



## Confecção de membranas cerâmicas assimétricas em diferentes geometrias: avaliação da morfologia

M. C. Silva<sup>1\*</sup>, N. L. Freitas<sup>2</sup>, H. L. Lira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento – Universidade Federal de Campina Grande

\*Rua Aprígio Veloso, 882, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

(Recebido em 22/07/2015; revisado em 22/10/2015; aceito em 04/11/2015)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

A tecnologia de separação com membranas é uma área da ciência que cresce anualmente pela versatilidade em que esses materiais podem ser fabricados e pela diversidade de aplicações em que as mesmas podem ser direcionadas. Esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência da geometria do suporte (disco e tubular) nas características morfológicas de membranas cerâmicas assimétricas. O suporte das membranas foi confeccionado com alumina comercial e bentonita e a camada ativa foi obtida com argila. O suporte e a camada ativa foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, porosimetria por intrusão ao mercúrio e foram realizados ensaios de fluxo com água dessalinizada. Os resultados mostraram que a camada ativa da membrana obtida em tubos apresentou superfície mais homogênea, melhor cobertura, menor espessura, porém, atingiu menor fluxo permeado para água dessalinizada. As duas geometrias avaliadas classificaram as membranas confeccionadas para aplicações em processos de separação por microfiltração.

**Palavras-chave:** Membranas assimétricas; suporte; camada ativa; disco; tubo.

### Abstract:

Membrane separation technology is an area of science that grows annually due to the versatility of the materials that can be used to manufacture the membranes and the diversity of applications in which the membranes may be directed. The aim of this work is to evaluate the influence of geometry of the support (disk and tubular) on morphological characteristics of asymmetric ceramic membranes. The support of the membranes was made with commercial alumina and bentonite and the active layer was obtained with clay. The support and the active layer were characterized by scanning electron microscopy, mercury intrusion porosimetry and water flow measurements. The results showed that the active layer of the prepared tubular membrane presented more homogeneous surface, best coverage, lower thickness, however, reached less permeated flow for desalinated water. The two geometries evaluated classified the membranes made for applications in separation processes by microfiltration.

**Keywords:** Asymmetric membrane; support; active layer; disk; tube.

### 1. Introdução

Membranas são estruturas delgadas que permitem a separação de fases de uma substância através do transporte de determinadas espécies químicas [1], podendo ser definidas simplesmente como uma barreira seletiva entre duas fases [2]. São meios filtrantes que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares [3].

O conceito de membranas assimétricas inclui uma fina camada relativamente espessa suportada por um suporte poroso. Nesta configuração o suporte poroso é utilizado para fornecer uma força mecânica adicional ao conjunto (suporte-camada) e tem pouco efeito sobre o fenômeno de separação ou transporte de massa através da membrana [4] e cada

camada subsequente após o suporte tem poros menores e uma espessura de 100-1000 vezes o diâmetro do poro. Quanto maior a seletividade da membrana, mais camadas no suporte são necessárias [5].

As membranas desempenham um papel importante para a tecnologia de separação porque são processos rentáveis quando otimizado, não requerem o uso de quaisquer produtos químicos, operam à temperatura ambiente, são relativamente simples, fácil de utilizar podendo ser aplicadas na separação de ambas as misturas de líquidos e gases [2].

No que se refere à geometria, as membranas podem ser fabricadas em diferentes geometrias: discos planos, tubos, fibras ocas ou multi-canal de elementos de membranas cerâmicas, folhas, espirais ou de hélice [6].

Segundo Rocha et al. [7] a partir de 1974 as características das membranas tubulares foram sendo exploradas por elas apresentarem vantagens sobre as

\*Email: mirelecsilva@hotmail.com (M. C. Silva)

membranas planas para certas aplicações analíticas. As vantagens dessa geometria são alta seletividade, resistentes a entupimentos, são tipicamente utilizadas quando o fluxo de alimentação contém grandes quantidades de sólidos em suspensão ou componentes fibrosos, apresentam elevada resistência à pressão e têm sido bastante desenvolvidas para superar problemas como vedação, mas têm baixa relação superfície / volume variando de 30 a 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> [8].

O uso de discos é limitado a aplicações médicas e de laboratório [9] e normalmente são montadas como um módulo plano. Essa geometria de membrana formam uma configuração do tipo “*plate and frame*”, isto é, são dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos. Apresentam uma densidade de empacotamento (área superficial de membrana por volume de módulo, A/V) baixa que pode variar entre 100 a 400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

A forma do elemento de separação induz uma relação superfície/volume específica para o reator, o que muitas vezes precisa ser maximizado para aplicações industriais [6]. Segundo Florido et al. [10], a geometria da membrana bem como a sua forma é fundamental na eficiência do processo. A configuração ótima para um elemento de membrana deve possuir características como: alta área de membrana por volume dos módulos, alto grau de turbulência para promover transferência de massa, baixo custo por unidade de área da membrana, projeto com facilidade de limpeza e instalação em módulos.

Quanto as aplicações, as membranas se enquadram nos diversos setores industriais, de alimentos e na medicina. Dentre algumas aplicações recentemente reportadas na literatura tem-se: tratamento de efluente da indústria têxtil [11], separação óleo-água [12], separação de íons e metais pesados [12] e separação de proteínas [14].

Dessa forma esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência da geometria dos suportes (discos e tubos) nas características morfológicas e no fluxo permeado de membranas cerâmicas assimétricas.

## 2. Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas na confecção dos suportes foram: alumina comercial (Treibacher), bentonita proveniente da cidade de Boa Vista-PB, amido de milho e água. Para os suportes obtidos na geometria tubular foi utilizado, além das matérias-primas citadas, a oleína, utilizada como lubrificante para auxiliar a etapa de extrusão. A camada ativa da membrana foi obtida com uma argila plástica caulínica cedida pela empresa ARMIL, poli-acrilato de amônio (DREW) usado como defloculante, álcool-polivinílico (PVA) utilizado como ligante, antiespumante à base de silicone e água destilada.

Para obtenção da massa cerâmica para confecção dos suportes foram misturados a seco 90% da alumina comercial com 10% da bentonita para um total de 500 g da massa. Após homogeneização das matérias-primas foi adicionado 10% de água destilada com 2% de amido de milho, para fornecer resistência mecânica aos suportes a verde.

A conformação dos suportes na geometria de discos planos foi feita por meio de prensagem uniaxial em uma prensa da marca RIBEIRO com capacidade para 15 ton. As peças foram conformadas com 3 ton em um molde de aço inoxidável com diâmetro interno de 4 cm.

A conformação dos suportes na geometria de tubos foi realizada por extrusão a vácuo utilizando uma matriz anelar. A etapa de secagem e de sinterização seguiu a metodologia utilizada para os suportes na geometria de discos.

Após conformação, os suportes permaneceram por 7 dias a temperatura ambiente em uma câmara úmida a fim de se obter uma secagem lenta. Uma segunda etapa de secagem foi realizada em estufa a 60°C/24h. Os suportes foram levados à etapa de sinterização em um forno elétrico Linn da Elektro Therm, obedecendo aos seguintes patamares: entre a faixa de temperatura de 25 a 700°C, a taxa de aquecimento foi de 2°C/min, com permanência de 1h após atingir 700°C, uma segunda etapa ocorreu entre 700 e 1200°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min com permanência de 1 h ao atingir 1200°C.

Uma dispersão foi preparada na proporção (80-20)% de (água-massa). Inicialmente foi feita a mistura da argila com água destilada em um becker com a concentração de 0,0028 g/mL de defloculante. Este teor de defloculante foi determinado pelo ensaio de viscosidade mínima em um viscosímetro Brookfield. Em uma placa com agitação foi feita a diluição de 1 g do ligante com 10 mL de água em um becker com auxílio de uma barra magnética. O ligante dissolvido foi adicionado à dispersão que foi levada para um agitador Hamilton beach modelo 930, a uma velocidade de 17000 rpm por 30 min para obter dispersão das partículas. Após 30 min sob agitação foi adicionado 1 gota de antiespumante para eliminar a espuma formada.

Para obtenção da camada ativa foi feita a deposição da dispersão no suporte. Para o disco, a deposição foi realizada por meio da imersão do suporte vedado em uma de suas faces, dentro de um becker contendo a dispersão, durante 10 s. Para o tubo, a dispersão foi depositada na região interna, com a vedação do tubo em uma de suas extremidades, posto na posição vertical, também durante 10 s.

As membranas foram posteriormente levadas à etapa de secagem e de sinterização seguindo a mesma metodologia descrita para os suportes.

Os suportes confeccionados e as membranas obtidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550. Os ensaios de porosimetria de mercúrio foram realizados no porosímetro de mercúrio modelo Autopore IV, da marca Micromeritics. As análises de fluxo foram realizadas em escala laboratorial, a temperatura ambiente, 25°C, utilizando uma pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup> e fluxo com escoamento convencional para as amostras em geometria de discos, e com escoamento tangencial para as amostras em geometria de tubos, utilizando água dessalinizada. No sistema para coletar o fluxo permeado foi utilizado um reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros, uma bomba centrífuga, marca Procon, série 5,1725 rpm, pressão máxima de 250 psi (17 bar), com vazão ajustada em 300 L/h, um

reator e dois manômetros, com escalas de 0 a 14 Bar, para medir a pressão do fluxo de água no sistema. O tempo de coleta do fluxo foi feito em medidas a cada 5 min. O tempo total de coleta foi de acordo em que a medida do fluxo mantivesse praticamente constante, demonstrando que, a partir deste momento, o fluxo permaneceu praticamente estabilizado.

### 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados referentes à microscopia eletrônica de varredura dos suportes cerâmicos confeccionados na geometria de discos.

Com base nas micrografias, verifica-se na Figura 1(a) que a superfície do suporte está ausente de defeitos visíveis ao microscópio como trincas e fissuras. É possível verificar a presença de poros para as áreas analisadas. É notável a presença de partículas apresentando esfericidade, característica das partículas de alumina presente na composição da massa utilizada, com dimensões inferiores a 5  $\mu\text{m}$  e alguns aglomerados que chegaram a atingir dimensões de 10  $\mu\text{m}$ . No que se refere à distribuição de dimensão e geometria das partículas, percebe-se uma certa irregularidade, Figura 1(a), todavia essa questão será suavizada com a deposição da camada ativa. A aplicação de uma ou mais camadas na produção da membrana diminui o tamanho médio dos poros do suporte e da rugosidade de sua superfície.

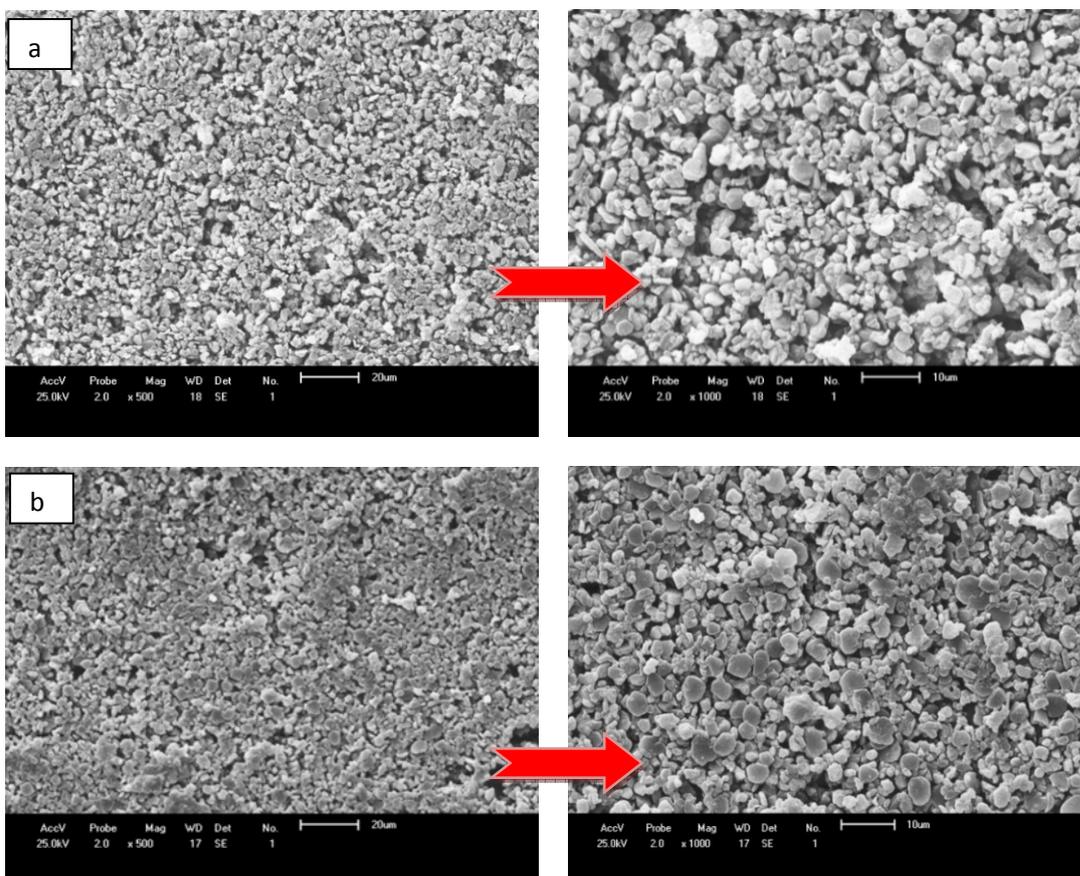


Figura 1. Micrografias dos suportes cerâmicos para as áreas de (a) superfície e de (b) espessura

A Figura 2 apresenta as micrografias referentes ao suporte na geometria de tubos. De acordo com a Figura 2 percebe-se que o suporte para geometria tubular foi obtido com sucesso, as micrografias mostram a ausência de defeitos como trincas e/ou fissuras, com partículas de dimensões inferiores a 5  $\mu\text{m}$ , com um teor elevado de partículas com geometria quase esférica, distribuídas de forma homogênea ao longo das imagens e a presença de poucos aglomerados.

O processo de extrusão utilizado na conformação dos suportes tubulares facilita o alinhamento das partículas minimizando defeitos, deixando a superfície menos rugosa

melhorando a adesão interfacial entre a superfície do suporte e a camada ativa quando comparado a superfície do disco obtido por prensagem. A superfície em disco mais rugosa e com orientação mais aleatória das partículas permite uma maior deposição das partículas gerando uma maior espessura.

A Figura 3 ilustra o resultado de porosimetria por intrusão ao mercúrio dos suportes confeccionados na geometria de disco plano e de tubos. De acordo com as curvas obtidas, o suporte confeccionado na geometria de disco plano atingiu diâmetro médio de poros de 0,99  $\mu\text{m}$  com porosidade de 39,25% e o suporte confeccionado na geometria de tubos

alcançou diâmetro médio de poros de 0,87  $\mu\text{m}$  com porosidade de 45%. Esses valores mostram que mantendo a massa cerâmica utilizada como matéria-prima, mas alterando a geometria dos suportes, nesse caso, para disco plano e tubo, a distribuição para os valores de diâmetro médio dos poros não é variada de forma significativa. Os valores apresentados

para o diâmetro médio dos poros servem como base para obtenção da camada subsequente a ser depositada sobre o suporte, a fim de que seja formada uma estrutura com gradiente adequada para o diâmetro de poros, que nesse caso, deve ser maior para o suporte quando comparado ao da camada ativa da membrana.

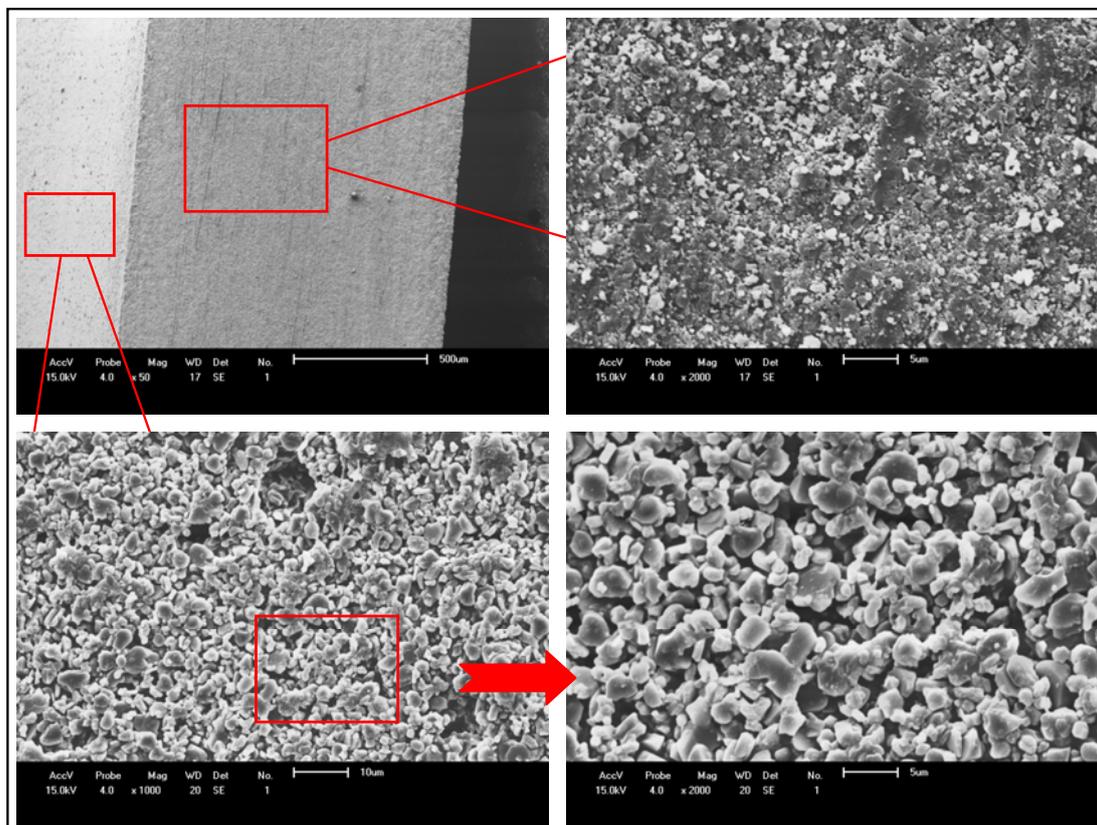


Figura 2. Micrografias das seções interna e transversal, para diferentes aumentos, do suporte na geometria de tubo

A Figura 4 ilustra as curvas do fluxo permeado pelos suportes nas duas geometrias avaliadas no presente trabalho. O comportamento do fluxo permeado durante o ensaio para os suportes confeccionados na geometria de disco e de tubo foram semelhantes. Ambos apresentaram-se elevados no início do ensaio, 4000  $\text{L/h.m}^2$  para o suporte na geometria de disco e 1700  $\text{L/h.m}^2$  para o suporte na geometria de tubo, decrescendo ao longo do ensaio.

A queda no fluxo permeado deve-se ao tempo de hidratação das membranas com as moléculas de água utilizada no ensaio. Essa atração gera a formação de uma camada de água na superfície do suporte que aumenta a resistência ao fluxo.

Para a curva referente à análise do disco, verifica-se que após 10 min de ensaio a mesma exibiu uma queda brusca até os 50 min, estabilizando em torno de 205,0  $\text{L/h.m}^2$ . A curva que representa o ensaio para o suporte em tubo estabilizou-se no valor de 198,4  $\text{L/h.m}^2$ . Com base nos resultados apresentados, percebe-se que a diferença morfológica

ilustrada para os suportes não afetou de forma significativa o fluxo permeado pelos suportes.

A Figura 5 apresenta as micrografias obtidas em diferentes seções da membrana assimétrica obtida sobre suporte na geometria de disco. As imagens apresentadas na Figura 5(a) deixam evidentes as diferenças morfológicas formadas por ambas as camadas: suporte e camada ativa. De acordo com as micrografias referentes às interfaces, percebe-se que a deposição da camada ativa foi formada com sucesso, com espessura de 104  $\mu\text{m}$ , apresentando-se de forma regular e ausente de defeitos. Na região indicada pelo ponto 2 verifica-se grãos maiores, com porosidade intergranular característico do suporte de alumina, e uma segunda região indicada pelo ponto 1, onde se observa a camada depositada com grãos menores, distribuídos de forma homogênea. Observa-se que a superfície da camada depositada, Figura 5(b) está ausente de defeitos visíveis ao microscópio, distribuída de forma homogênea, com a presença de poros e não aparece superfície do suporte descoberta.

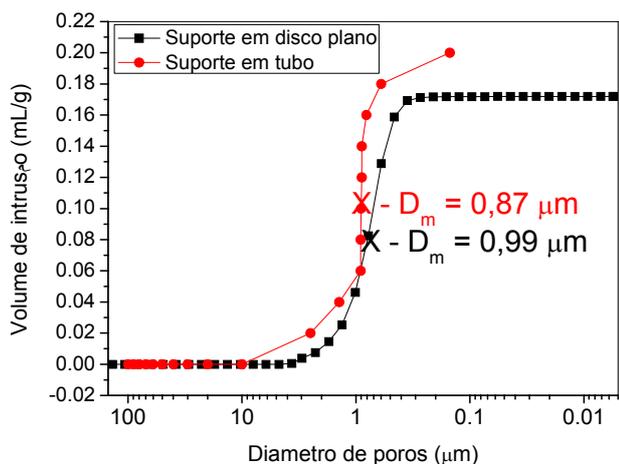


Figura 3. Variação do diâmetro dos poros dos suportes confeccionados na geometria de disco plano e tubo

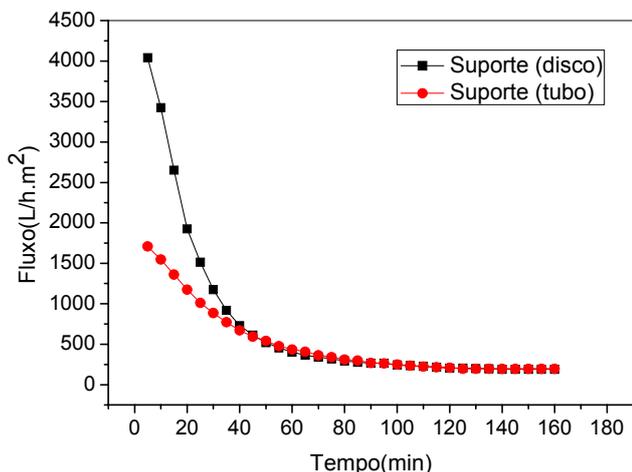
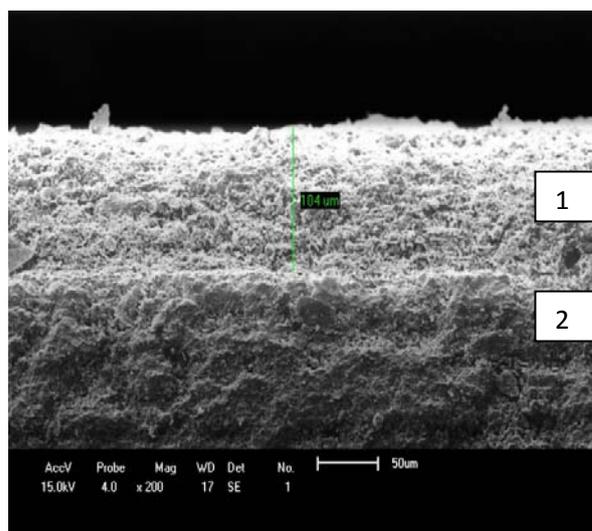


Figura 4. Fluxo permeado pelos suportes em função do tempo utilizando água dessalinizada para a geometria de discos e tubos

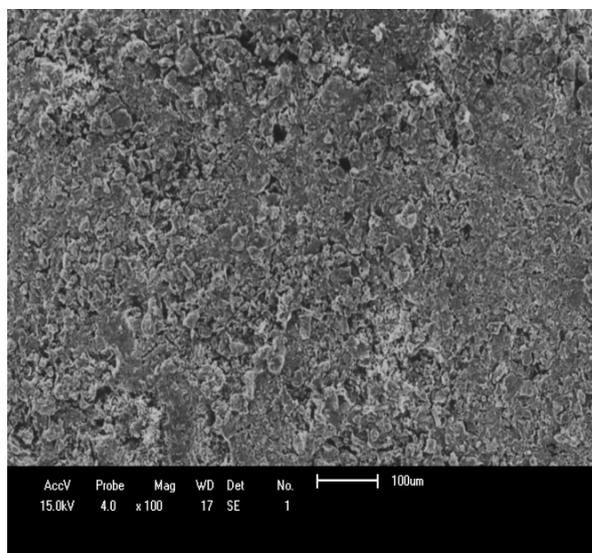
A Figura 7 exhibe o resultado para distribuição de diâmetros dos poros e porosidade da camada ativa da membrana. Os valores encontrados para o diâmetro médio de poro e porosidade foram de 0,2 mm e 35%, respectivamente. A camada ativa apresentou a maioria dos poros na faixa de 0,4 a 0,05 mm, sendo classificada dessa forma para aplicação em processos de microfiltração. Esse resultado mostra que o gradiente apresentado para a camada referente ao suporte e a camada ativa seguem uma morfologia adequada para a elaboração da membrana assimétrica, isto é, o diâmetro médio de poro da camada ativa é menor do que o diâmetro médio de poro do suporte.

A Figura 6 apresenta as micrografias da membrana assimétrica confeccionada na geometria de tubo. De acordo com a Figura 6 verifica-se a formação da camada ativa deposita com sucesso sobre o suporte tubular atingindo a

espessura de 173 mm. O aumento das micrografias permite observar as diferentes morfologias geradas por cada camada. O suporte é constituído por partículas com dimensões inferiores a 5 mm, bem definidas e distribuídas de forma homogênea ao longo da imagem. A camada ativa é formada por um grande número de aglomerados de partículas, de dimensões variadas, com aspecto de flocos porosos e geometria de placas finas

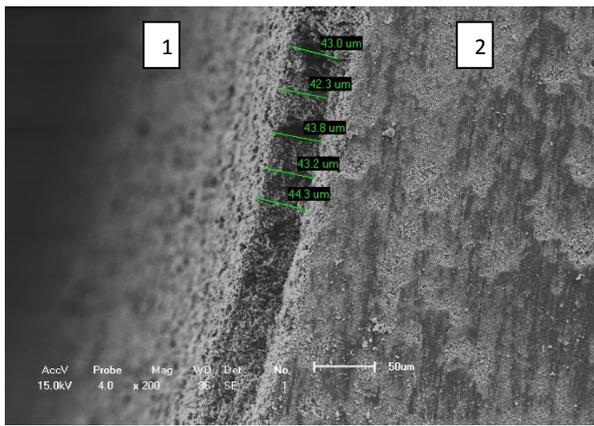


(a)

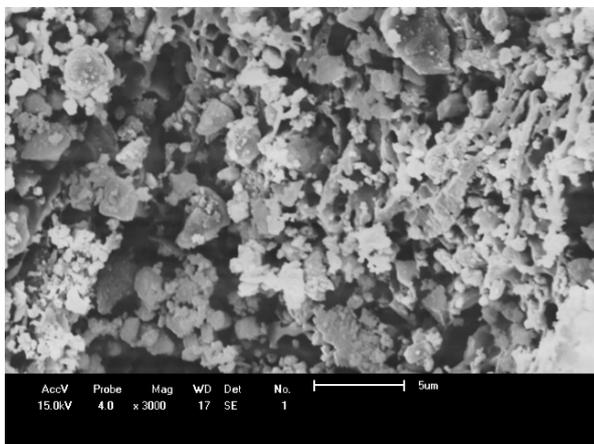


(b)

Figura 5. Micrografias da membrana assimétrica obtida na geometria de discos para a seção transversal (a) e superficial (b)



(a)



(b)

Figura 6. Micrografias referentes a membrana confeccionada na geometria tubular

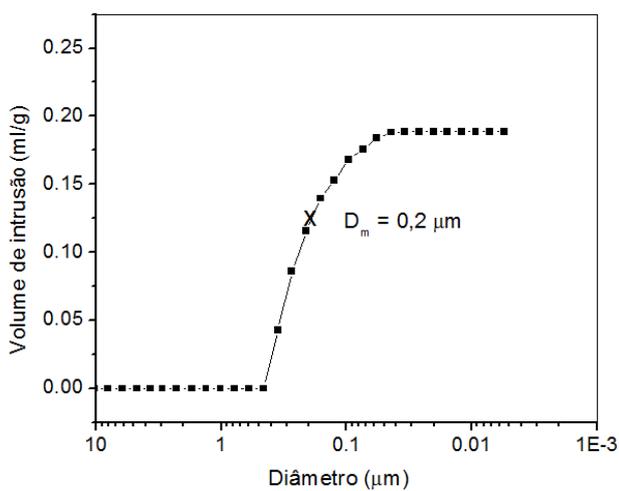


Figura 7. Variação do diâmetro dos poros da camada ativa da membrana

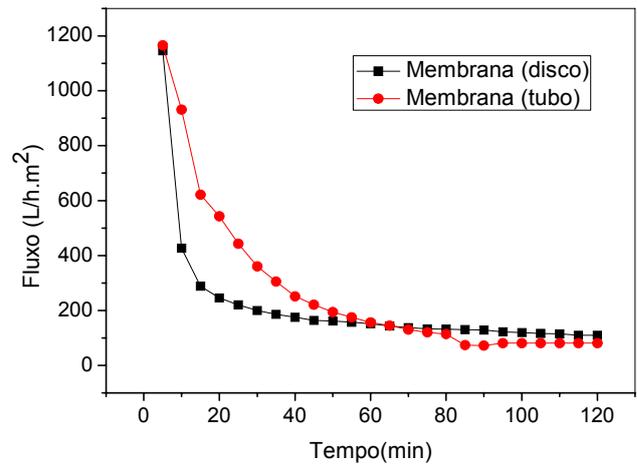


Figura 8. Fluxo permeado com água dessalinizada para as membranas assimétricas na geometria de discos e tubos

A Figura 8 apresenta as curvas referentes ao fluxo permeado pelas membranas em disco e tubos, utilizando água dessalinizada. O comportamento das curvas referentes ao fluxo permeado utilizando água dessalinizada foi o mesmo independente da geometria da membrana confeccionada. No início do ensaio o fluxo apresentou elevado, ilustrando uma queda brusca até os 20 min de análise, estabilizando-se após 100 min atingindo o valor estável de 109,45 e 80,65 L/h.m<sup>2</sup> para a membrana confeccionada na geometria de disco e tubo, respectivamente. O menor valor atingido pelo fluxo para a membrana quando comparado ao suporte, é decorrente da maior espessura apresentada pela mesma.

#### 4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que as diferentes geometrias utilizadas neste trabalho, para confecção de suportes na elaboração de membranas cerâmicas assimétricas não alterou de forma significativa a morfologia e o fluxo permeado das membranas. As membranas elaboradas tanto na geometria de discos, quanto na geometria de tubos, foram classificadas, segundo o diâmetro médio de poros, para aplicações em processos de separação por microfiltração.

#### Referências

- [1] Lima, R. C. O., Lira, H. L., Neves, G. A., Silva, M. C., Silva, C. D. Aproveitamento do resíduo de serragem de granito para fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 6 (3), 163-169, 2011.
- [2] Zawrah, M. F., Khattab, R. M., Girgis, L.G., Shreefy, E. E. E., Sawan, S. E. Effect of CTAB as a foaming agent on the properties of alumina ceramic membranes. Ceramic International, 40 (4), 5299-5305, 2014.
- [3] Medeiros, K. M., Morais, D. D. S., Kojuch, L. R., Araújo, E. M., Lira, H. L. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de

- poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 8 (1), 36-43, 2013.
- [4] Kovalevsky, A. V., Yaremchenko, A. A., Kolotygin, V. A., Snijkers, F. M. M., Kharton, V. V., Buekenhoudt, A., Luyten, J. J. Oxygen permeability and stability of asymmetric multilayer  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  cerami. membranes. *Solid State Ionics*, 192 (1), 677-681, 2011.
- [5] Bonekamp, B. C. Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating. P. 141-225. In: Burggraaf, A. J., Cot, L., *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Elsevier, 1996.
- [6] Julbe, A., Farrusseng, D., Guizard, C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors - overview and new ideas. *Journal of Membrane Science*, 181 (1), 3-20, 2001.
- [7] Rocha, E. C., Valente, A. L. P., Augusto, F. Extração e pré-concentração de compostos orgânicos voláteis por permeação em membrana para análise cromatográfica. *Química Nova*, 23 (1), 94-97, 2000.
- [8] Zhou, Y., Zhao, H., Bai, H., Zhang, L., Tang, H. Papermaking effluent treatment: a new cellulose nanocrystalline/polysulfone composite membrane procedia *environmental Science*, 16 (1), 145-151, 2012.
- [9] Rangel, M. C. Membranas inorgânicas e reatores catalíticos. *Química nova*, 20 (5), 486-492, 1997.
- [10] Florido, P., Sabóia, A. E., Suhett, R., Torres, A. P., Machado, M., Hudson, F. C. Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes. *Efluentes hídricos: resultados em P&D*, 2 (1), 1-2, 2004.
- [11] Silva, M. C., Lira, H. L., Lima, R. C. O., Freitas, N. L. Effect of Sintering Temperature on Membranes Manufactured with Clays for Textile Effluent Treatment. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, Article ID 371697, 2015.
- [12] Rajasekhar, T., Trinadh, M., Babu, P.V., Sainath, A.V. S., Reddy, A. V. R. Oil-water emulsion separation using ultrafiltration membranes based on novel blends of poly(vinylidene fluoride) and amphiphilic tri-block copolymer containing carboxylic acid functional group. *Journal of Membrane Science*, 481 (1), 82-93, 2015.
- [13] Kanagaraj, A., Nagendran, A., Rana, D., Matsuura, T., Neelakandan, D., Karthikkumar, T., Mutumeenal, A. Influence of N-phthaloyl chitosan on poly (ether imide) ultrafiltration membranes and its application in biomolecules and toxic heavy metal ion separation and their antifouling properties. *Applied Surface Science*, 329 (28), 165-173, 2015.
- [14] Xingyi, L. I., Nan, K., Shi, S., Chen, H. Influence of N-phthaloyl chitosan on poly (ether imide) ultrafiltration membranes and its application in biomolecules and toxic heavy metal ion separation and their antifouling properties. *Jornal Internacional de macromoléculas biológicas*, 50 (1), 43-49, 2012.
- [15] Burggraaf, A. J., Cof, L. General overview, trends and prospects. *Membrane Science and Technonology*, 4 (1), 1-20, 1996.