

Obtenção e caracterização de membranas assimétricas via sol-gel (*Preparation and characterization of asymmetric membranes via sol-gel method*)

R. F. S. Lenza, R. O. R. Costa, W. L. Vasconcelos
Laboratório de Materiais Cerâmicos – LMC
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
Rua Espírito Santo, 35 - 2º andar, Belo Horizonte, MG, 30160-030
tel.: 0XX-31-3238.1813 fax: 0XX-31-3238.1815
rubia@demet.ufmg.br

Resumo

Foram obtidas membranas de sílica via sol-gel, utilizando-se tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor em meio ácido. A estrutura da membrana é composta de uma camada de sílica mesoporosa (raio médio de poros igual a 21,6 nm) recoberta por um filme microporoso de sílica (raio médio de poros igual a 1,1 nm). A camada suporte foi obtida utilizando-se ácido fluorídrico como catalisador, enquanto que para a fabricação do filme ativo foi utilizado ácido nítrico. A camada suporte apresenta área superficial específica de 148 m²/g e volume específico de poros de 1,60 cm³/g. O filme de sílica possui área superficial de 547 m²/g e volume específico de poros de 0,31 cm³/g. O filme microporoso de sílica apresenta uma maior quantidade de grupos silanol, conforme observado através de termogravimetria (TGA) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). A adesão do filme ativo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A resistência ao fluxo de gás através da membrana assimétrica é devida principalmente ao filme de sílica ativo.

Palavras-chave: sílica, membranas, sol-gel.

Abstract

Sol-gel silica asymmetric membranes were obtained by using tetraethylortosilicate (TEOS) as precursor in an acid solution. The structure of the membranes is composed by a mesoporous silica layer (with average pore radius of 21.6 nm), which is coated by a microporous silica film (with average pore radius of 1.1 nm). The support layer was made using hydrofluoric acid as catalyst, while for the active film we employed nitric acid as catalyst. The support layer has specific surface area of 148 m²/g and specific volume of pores of 1.60 cm³/g. The microporous silica film has specific surface area of 547 m²/g and specific volume of pores of 0.31 cm³/g. The active film has a larger amount of silanol groups than the support layer, as observed by thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy (FTIR). The adhesion of the active film was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). Gas permeation test showed that the resistance to gas flow is due principally to the silica film.

Keywords: silica, membranes, sol-gel.

INTRODUÇÃO

O processo sol-gel tem permitido a obtenção de materiais cerâmicos com propriedades únicas. Uma importante característica de materiais derivados do processo sol-gel é a elevada porosidade obtida após a secagem (30% - 70%). Consequentemente, uma ampla faixa de propriedades físicas e controle ultraestrutural podem ser alcançados para materiais de mesma composição química, através da variação da fração volumétrica, distribuição e conectividade da estrutura de poros [1].

A possibilidade de se controlar a geometria da rede de poros em escala de nanômetros, aliada ao alto desempenho estrutural das cerâmicas obtidas pelo método sol-gel, o torna adequado para a obtenção de membranas inorgânicas para uso industrial.

O interesse crescente pelas membranas obtidas pelo método

sol-gel, sobretudo as de sílica, deve-se à boa resistência a altas temperaturas, resistência química e estabilidade mecânica, apresentadas por essas membranas [2].

A maioria das membranas usadas em processos de separação em grande escala são estruturas assimétricas, nas quais as duas propriedades básicas requeridas para qualquer membrana, altas taxas de transporte de massa para certos componentes e boa resistência mecânica, são fisicamente separadas [3]. Essas membranas são constituídas por uma camada superior de poros finos ou densa e um suporte ou substrato poroso, que provê boa resistência mecânica e pequena resistência à permeação de substâncias [4].

Uma possível aplicação das membranas assimétricas cerâmicas obtidas pelo método sol-gel é a separação de hidrocarbonetos com diferentes comprimentos de cadeia, principalmente em indústrias

petroquímicas, e a separação de correntes gasosas em reatores a altas temperaturas. Nestes processos a faixa de temperatura utilizada (200 °C - 1000 °C) torna impraticável a utilização de filmes poliméricos [5].

O processo de separação por membranas porosas depende do tamanho dos poros e da interação entre o material da membrana e as moléculas a serem separadas. Para poros pequenos, as distâncias de parede à parede se tornam similares ao comprimento do livre caminho médio molecular, o qual depende, para um dado tipo de moléculas, da temperatura e da pressão do gás e o fluxo de Knudsen é obtido. Para poros na faixa de 10 nm - 100 nm, o fluxo é uma combinação dos mecanismos de Knudsen e do fluxo viscoso. Esses mecanismos não fornecem um adequado grau de separação [6].

Em escalas de poros menores, quando os poros e os espaços entre eles se tornam similares no tamanho às moléculas maiores em uma mistura, somente as menores moléculas irão passar através da membrana. Este processo de peneiramento molecular provê uma certa seletividade e se pode obter uma corrente purificada de pequenas moléculas. Este mecanismo ocorre em poros menores que 2 nm [6].

A seguinte equação pode ser usada para se estimar o fluxo de gás (Q) através de uma membrana porosa:

$$Q = \frac{A\Delta P}{R_t} \quad (A)$$

onde R_t é a resistência da membrana ao fluxo de gás, ΔP é a queda de pressão através da membrana e A a área da membrana. A relação para a resistência total R_t é

$$R_t = R_s + R_f \quad (B)$$

onde R_s é a resistência do suporte ao fluxo de gás e R_f é a resistência do filme microporoso ao fluxo de gás [7].

Para a obtenção de uma membrana assimétrica com características específicas, as estruturas de poros tanto do suporte quanto do filme seletivo, devem ser caracterizadas, já que é a estrutura de poros que vai determinar o mecanismo de separação. O primeiro passo para a obtenção de uma boa estrutura assimétrica é a escolha do suporte adequado, que deve apresentar uma estrutura porosa que permita uma alta taxa de permeação e afinidade com o material do filme seletivo.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de membranas assimétricas de sílica através do método sol-gel e caracterização de algumas propriedades físicas e estruturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O precursor químico utilizado na fabricação da sílica-gel foi o tetraetilortossilicato (TEOS 98%, Aldrich). O alcóxido líquido foi hidrolisado com água destilada e deionizada. Como solvente foi utilizado álcool etílico (99%, Merck). Como catalisadores foram utilizados os ácidos nítrico (65% Merck) e fluorídrico (40%, Merck).

Obtenção do suporte

Na obtenção do suporte utilizou-se razão molar $H_2O/TEOS$ igual a 16/1; a razão molar etanol/TEOS igual a 6/1. A solução

ácida inicial foi obtida utilizando-se ácido nítrico em pH fixo em 1,5 e a razão HF/TEOS empregada variou de 0,01/1; 0,03/1; 0,06/1 e 0,12/1. Os sóis foram vazados em recipientes cilíndricos. A gelificação foi realizada à temperatura ambiente. Os géis foram envelhecidos em estufa por um período de 48 horas à temperatura de 60 °C. A secagem foi feita à temperatura de 80 °C e à pressão ambiente por um período de 48 horas. Os géis foram estabilizados a 200 °C por 24 horas.

Suportes com espessura de 1,0 mm foram obtidos através do corte dos monolitos utilizando uma serra de diamante (Isomet). Os suportes foram preparados com um diâmetro de 1,0 cm.

Obtenção do recobrimento

Na obtenção do recobrimento foi empregado ácido nítrico como catalisador. O pH da solução ácida inicial variou de 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 e 3,0. Os suportes foram recobertos por “dip-coating”, sendo imersos no recobrimento por 10 segundos.

A membrana assimétrica foi colocada na estufa à temperatura de 40 °C por 4 dias. As membranas foram secadas à 80 °C por um período de 48 horas e estabilizadas à 200 °C por 24 horas. O procedimento adotado na preparação das membranas assimétricas pode ser acompanhado pela Fig. 1.

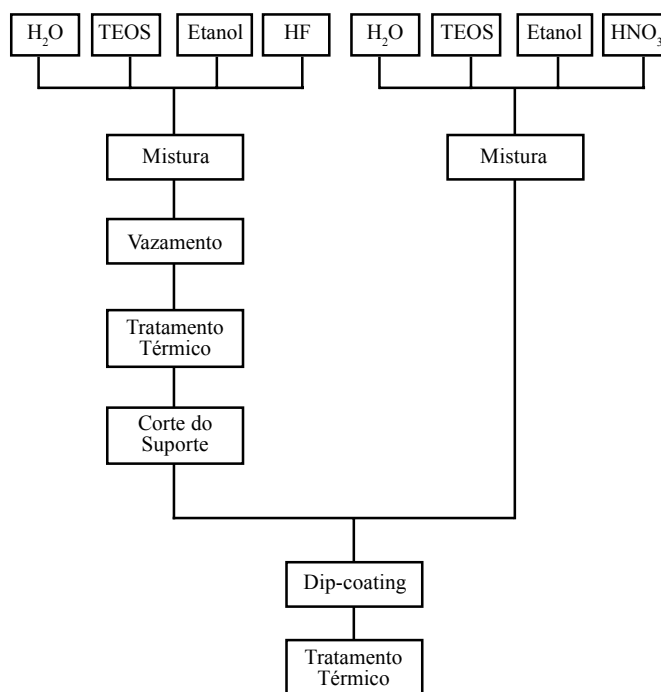


Figura 1: Fluxograma do processamento.
[Figure 1: Process flowchart.]

Caracterização física e estrutural

As características estruturais dos géis de sílica utilizados como suporte e recobrimento foram analisadas usando a técnica de adsorção de nitrogênio. O equipamento utilizado foi um Autosorb-1 (Quantachrome). A densidade volumétrica dos géis (ρ_v) foi avaliada através da pycnometria de mercúrio. A conectividade dos géis de

sílica (G_v) foi avaliada através da utilização de um modelo geométrico desenvolvido por Vasconcelos [8]. Correlacionando algumas propriedades métricas obtém-se a expressão para avaliar o genus (G_v) que descreve o grau de conectividade dos poros:

$$G_v = \frac{S_v^3}{32\pi V_v (1-V_v)} + 1 \quad (C)$$

onde S_v é a área superficial sólido-poros por unidade de volume e V_v é a fração volumétrica de poros.

O coeficiente de permeabilidade (K_p) é avaliado através da equação [9]:

$$K_p = \frac{V_v r_p^2}{8} \quad (D)$$

onde r_p é o raio médio dos poros.

Medidas do fluxo de gás hélio através do suporte e da camada seletiva não suportada da membrana foram realizadas a fim de se avaliar a resistência ao fluxo de gás apresentada por esses materiais. O fluxo de gás hélio à temperatura e pressão ambiente foi determinado através de um medidor de fluxo de gás que utiliza medidas do tempo que uma bolha do gás leva para percorrer uma determinada distância.

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, de 30 °C a 900 °C, em atmosfera de nitrogênio.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), por transmissão, foi realizada em equipamento de análise FTIR Paragon-1000 (Perkin-Elmer) com o software Spectrum for Windows 1.0. Para esta análise, as amostras foram diluídas a 8% com KBr.

A membrana assimétrica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, em equipamento Jeol modelo JSM-5410, com um potencial de aceleração de 15 keV. Para a avaliação da espessura do recobrimento e sua adesão ao suporte, a membrana foi seccionada ao meio e sua seção transversal foi analisada após metalização com liga de Au-Pd.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os géis obtidos a partir da hidrólise do TEOS catalisados pela mistura dos ácidos nítrico e fluorídrico apresentaram valores de área superficial específica (S_p) na faixa de 140 ± 7 m²/g a 360 ± 18 m²/g e valores de volume específico de poros (V_p) na faixa de 1,21 ± 0,06 cm³/g a 1,61 ± 0,08 cm³/g. A densidade volumétrica desses géis variou de 0,51 ± 0,02 g/cm³ a 0,65 ± 0,02 g/cm³. Com

Tabela I - Propriedades estruturais dos géis de sílica.

[Table I - Structural properties of silica gels.]

Material	S_p (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	r_p (nm)	ρ_v (g/cm ³)
Suporte	148 ± 2	1,60 ± 0,02	21,6 ± 0,2	0,50 ± 0,01
Filme	547 ± 7	0,31 ± 0,01	1,1 ± 0,1	1,60 ± 0,05

Tabela II - Propriedades métricas, topológicas e de permeação do suporte e do filme.

[Table II - Metric, topological and permeation properties of support and film.]

Material	$S_v \cdot 10^{-5}$ (cm ⁻¹)	V_v	r_p (nm)	$G_v \cdot 10^{-16}$ (cm ⁻³)	$K_p \cdot 10^{20}$ (m ²)	R (mol/s)
Suporte	7,4 ± 0,2	0,80 ± 0,03	21,6 ± 0,2	2,52 ± 0,02	4700 ± 260	145 ± 8
Filme	88 ± 5	0,50 ± 0,03	1,1 ± 0,1	2690 ± 141	7,8 ± 1,5	7540 ± 370

a variação da razão molar HF/TEOS foram obtidos valores de raio médio de poros (r_p) na faixa de 6,8 ± 0,03 nm a 21,6 ± 0,9 nm.

Os géis catalisados com ácido nítrico apresentam uma estrutura de poros mais fina, com elevada área superficial. Com a variação do pH da solução ácida inicial de 0,5 a 3,0 foram obtidos valores de área superficial específica na faixa de 547 ± 27 m²/g a 1029 ± 51 m²/g e valores de volume específico de poros na faixa de 0,31 ± 0,01 cm³/g a 0,66 ± 0,03 cm³/g. Observou-se que na faixa de pH analisada o raio médio de poros não apresentou variações significativas, variando de 1,1 ± 0,1 nm a 1,3 ± 0,1 nm.

Para o suporte mesoporoso foi escolhido o gel catalisado por HNO₃ e HF na razão molar HF/TEOS igual a 0,12/1, que apresenta alta monolitividade (facilidade de obtenção de monolitos sem trincas), facilidade de corte e maior tamanho médio de poros. Para o filme microporoso foi escolhido o gel catalisado por HNO₃ em pH igual a 1,5. Nessas condições o gel apresenta uma estreita distribuição de tamanho de poros, alta monolitividade.

Na Tabela I são mostrados os valores da área superficial específica, volume específico de poros, raio médio de poros e densidade volumétrica para os materiais selecionados para suporte (S) e filme (F).

Na Tabela II são apresentados os valores da fração volumétrica de poros, área superficial de poros por unidade de volume, conectividade da rede de poros, constante de permeabilidade e resistência (R) ao fluxo de gás hélio do suporte e do filme.

Percebe-se que G_v se apresenta em valores muito elevados, da ordem de 10¹⁶ para o suporte e 10¹⁹ para o filme. A elevada interconectividade dos poros dos géis de sílica indicam a viabilidade do uso desses materiais como membranas [10]. A constante de permeabilidade apresenta um maior valor para o suporte, como esperado, já que este apresenta um maior tamanho médio de poros e uma maior porosidade. A resistência ao fluxo de gás hélio apresentada pelo material do suporte é muito baixa (aproximadamente 2%) em comparação com a do gel microporoso (aproximadamente 98%). Assim a resistência ao transporte de massa da membrana assimétrica é devida principalmente ao filme. Como a resistência ao transporte de matéria é diretamente proporcional à espessura da membrana, quanto menor a espessura do filme, maior será a taxa de permeação através da sua estrutura.

As fotomicrografias eletrônicas de varredura da membrana assimétrica são apresentadas na Fig. 2. A análise por MEV mostrou que um filme fino com uma textura superficial mais fina recobriu e se manteve aderido ao suporte. Embora não sejam observados diretamente os poros, nota-se uma estrutura de relevo mais

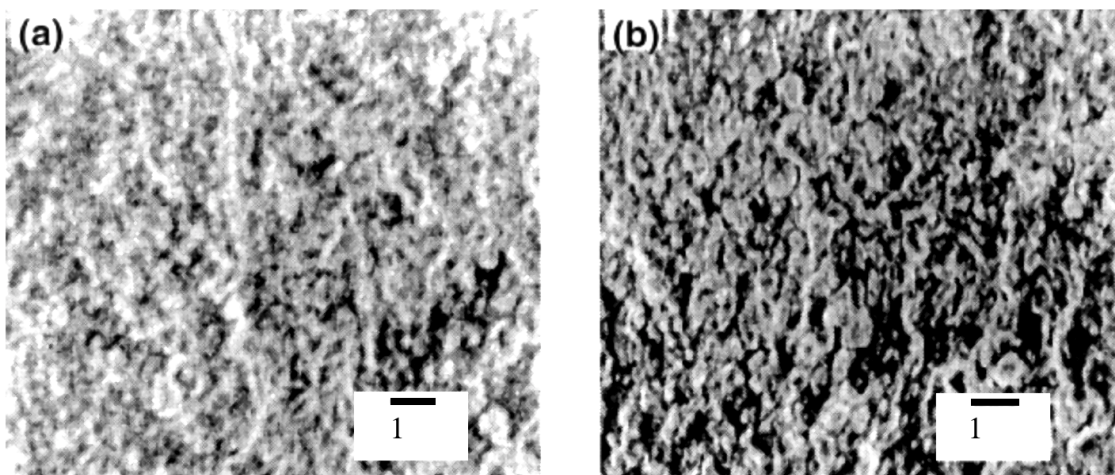


Figura 2: Fotomicrografias eletrônicas de varredura: (a) recobrimento; (b) suporte. Aumento 7000x.
 [Figure 2: Scanning electron photomicrographs: (a) film; (b) support. 7000x.]

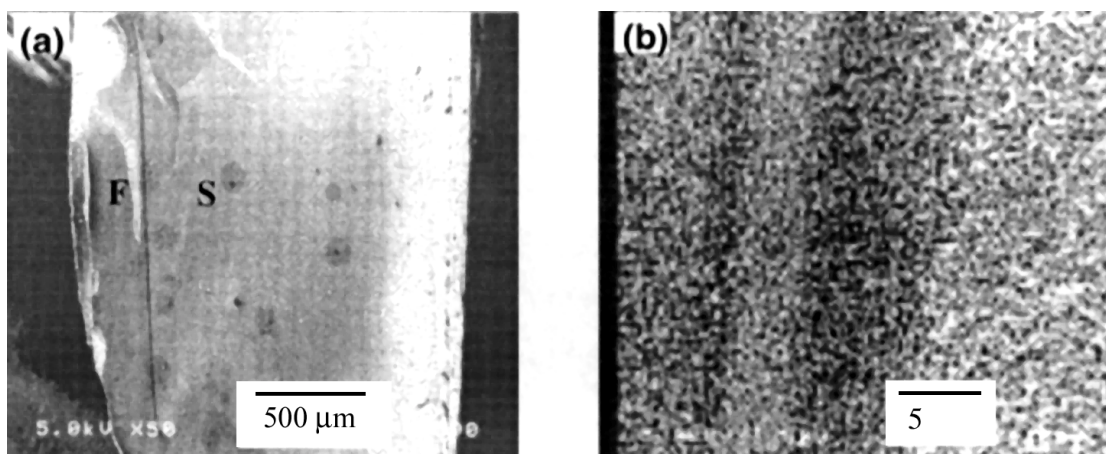


Figura 3: Fotomicrografias eletrônicas de varredura: (a) seção transversal da membrana, aumento 50x; (b) região da interface entre o suporte (direita) e o recobrimento (esquerda), aumento 3500x.
 [Figure 3: Scanning electron photomicrographs: (a) transversal section of membrane, 50x; (b) interface region between the support (right) and the film (left). 3500x.]

acentuada para o suporte em relação ao filme. Na Fig. 3 (a) é apresentada uma fotomicrografia, com aumento de 50 vezes, da seção transversal da membrana. Pode-se observar que a espessura do recobrimento é da ordem de algumas centenas de nanômetros. A fotomicrografia apresentada na Fig. 3 (b) mostra a região da interface entre o suporte (direita) e o recobrimento (esquerda). Observa-se que a adesão do recobrimento deve ter ocorrido por interpenetração do sol nos poros do suporte, já que a interface formada constitui uma zona de transição relativamente larga ($\approx 10 \mu\text{m}$). O escurecimento parcial das extremidades da interface pode estar associado à ocorrência de reações provocadas pela penetração do ácido nos poros do suporte.

A análise termogravimétrica das amostras mostrou que o recobrimento apresenta um alto conteúdo de água em relação ao material do suporte da membrana. Enquanto a porcentagem de água neste último foi cerca de 3%, o recobrimento apresentou quase 23% de água. Este resultado está predominantemente relacionado à elevada área superficial específica do recobrimento comparativamente à do suporte, o que favorece a presença de maior

número de grupos silanol no recobrimento. Este maior conteúdo de grupos silanol na superfície da membrana assimétrica pode permitir uma maior seletividade química, facilitando ou diminuindo a permeabilidade das substâncias através dos poros da membrana.

Os espectros de FTIR do suporte e do recobrimento são apresentados na Fig. 4. Picos característicos das ligações Si-O-Si como 800 cm^{-1} , 1870 cm^{-1} e 1960 cm^{-1} aparentemente não sofreram nenhum deslocamento decorrente de diferenças estruturais na rede de sílica. Diferenças na magnitude dos picos correspondentes à água molecular e aos grupos silanol (1630 cm^{-1} , $2900\text{-}3750 \text{ cm}^{-1}$) confirmam a alta proporção de ligações Si-OH na superfície do recobrimento comparativamente ao suporte. É interessante observar que o pico em $950\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$ no espectro do recobrimento desdobra-se em dois no espectro do suporte. Este pico, que é observado para géis hidratados microporosos, corresponde ao estiramento das ligações Si-OH. O seu desdobramento no espectro do material de suporte pode estar associado às conseqüências estruturais decorrentes da presença do íon fluoreto [11]. O aumento

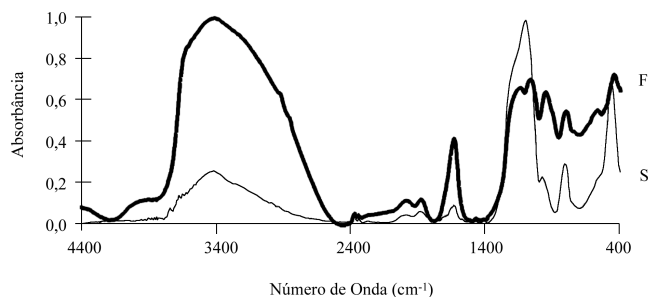


Figura 4: Espectros de infravermelho: (S) suporte; (F) filme.
 [Figure 4: Infrared spectra: (S) support; (F) film.]

do número de coordenação do silício pelos ânions fluoreto durante as reações de hidrólise e condensação poderia originar estruturas preferenciais responsáveis pela mudança de frequência no espectro. Estudos mais aprofundados variando as concentrações de HF e fazendo tratamentos térmicos alternativos poderiam confirmar esta hipótese.

A maior reatividade superficial do material de recobrimento, devido à presença de um elevado número de grupos silanol superficiais, sugere a utilização de modificadores de superfície. Essas modificações têm como objetivo a utilização de afinidades químicas para a separação de determinados componentes em adição à seletividade por diferença de tamanho.

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho demonstram a possibilidade de obtenção de membranas assimétricas através do método sol-gel, com estruturas controladas. O suporte e o filme de recobrimento foram obtidos variando-se parâmetros de processamento, demonstrando a possibilidade de manipulação da estrutura de

poros dos géis de sílica derivados do método sol-gel na escala de nanômetros. A elevada área superficial do recobrimento e a possibilidade de interação química, como demonstrado pela grande quantidade de grupos silanol superficiais constatada pelas análises de FTIR e TGA, indica a viabilidade da utilização desse material em separações por afinidade química.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FINEP e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Prenazzi, V. Costa, W. L. Vasconcelos, Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica (1994).
- [2] K. K. Chain, A. M. Brownstein, Am. Ceram. Soc. Bull. **70**, 4 (1991) 703.
- [3] H. Strathmann, "Membranes and Membrane Separation Process", in: Ulmann's Enciclopaedia of Industrial Chemical. (5th ed.) **8** (1990) 877-899.
- [4] H. P. Hisieh, "General Characteristics of Inorganic Membranes. In: Inorganic Membranes: Synthesis and Applications", R. R. Bhave (eds.), Chapman & Hall, London (1991) 64.
- [5] Pacific Northwest Pollution Prevention Research Center, <http://pprc.pnl.gov/pprc/rpd/fedfund/dol/dol-oit/inorgan.html>. 10/07/98.
- [6] M. J. Muñoz-Aguado, M. Gregorkiervitz, J. Membrane Sci. **111** (1991) 64.
- [7] P. Uchytel, J. Membrane Sci. **97** (1994) 139-144.
- [8] W. L. Vasconcelos, R. T. DeHoff, L. L. Hench, J. Non-cryst. Sol. **121** (1990) 124-127.
- [9] J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", John Wiley, NY (1988).
- [10] R. F. Silva, "Utilização de TEOS para a Obtenção de Membranas Cerâmicas", Diss. Mestrado, UFMG, Belo Horizonte (1998).

(Rec. 12/01/01, Rev. 06/04/02, Ac. 19/04/02)