

MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE CARBETO DE SILÍCIO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

S. S. L. Oliveira¹, R. S. B. Ferreira¹, B. A. Araujo¹, K. M. Medeiros¹, H. L. Lucena¹, E.
M. Araújo¹

Universidade Federal de Campina Grande
Rua Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário
Campina Grande/PB - CEP 58429-900
sandriely_sonaly@hotmail.com
UFCG, Departamento de Engenharia de Materiais¹

RESUMO

Carbeto de silício é um material promissor para produção de membranas devido à sua elevada temperatura de fusão, resistência ao choque térmico, excelente estabilidade química e mecânica. De modo que, este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar membranas de carbeto de silício com a finalidade de aplicá-las na separação de água-óleo. Foi preparada uma dispersão (SiC + PES+ 1-Metil-2-Pirrolidona) e através da técnica de extrusão com precipitação por imersão foram obtidas membranas com geometria de fibra oca e em seguida, sinterizadas a 1500°C. Para a caracterização foram feitas as análises de DRX, FTIR e MEV para avaliar a morfologia e a composição das membranas obtidas antes e após a sinterização.

Palavras-chave: Membranas cerâmicas, carbeto de silício, fibra oca.

INTRODUÇÃO

Membranas são classicamente definidas como barreiras semipermeáveis, que sob determinada força motriz, permitem a passagem preferencial de uma ou mais espécies ou componentes presentes numa solução ⁽¹⁾.

As membranas cerâmicas podem ser facilmente aplicadas na separação de líquido e gás a altas temperaturas, até 600°C, o que as fazem suportar condições

mais severas de operação, ou seja, maiores pressões. Além disso, oferecem tolerâncias de temperatura e química superior, levando a uma extensa gama de aplicações industriais ^(2,3).

Vários materiais cerâmicos podem ser utilizados para a fabricação de membranas, que incluem a alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), óxido de titânio (TiO_2), vidro (SiO_2) e carbeto de silício (SiC). A excelente estabilidade mecânica e química do carbeto de silício resultou na sua utilização em várias aplicações em que o material precisa resistir a condições severas, tais como: filtros de partículas diesel, suportes catalisadores, sensores que utilizados em pHs extremos, e atualmente vem se destacando como matéria prima para as membranas ^(4,5,6,7).

Contudo, a principal desvantagem do uso de membranas cerâmicas para tratamento de água é o seu elevado custo; portanto, em grande escala de aplicações de membrana, como por exemplo, na purificação de água, estes processos ainda são dominados por membranas poliméricas. Entretanto, pesquisas com membranas cerâmicas são cada vez mais frequentes e inovadoras a fim de modificar este quadro ⁽⁸⁾.

Desse modo, este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar membranas de carbeto de silício em termos de morfologia e composição, com a finalidade de aplicá-las na separação de água-óleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

- Carbeto de silício fornecido pela Treibacher Schleifmittel;
- Alumina;
- Polietersulfona (PES) adquirida pela Solvay;
- 1-Metil-2-Dipirrolidona, 99,92% Sigma Aldrich, fornecido pela Neon Comercial;
- PVP, que atuará como viscosificante.

Métodos

Preparação da solução

O Polietersulfona e o solvente 1-metil-2-pirrolidona foram agitados em agitador mecânico por 1 hora com velocidade de 1000 RPM, em seguida, foi adicionado o SiC, a Al₂O₃ e o PVP, e após a adição a solução permaneceu por mais 30 minutos a 1000 RPM. A Tabela 1 apresenta a quantidade de cada material para a preparação das membranas.

Tabela 1 - Formulação para o preparo da solução.

Composição da Solução:	
SiC	45%
PES	10%
1-metil-2-pirrolidona	38%
Al ₂ O ₃	5%
PVP	2%

Preparação das membranas

Após 24 horas a solução foi colocada na extrusora e por meio da técnica de precipitação por imersão em água deionizada foram formadas as membranas, com as seguintes condições de processamento (Tabela 2).

Tabela 2 - Condições de processamento para a preparação das membranas.

Condição:	Valor:
Líquido interno	H ₂ O
Banho para precipitação	H ₂ O
Pressão	5 bar
Gap	5 cm
Vazão do líquido interno	150 mL/h
Relação dos diâmetros	DE/ DI= 2,35/1,17mm

DE: Diâmetro externo

DI: Diâmetro interno

Sinterização das membranas

As membranas foram sinterizadas em forno com temperatura máxima de queima de 1500 °C. A Tabela 3 mostra as faixas de temperatura e taxa de queima que foram utilizadas.

Tabela 3– Faixas de temperatura e suas respectivas taxas de queima utilizada no forno.

Faixa de Temperatura (°C)	Taxa de queima (°C/min)
0-500 °C	2°C/min
500 - 1500°C	5°C/min

Caracterizações das membranas

A análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro Perkin-elmer Spectrum 400, com varredura de 4000 a 650 cm⁻¹.

As membranas cerâmicas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação K α do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA. As membranas foram submetidas à varredura no intervalo de 5-80°, utilizando a lei de Bragg para obter o cálculo da distância interplanar basal.

Já as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu. Com esta técnica, foram avaliadas a superfície interna e externa, e a seção transversal das membranas obtidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Infravermelho com transformada de Fourier

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho das membranas de SiC antes e após queima podem ser vistos nas Figuras 1 e 2.

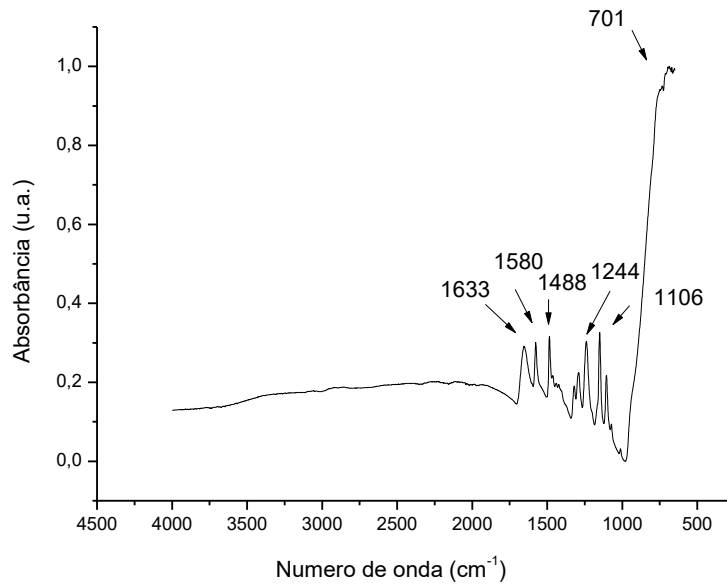


Figura 1 – FTIR da membrana de SiC antes da queima

A Figura 1 mostra os espectros da membrana de SiC antes da sinterização. A absorção das bandas correspondentes à estrutura do PES são observadas em 1580 cm^{-1} (alongamento do anel de benzeno), 1488 cm^{-1} (alongamento da ligação C-C), 1244 cm^{-1} (alongamento do éter aromático) e 1106 cm^{-1} (alongamento da ligação C-O), respectivamente. Pode ser visto a banda de absorção referente ao material cerâmico em 701 cm^{-1} (ligação Si-C) e em 1633 cm^{-1} deve pertencer ao alongamento e flexão do grupo hidroxil (9, 10, 11, 12).

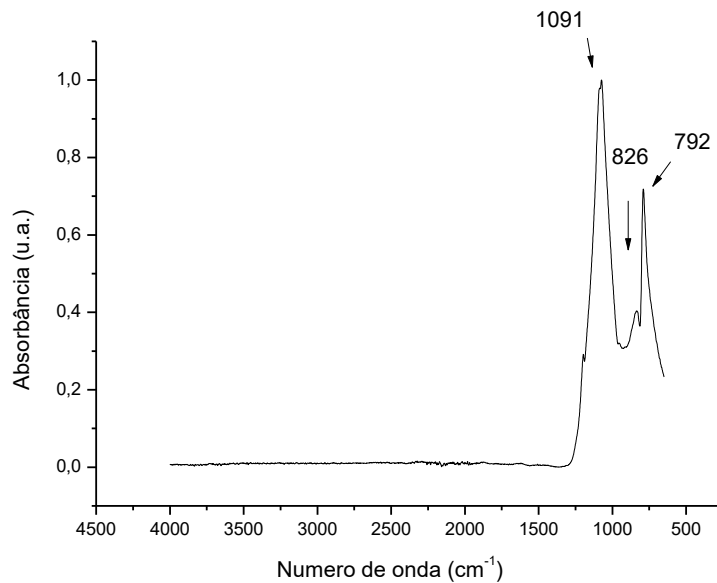


Figura 2 – FTIR da membrana de SiC após queima

O resultado da análise de FTIR da membrana sinterizada pode ser visto na Figura 2, que ilustra as bandas típicas características do carbetto de silício, observadas no infravermelho que são as seguintes: cerca de 792 cm^{-1} e 826 cm^{-1} referente à ligação de Si-C, e por volta de 1091 cm^{-1} a ligação C-C. Comparando as Figuras 1 e 2, nota-se que o perfil dos espectros de infravermelho da membrana após a queima sofreu grandes alterações devido à elevada temperatura de sinterização, que fez com que os materiais orgânicos presentes na solução fossem eliminados para a formação da estrutura da membrana ⁽¹¹⁾.

Difração de raios X

As Figuras 3 e 4 ilustram os resultados de difração de raios-X das membranas antes e após a sinterização.

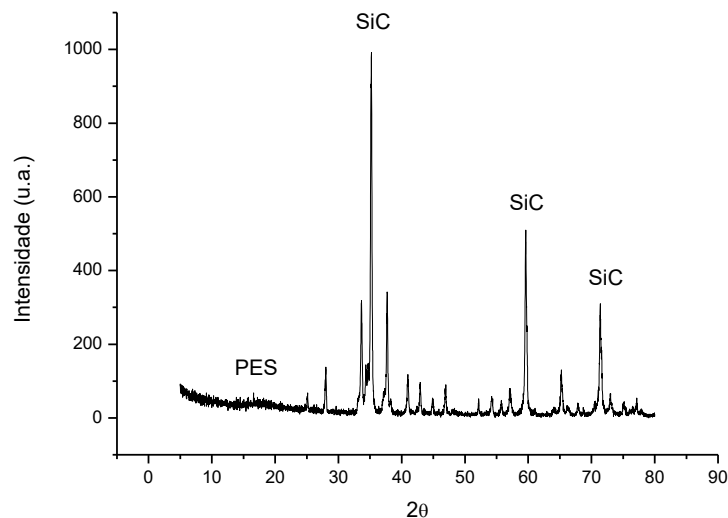


Figura 3 – DRX da membrana de SiC antes da queima

De acordo com o difratograma ilustrado na Figura 3, pode-se perceber a presença de uma banda entre os ângulos 10° e 20° que é característico do PES, e ainda três picos intensos, cujos valores são de aproximadamente 35°, 60° e 72° referente ao carbetto de silício ^(10, 13, 14).

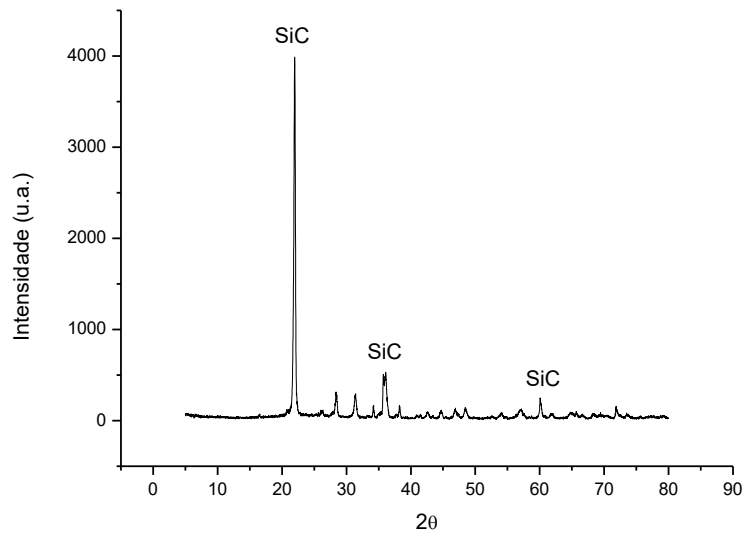
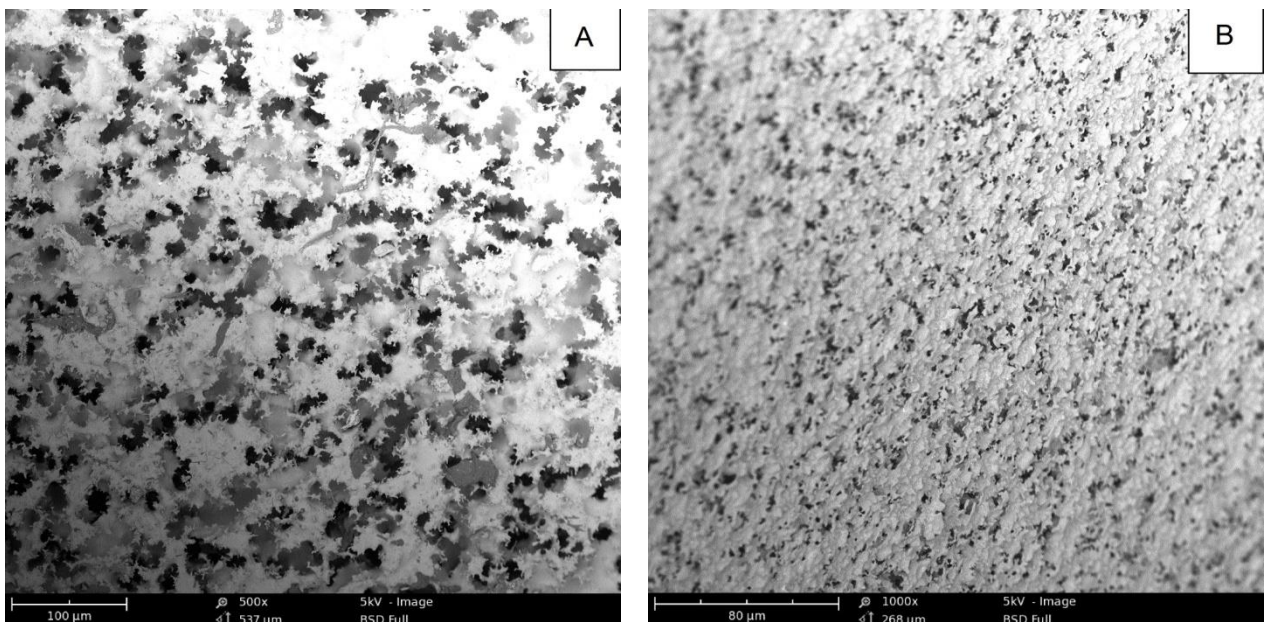


Figura 4 – DRX da membrana de SiC após queima

Após a queima (Figura 4), em conformidade com o FTIR, o PES foi eliminado devido à alta temperatura de sinterização, restando uma estrutura cristalina formada basicamente pelo carbeto de silício, e com os seguintes ângulos de difração: 22°C, 36° e 60°C ⁽¹³⁾.

Microscopia eletrônica de varredura

Para as membranas do tipo fibra oca, foram realizadas fotomicrografias da superfície externa, superfície interna, do detalhe da seção transversal próximo à superfície interna, e da seção transversal.



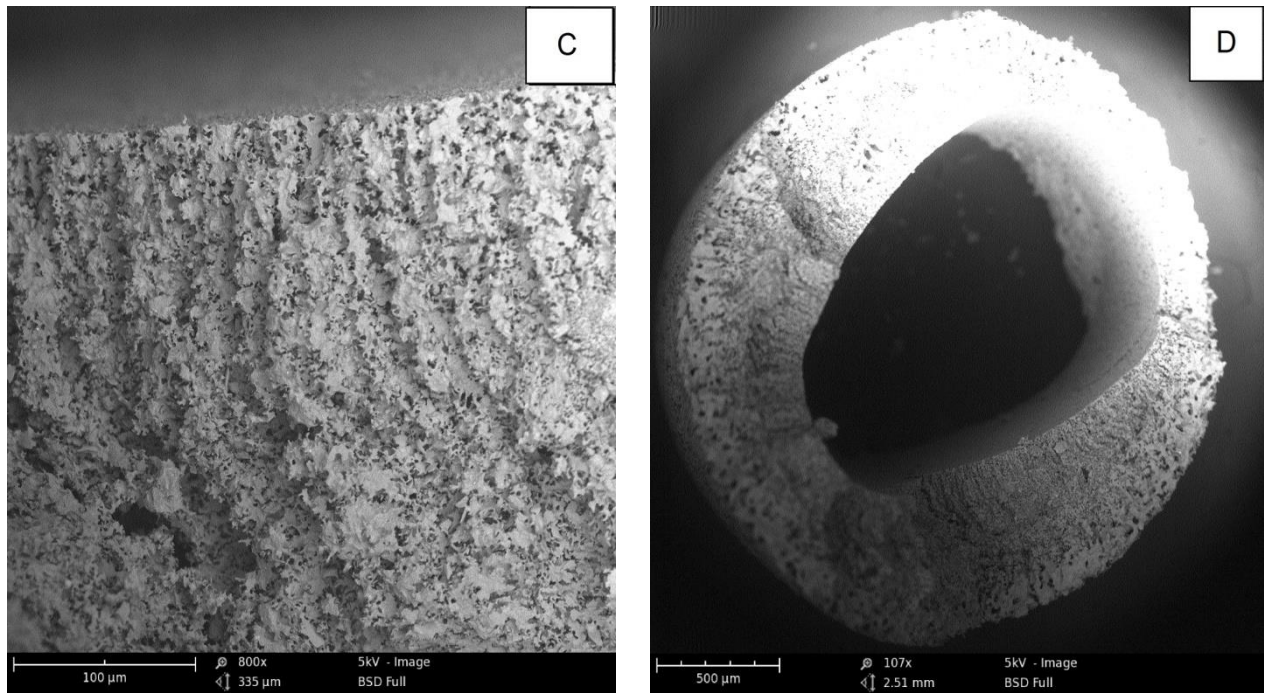


Figura 5 – Fotomicrografias de MEV da membrana de SiC: (A) a superfície externa, (B) superfície interna, (C) o detalhe da seção transversal próximo à superfície interna, (D) e da seção transversal.

As membranas de carbeto de silício (Figura 5) são porosas assimétricas com uma camada seletiva na parte interna e uma camada porosa na parte externa. Na seção transversal, ainda é visto uma variação no tamanho dos poros, com formatos esféricos e colunares distribuídos de maneira não uniforme. Dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana ⁽¹⁵⁾.

A superfície externa (Figura 5A) da membrana apresenta partículas e poros com diferentes tamanhos, e indica que os grãos estão presumivelmente agregados e interconectados, já a Figura 5B mostra a presença de pequenos poros esféricos dispersos ao longo da parte interna da fibra.

A figura 5C ilustra que perto das paredes interiores da fibra, estruturas longas semelhantes a *fingers* (dedos), estão presentes e que nas paredes externas apresentam estruturas semelhantes a esponjas. A aparência das estruturas de fibras pode ser atribuída a rápida precipitação que ocorreu nas paredes interiores de fibra, o que resulta em longos dedos e precipitação lenta nas paredes exteriores formando a estrutura esponjosa. Tal morfologia é típica para fibras inorgânicas ^(16, 17,18).

Para todas as regiões da seção transversal (Figura 5D) analisada observou-se a formação de macrovazios com o formato de *fingers*. Porém, esses poros permaneceram internamente interconectados, podendo ser atribuídos à presença de um maior volume de gases aprisionados na solução, e a saída do polímero após a queima ⁽¹⁹⁾.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, membranas de fibra oca de carbetto de silício foram obtidas com sucesso por processo de precipitação por imersão. Com as caracterizações de FTIR e DRX foi possível observar a mudança na composição das membranas antes e após serem sinterizadas, e com o MEV observou-se que estas apresentam estruturas porosas, com grandes poros na forma de *fingers* e pequenos poros internos, com estruturas semelhantes à esponja. Embora, ainda não se tenha uma precisão quanto aos tamanhos de poros, estas membranas apresentam potencial para ser utilizada para a separação de água-óleo.

AGRADECIMENTOS

A UFCG, A CAPES, pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Membranas do Centro de Ciências e Tecnologia da UFCG, pelo uso de suas instalações e apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- (1) BHAVE, R. R. Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications. Van Nostrand Reinhold, 1991.
- (2) SALEHI, E.; MADAENI, S. S.; SHAMSABADI, A. A.; LAKI, S. Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study. *Ceramics International*, v. 40, p. 4805-4810, 2014.
- (3) KIM, Y. W.; KIM, S. H.; SONG, I. H.; KIM, H. D.; PARK, C. B. Fabrication of open-cell, microcellular silicon carbide ceramics by carbothermal reduction. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, p. 2949–2951, 2005.
- (4) GUERRA, K.; PELLEGRINO, J.; DREWES, J. E. Impact of operating conditions on permeate flux and process economics for cross flow ceramic membrane

ultrafiltration of surface water. *Separation and Purification Technology*, v. 87, p. 47-53, 2012.

(5) THOMÉ, T.; CAPELLE, M.; THOMÉ, L.; PRENANT, T.; NÉRET, M. Thermal oxidation of sintered silicon carbide used for diesel particulate filter walls. *J. Ceram. Sci. Technol.*, v.3, p. 89–94, 2012.

(6) DÍAZ, J. A.; CALVO-SERRANO, M.; DE LA OSA, A.R.; GARCÍA-MINGUILLÁN, A.M.; ROMERO, A.; GIROIR-FENDLER, A.; VALVERDE, J.L. β -silicon carbide as a catalyst support in the Fischer–Tropsch synthesis: Influence of the modification of the support by a pore agent and acidic treatment, *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 475, p. 82–89, 2014.

(7) ROSSO, M.; ARAFAT, A.; SCHROËN, K.; GIESBERS, M.; ROPER, C.S.; MABOUDIAN, R.; ZUILHOF, H. Covalent attachment of organic monolayers to silicon carbide surfaces. *Langmuir*, v. 24, p. 4007–4012, 2008.

(8) VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C.; VAN GESTEL, T.; DOYEN, W.; LEYSEN, R. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, v. 22, p. 46-56, 2003.

(9) ZHANG, G.; LU, S.; ZHANG, L.; MENG, Q.; SHEN C.; ZHANG, J. J. *Membr. Sci.*, v. 436, p.163–173, 2013.

(10) NÓBREGA, V. M.; CARVALHO, T. C.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO E. M.; PAZ R. A.; LIRA H. L. Influence of Content and Treatment of Clay in the Morphology of PES Membranes, *Materials Science Forum*, v. 869, p. 824-829, 2016.

(11) DIAS, Y. P.; MALTEZ, R. L.; MOREIRA, E. C. Caracterização estrutural de SiC obtido por implantação iônica de carbono em SIMOX. In: *Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, Pampa, RS, 2011. Disponível em: <http://seer.unipampa.edu.br/index.php/siepe/article/view/3905>. Acesso em: 08 de Setembro de 2016.

(12) YU, J. A.; BAI, H. B.; WANG, J.; ZHANSHUANG, A.C.; JIAO C.; LIU, B. Q.; ZHANG, A. M.; LIUC, L. Synthesis of alumina nanosheets via supercritical fluid technology with high uranium adsorptive capacity. *New J. Chem.*, v. 37, p. 366, 2013.

(13) LIANG, C.Y.; UCHYTIL, P.; PETRYCHKOVYCH, R.; LAI, Y.C.; FRIESS, K.; SIPEK, M.; REDDY, M. M.; SUEN, S. Y. A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone)/MMT (Na-montmorillonite) and PES/TiO₂ mixed matrix membranes. *Sep. Purif. Technol.*, v. 92, p. 57–63, 2012.

(14) RAMBO, C. N. Obtenção de sílica e carvão de silício a partir da exposição da palha de arroz a microondas e a campos eletromagnéticos na faixa de r.f. 1997. 89p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

- (15) NIKKOLA, J.; SIEVÄNEN, J.; RAULIO, M.; WEI, J.; VUORINEN, J.; TANG, C. Y. Surface modification of thin film composite polyamide membrane using atomic layer deposition method. *Journal of Membrane Science*, v. 450, p. 174-180, 2014.
- (16) TAN, X.; LIU, S.; LI, K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 188, p. 87–95, 2001.
- (17) KINGSBURY, B.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes, *J. Membr. Sci.*, v. 328, p. 134–140, 2009.
- (18) MEDEIROS, K. M. Membranas microporosas híbridas de poliamida aplicadas no tratamento de emulsões oleosas da indústria petrolífera. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande.
- (19) LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Thermal properties from membrane of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites obtained by immersion precipitation method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, p. 577-580, 2009.

ABSTRACT

Silicon carbide is a promising material for the production of membranes due to its high melting temperature, thermal shock resistance, excellent mechanical and chemical stability. So, this study aims to characterize silicon carbide membranes in order to apply them in the separation of oil-water. A solution (SiC + PES + 1-Methyl-2-Pyrrolidone) and through the extrusion technique by immersion precipitation membranes were obtained with hollow fiber geometry was prepared. And then sintered at 1500 ° C. For the characterization analyzes were made XRD, FTIR and SEM to evaluate the morphology and composition of the membranes obtained before and after sintering.

Key-words: Membranes ceramics, silicon carbide, hollow fiber.