUMANN, S.; MEULENBERG, W. A.; STÖVER, D.; BUCHKREMER, H.-P. Manufacturing and performance of advanced supported Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) oxygen transport membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 433, p. 121–125, abr. 2013.

SCHULZE-KÜPPERS, F.; BAUMANN, S.; TIETZ, F.; BOUWMEESTER, H. J. M.; MEULENBERG, W. A. Towards the fabrication of La_{0.98-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} perovskite-type oxygen transport membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3741–3748, dez. 2014.

SCHULZE-KÜPPERS, F.; TEN DONKELAAR, S. F. P.; BAUMANN, S.; PRIGORODOV, P.; SOHN, Y. J.; BOUWMEESTER, H. J. M.; MEULENBERG, W. A.; GUILLON, O. Structural and functional properties of SrTi_{1-x}FexO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1) for the use as oxygen transport membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 147, p. 414–421, jun. 2015.

SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. V. **Method of Making Porous Ceramic Articles** USA, 1963.

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 804–874, maio 2012.

SHARP, R. M.; HELLAWEEL, A. The microscopy and composition of quenched solid-liquid interfaces. **Journal of Crystal Growth**, v. 5, n. 3, p. 155–161, jun. 1969.

SHQAU, K.; MOTTERN, M. L.; YU, D.; VERWEIJ, H. Preparation and Properties of Porous α -Al₂O₃ Membrane Supports. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1790–1794, 2006.

SILVA, A. M. A.; NUNES, E. H. M.; SOUZA, D. F.; MARTENS, D. L.; DINIZ DA COSTA, J. C.; HOUMARD, M.; VASCONCELOS, W. L. Effect of titania addition on the properties of freeze-cast alumina samples. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 10467–10475, 2015.

SKLUZACEK, J. M.; TEJEDOR, M. I.; ANDERSON, M. A. Influence of membrane support structure on the efficiency of an iron-modified silica nanofiltration membrane. **Journal of Porous Materials**, v. 15, n. 3, p. 303–309, 2008.

SOFIE, S. W. Fabrication of Functionally Graded and Aligned Porosity in Thin Ceramic Substrates With the Novel Freeze-Tape-Casting Process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 7, p. 2024–2031, jul. 2007.

SOFIE, S. W.; DOGAN, F. Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1459–1464, 20 dez. 2004.

SOUSA, E. DE; RAMBO, C. R.; ORTEGA, F. S.; OLIVEIRA, A. P. N. DE; PANDOLFELLI, V. C. Espumas vítreas do sistema Li₂O-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ produzidas pelo processo gelcasting. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 157–162, 2009.

SOUZA, D. F.; NUNES, E. H. M.; PIMENTA, D. S.; VASCONCELOS, D. C. L.; NASCIMENTO, J. F.; GRAVA, W.; HOUMARD, M.; VASCONCELOS, W. L. Synthesis and structural evaluation of freeze-cast porous alumina. **Materials Characterization**, v. 96, p. 183–195, out. 2014.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.

SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 184–193, 2006.

TAI, L. Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 2. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃. **Solid State Ionics**, v. 76, n. 3–4, p. 273–283, mar. 1995.

TAI, L. W.; NASRALLAH, M. M.; ANDERSON, H. U.; SPARLIN, D. M.; SEHLIN, S. R. Structure and electrical properties of La₁

_xSrxCo1_yFeyO3. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}FeyO₃. **Solid State Ionics**, v. 76, n. 94, p. 259–271, 1995.

TASLICUKUR, Z.; BALABAN, C.; KUSKONMAZ, N. Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 637–640, 2007.

TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 12, p. 4166–4177, 2007.

UCHIKOSHI, T.; KREETHAWATE, L.; MATSUNAGA, C.; LARPKIATTAWORN, S.; JIEMSIRILERS, S.; BESRA, L. Fabrication of ceramic membranes on porous ceramic supports by electrophoretic deposition. **Advances in Applied Ceramics**, v. 113, n. 1, p. 3–7, 2014.

WANG, Q.; CHENG, X.; LI, J.; JIN, H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore Sm₂Zr₂O₇ nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 321, p. 48–54, maio 2016.

WASCHKIES, T.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M. J. Control of Lamellae Spacing During Freeze Casting of Ceramics Using Double-Side Cooling as a Novel Processing Route. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. S79–S84, jan. 2009.

WASCHKIES, T.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M. J. Investigation of structure formation during freeze-casting from very slow to very fast solidification velocities. **Acta Materialia**, v. 59, n. 13, p. 5135–5145, 2011.

WORSTER, M. G.; WETTLAUFER, J. S. Natural convection, solute trapping, and channel formation during solidification of saltwater. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 96, p. 6132–6136, 1997.

WU, J. G.; WANG, P. J.; CHEN, S. C. Antioxidant and antimicrobial effectiveness of catechin-impregnated pva-starch film on red meat. **Journal of Food Quality**, v. 33, p. 780–801, 2010.

XING, Y.; BAUMANN, S.; SEBOLD, D.; RÜTTINGER, M.; VENSKUTONIS, A.; MEULENBERG, W. A.; STÖVER, D. Chemical Compatibility Investigation of Thin-Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Substrates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 861–866, mar. 2011.

XING, Y.; BAUMANN, S.; UHLENBRUCK, S.; RÜTTINGER, M.; VENSKUTONIS, A.; MEULENBERG, W. A.; STÖVER, D. Development of a metallic/ceramic composite for the deposition of thin-film oxygen transport membrane. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 2, p. 287–296, fev. 2013.

YANG, J.-F.; ZHANG, G.-J.; KONDO, N.; OHJI, T.; KANZAKI, S.

Synthesis of Porous Si₃N₄ Ceramics with Rod-Shaped Pore Structure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, p. 1030–1032, 2005.

YIN, Q.; LIN, Y. S. Beneficial effect of order-disorder phase transition on oxygen sorption properties of perovskite-type oxides. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 1–2, p. 83–89, 2007.

YOON, B.-H.; LEE, E.-J.; KIM, H.-E.; KOH, Y.-H. Highly Aligned Porous Silicon Carbide Ceramics by Freezing Polycarbosilane/Camphene Solution. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 6, p. 1753–1759, jun. 2007.

ZESCHKY, J.; LO, J.; HÖFNER, T.; GREIL, P. Mg alloy infiltrated Si-O-C ceramic foams. **Materials Science and Engineering A**, v. 403, n. 1–2, p. 215–221, 2005.

ZHANG, D.; CHENG, Z.; CHENG, J.; SHI, F.; YANG, X.; ZHENG, G.; CAO, M. Hydrothermal preparation and characterization of sheet-like (K x Na 1-x)NbO₃ perovskites. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 9073–9078, maio 2016.

ZHANG, Y.; HU, L.; HAN, J. Preparation of a Dense/Porous BiLayered Ceramic by Applying an Electric Field During Freeze Casting. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 8, p. 1874–1876, ago. 2009.

ZHANG, Y.; HU, L.; HAN, J.; JIANG, Z. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics. **Ceramics International**, v. 36, n. 188747, p. 617–621, 2010.

ZHOU, W.; SHAO, Z.; RAN, R.; GU, H.; JIN, W.; XU, N. LSCF Nanopowder from Cellulose–Glycine–Nitrate Process and its Application in Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 4, p. 1155–1162, abr. 2008.

ZOU, Y.; ARAKI, W.; BALAGUER, M.; MALZBENDER, J. Elastic properties of freeze-cast La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 7, p. 1651–1657, jun. 2016.

ZOU, Y.; SCHULZE-KÜPPERS, F.; MALZBENDER, J. Creep behavior of porous La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} oxygen transport membrane supports. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4064–4069, abr. 2015.

8 APÊNDICE A

Na análise de variância (*Analysis of Variance* – ANOVA), o teste F calculado, comparado ao tabelado, mostra a significância da regressão e dos resíduos a partir da relação entre a variável dependente, e as variáveis independentes, explicando a relação do processo com a variável resposta, considerando o F calculado (F_{calc}), que é dado pela razão entre as variâncias (média quadrática) das variações. Quando F calculado é maior que o F tabelado (F_{tab}), a resposta considerada é estatisticamente significativa, ao nível p em questão.

A seguir, estão apresentadas as Tabelas referentes à ANOVA do modelo experimental adotado para as variáveis dependentes: porosidade total, porosidade aberta, tensão, deformação, área superficial, e as constantes de permeabilidade k_1 e k_2 .

Tabela 12. ANOVA do planejamento experimental adotado para as variáveis dependentes: (a) Porosidade total, (b) Porosidade aberta, (c) Área superficial, (d) Tensão, (e) Deformação, e Constantes de Permeabilidade (f) k_1 e (g) k_2 .

(a) Porosidade total (X).

Efeito	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	0,42	3	0,42	1,40	9,28
Resíduos	0,30	3	0,30		
Falta de ajuste	0,13	2	0,07	2,33	3,40
Erro Puro	0,66	24	0,03		
Total	1,51	32	0,81	$R^2 \rightarrow 0,47$	

(b) Porosidade aberta (X_0).

Efeito	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	359,11	3	359,11	52,73	9,28
Resíduos	6,81	3	6,81		
Falta de ajuste	12,94	2	6,47	17,03	3,40
Erro Puro	9,23	24	0,38		
Total	388,10	32	372,78	$R^2 \rightarrow 0,94$	

(c) Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Efeito	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	16,16	3	16,16	1,99	9,28
Resíduos	8,10	3	8,10		
Falta de ajuste	4,60	2	2,30	2300,00	3,40
Erro Puro	0,03	24	0,00		
Total	28,89	32	26,57	$R^2 \rightarrow 0,848$	

(d) Tensão σ (MPa).

Efeito	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	79,27	3	79,30	9,38	9,28
Resíduos	8,45	3	8,45		
Falta de ajuste	0,70	2	0,35	3,18	3,40
Erro Puro	2,55	24	0,11		
Total	90,98	32	88,18	R ² → 0,96	

(e) Deformação ϵ (%).

Efeito	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	568,04	3	568,04	5,04	9,28
Resíduos	112,59	3	112,59		
Falta de ajuste	82,02	2	41,01	23,98	3,40
Erro Puro	40,99	24	1,71		
Total	803,64	32	723,35	R ² → 0,85	

(f) Constante de permeabilidade k_1 (10^{-15} m²).

Efeito	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	11841,96	3	11841,96	11,61	9,28
Resíduos	1020,31	3	1020,31		
Falta de ajuste	237,011	2	118,51	3,75	3,40
Erro Puro	758,38	24	31,60		
Total	13857,66	32	13012,383	R ² → 0,93	

(g) Constante de permeabilidade k_2 (10^{-11} m²).

Efeito	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	2320714,09	3	2320714,09	1,98	9,28
Resíduos	1170459,21	3	1170459,21		
Falta de ajuste	538357,02	2	269178,51	1132,48	3,40
Erro Puro	5704,56	24	237,69		
Total	4035234,88	32	3760589,49	R ² → 0,86	

SQ= Soma quadrática, GL= Graus de liberdade e MQ = Média quadrática.