

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Obtenção de Membranas Microporosas de Nanocompósitos de Poliamida66/Argila por Solução para Separação Água-Óleo

AUTORES:

Keila Machado de Medeiros^{1*}; Luana Rodrigues Kojuch¹; Aline Cadígena Lima Patrício²; Edcleide Maria Araújo¹; Hélio de Lucena Lira¹

INSTITUIÇÃO:

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMat, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó. Caixa Postal 10034, CEP 58.109-970, Campina Grande/PB, *keilamm@ig.com.br

²Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Av. Juvêncio Arruda, s/nº, Bodocongó, Departamento de Química – DQ, Campina Grande/PB

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

OBTENÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA66 / ARGILA POR SOLUÇÃO PARA SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO

Abstract

Membranes can be inorganic or polymer film that acts as a semipermeable barrier to filtration in a molecular scale, separating two phases. In this work, microporous membranes were obtained from hybrid organic / inorganic polyamide66 and clay mineral consisting of silicate layers in from the inside of Paraíba, treated with a quaternary ammonium salt in order to make it organophilic. The membranes in the form of thin films were prepared by immersion-precipitation technique from the nanocomposites obtained by solution, with a time of pre-determined reaction of 3h, with characteristics suitable for use in microfiltration for separation of the oil present in water emulsified. The purpose of this process is to recover the emulsified oil, directing water to the reinjection well or for disposal, taking into account the standards and requirements set by environmental legislation. Samples of natural and organophilic clay were characterized by X-ray fluorescence (FRX), in the spectroscopy with Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Meanwhile, the membranes were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), and XRD. The results of XRD, FRX and FTIR confirmed the presence of quaternary ammonium salt in the structure of clay, after going through the same process organofilização. Through analysis by DSC, which was seen almost no change of temperature of fusion of the membranes on polyamide66 pure. Through difratogramas X-ray, it was possible to perceive that the membranes remained with exfoliate structure, showing the pore size distribution and appropriate, indicating the viability of the same for water-oil separation.

Keywords: membranes, nanocomposites, polyamide66, immersion-precipitation, bentonite clay.

Introdução

O petróleo é um poluente orgânico composto por uma mistura de várias substâncias com diferentes taxas de biodegradabilidade. Muitos compostos orgânicos não são biodegradáveis ou sua taxa de biodegradação é muito lenta. O petróleo e seus derivados podem acidentalmente atingir corpos de água nas fases de extração, transporte, aproveitamento industrial e consumo (BRAGA et al., 2005).

Os processos de separação por membranas têm uma enorme potencialidade, em particular, para contribuir para a solução de alguns dos problemas mundiais mais cruciais, tais como problemas energéticos e no tratamento de efluentes industriais. Por isso, existe um crescente interesse nas pesquisas que envolvem a síntese de membranas (ANADÃO, 2006).

As membranas tipicamente utilizadas na separação de água e óleo são de dois tipos: ultrafiltração ou microfiltração. Em ambos os casos, a membrana age como uma barreira para o óleo emulsionado (tipo de suspensão coloidal de dois ou mais líquidos em que um deles está disperso no outro em forma de gotículas microscópicas) e solubilizado. Em termos simplificados, óleo emulsionado é rejeitado com base no tamanho das gotas (MAIA, 2006). A inversão de fases é o método mais utilizado na obtenção de membranas poliméricas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica (MAIA, 2008).

A poliamida66 é um exemplo de polímero sintético, sendo considerado um importante termoplástico de engenharia. As poliamidas são materiais de alta resistência à tração, resistência à abrasão, excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade (ESPESO et al., 2006). As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado boas propriedades a baixos níveis de carga quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais. A dispersão uniforme da nanocarga de argila na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, representando uma característica peculiar do nanocompósito polimérico (KAEMPFER et al., 2002).

Neste trabalho, foram obtidas membranas microporosas de híbridos orgânico/inorgânico de poliamida66 e argilomineral constituído de silicatos em camadas proveniente do interior da Paraíba, tratada com um sal quaternário de amônio com o intuito de torná-la organofílica. As membranas na forma de filmes finos foram preparadas por meio da técnica de imersão-precipitação a partir dos nanocompósitos obtidos por solução, com um tempo de reação pré-determinado de 3h, com características adequadas para uso em microfiltração na separação do óleo presente na água emulsionada. O intuito deste processo é recuperar parte do óleo emulsionado, direcionando a água para reinjeção do poço ou para o descarte, levando em consideração os padrões e exigências definidas pela legislação ambiental. As amostras de argila natural e organofílica foram caracterizadas por fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX). Enquanto que, as membranas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e DRX.

Metodologia

Preparação das Argilas Organofílicas

A argila bentonítica sódica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio Cetremide® e de acordo com a capacidade de troca de cátions (CTC) da argila. O tipo de sal utilizado exige um procedimento diferenciado. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem expandir em meio orgânico. Neste caso, são denominadas de argilas organofílicas.

Preparação dos Nanocompósitos e das Membranas

Depois de realizada a modificação orgânica da argila, partiu-se para a preparação dos nanocompósitos pelo método de intercalação por solução, que se baseia na preparação de uma solução de polímero ou pré-polímero e outra de silicato. Utilizou-se como solvente o ácido fórmico. Para efeito de comparação, foi utilizada argila tratada (organofílica) e não-tratada. A produção das membranas foi realizada utilizando a técnica de inversão de fase através da precipitação por imersão, com um tempo de reação pré-determinado de 3h, conduzindo a barreiras seletivas microporosas planas.

Resultados e Discussão

Caracterização das argilas

Fluorescência de Raios-X (FRX)

Por meio da fluorescência de raios-x foi possível obter dados semiquantitativos da composição elementar da argila sem tratamento (AST) e tratada organicamente (ACT) com o sal quaternário de amônio. A Tabela 1 mostra a composição química em % em peso, em óxidos normalizados a 100%.

Pode-se comprovar a presença de elementos específicos da argila esmectítica, como sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Foi possível perceber também a presença de traços de minerais acessórios (SrO , ZnO), pois se trata de uma técnica semi-quantitativa, além de elementos característicos da argila do grupo da esmectita, representados, por óxidos de ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO), titânio (TiO_2), potássio (K_2O) (SANTOS, 1989).

A redução no teor de sódio (Na_2O), na bentonita após organofilização com o sal quaternário de amônio, confirma a incorporação do sal nas lamelas da argila, comprovando que ocorreu troca catiônica do elemento mencionado pelas cadeias carbônicas do sal Cetremide®. A presença do bromo para argila tratada com Cetremide pode indicar a não adsorção das cadeias do sal na superfície da argila, provavelmente por estar em excesso e/ou localizados em caudas de outras cadeias dos sais, devido ao aprisionamento destas entre as lamelas da argila (MAIA, 2008).

Tabela 1: Análise química por fluorescência de raios-x das argilas sem tratamento e tratada com o sal Cetremide®.

Componentes encontradas	Teores nas amostras de argilas (%)	
	AST	ACT(Cet)
SiO_2	62,41	65,20
Al_2O_3	19,61	16,59
Fe_2O_3	9,91	11,08
MgO	3,04	3,18
Na_2O	1,57	-
CaO	1,56	1,12
TiO_2	0,86	1,10
Br	-	0,70
K_2O	0,51	0,54
BaO	0,28	-
SO_3	0,14	0,27
MnO	0,05	0,05
V_2O_5	-	0,04
Rb_2O	-	0,03
Cr_2O_3	0,03	0,02
ZrO_2	-	0,01
SrO	0,01	0,01
ZnO	0,01	-
Y_2O_3	-	-
C	-	-

Fonte: Dados da pesquisa.

Difração de Raios-X (DRX)

Pela análise do difratograma de raios-X da amostra, argila bentonítica sódica sem tratamento (AST) e tratada organicamente (ACT) (Figura 1), pode-se verificar a eficiência do processo de organofilização através do aumento da distância interplanar basal (d_{001}) da argila tratada em relação à argila sem tratamento.

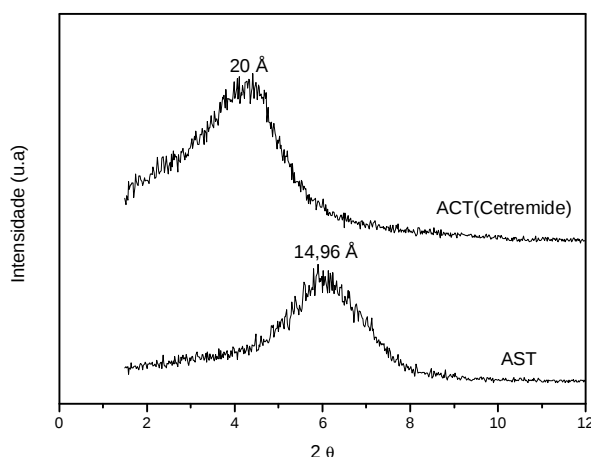


Figura 1: Difratograma da argila sem tratamento (AST) e tratada (ACT) com o sal Cetremide®. Fonte: Dados da pesquisa.

Para a argila sem tratamento, verificou-se o espaçamento interplanar basal (d_{001}) de 14,96 Å, já para a argila organofílica foi de aproximadamente 20Å. Este resultado indica uma intercalação dos íons de amônio do sal Cetremide® dentro das camadas de silicato, além da expansão do espaçamento interplanar basal e também o deslocamento do ângulo 2θ para ângulos menores, comprovando assim, a organofilização eficiente da bentonita Brasgel PA utilizada (BARBOSA, 2005; MAGARAPHAN et al. 2001).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2 apresenta o espectro na região do infravermelho da argila bentonítica sódica sem tratamento (AST) e tratada organicamente (ACT) com o sal quaternário de amônio Cetremide®.

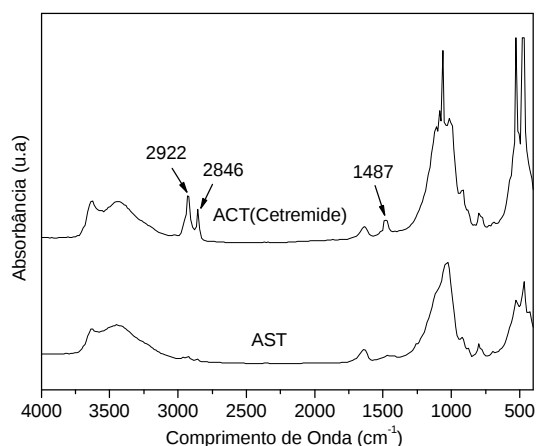


Figura 2: Espectros de FTIR da argila sem tratamento (AST) e tratada (ACT) com o sal Cetremide®. Fonte: Dados da pesquisa.

Para a argila AST, podem-se observar bandas características da argila. Para a argila ACT, pode-se observar uma nova banda característica do sal na faixa de aproximadamente 2922 cm^{-1} que corresponde à vibração de estiramento simétrico do grupo CH_2 ; em 2846 cm^{-1} , correspondente à vibração do estiramento simétrico do grupo CH_2 e, em 1487 cm^{-1} indica a vibração de flexão do grupo

CH₃. Por meio dessa análise fica evidenciada a presença da molécula do sal na argila bentonita modificada (BARBOSA, 2005).

Caracterização das membranas

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 3 está apresentado o termograma obtido por DSC das membranas com argila sem tratamento (AST) e tratada com Cetremide® (ACT). É possível observar que o comportamento térmico da matriz de poliamida66 (PA66) e das membranas com 1% de AST e ACT é semelhante. Nesse termograma, observa-se um comportamento semelhante no que diz respeito ao formato dos picos e suas posições. Aparentemente, não houve degradação da matriz PA66 com a adição da argila.

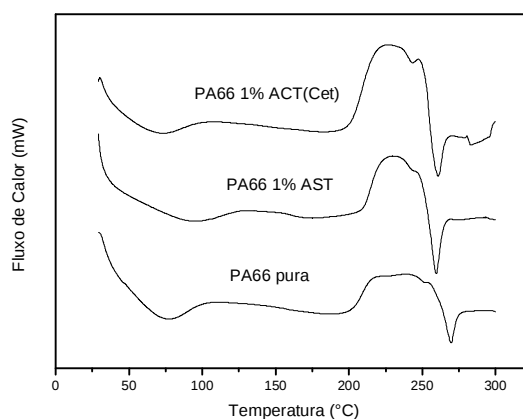


Figura 3: Termograma de DSC da poliamida66 (PA66) pura e das membranas com 1% de argila sem tratamento (PA66 1% AST) e 1% tratada (PA66 1% ACT). Fonte: Dados da pesquisa.

Difração de Raios-X

A Figura 4 apresenta o difratograma obtido por DRX das membranas de poliamida66 (PA66) puro e com 1% de argila sem tratamento (AST) e tratada com Cetremide® (ACT).

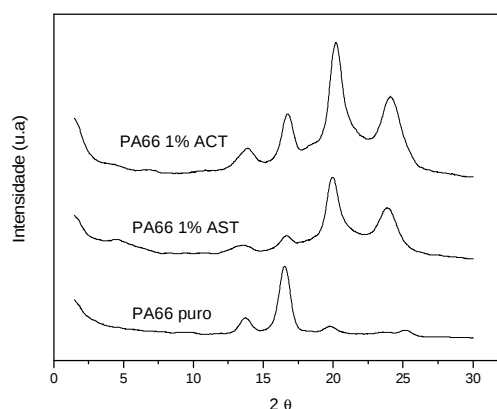


Figura 4: Difratograma das poliamidas66 (PA66) pura e com 1% de argila sem tratamento (PA66 1% AST) e 1% tratada (PA66 1% ACT) com o sal Cetremide®. Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 4, pode-se perceber a presença de dois picos, em 2θ de aproximadamente 20° e 24° , para a membrana com 1% de argila (tratada e não-tratada). Este fato pode estar relacionado à formação de uma fase cristalina da poliamida, denominada de fase α (alfa) (KOHAN, 1995). Nesta técnica, as membranas permaneceram com estrutura esfoliada, apresentando distribuição e tamanho de poros adequados.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos e na discussão proporcionada, têm-se as seguintes conclusões:

A análise química por fluorescência de raios-X comprovou a troca catiônica dos íons sódio pelos cátions orgânicos do sal quaternário de amônio utilizado, evidenciado pela presença do bromo e, conseqüentemente, pela diferenciação nos valores percentuais dos componentes detectados.

Por meio dos difratogramas das argilas (tratada e não-tratada) foi possível a verificação da modificação na estrutura da argila bentonita pelo processo de organofilização e aumento da distância interplanar basal.

Por meio do espectro na região do infravermelho das argilas (tratada e não-tratada) fica evidenciada a presença da molécula do sal Cetremide® na argila bentonita tratada.

Por DSC foi possível verificar que a adição de 1% de argila na matriz polimérica praticamente não alterou a sua temperatura de fusão e aparentemente não houve degradação da matriz poliamida66.

Por meio do difratograma de raios-X, foi possível perceber que as membranas permaneceram com estrutura esfoliada, apresentando distribuição e tamanho de poros adequados, indicando a viabilidade das mesmas para separação água-óleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Rhodia pelo fornecimento da poliamida66 (PA66), à Bentonit União Nordeste (BUN) pela argila, ao MCT/CNPq, MCT/CNPq/CTPetro e ao PRH-25/ANP pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

ANADÃO, P.; RABELLO, P. P.; DÍAZ, F. R. V.; WIEBECK, H.; HESPAÑOL I.; MIERZWA, J. C. **Síntese e Caracterização de Membranas de Microfiltração para Aplicações em Sistemas de Tratamento de Águas de Abastecimento e Efluentes Industriais**. XXX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Conrad Resort & Casino, Punta del Este – Uruguay, 2006.

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2005.

BRAGA, B.; HESPAÑOL I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; VERA, M. V.; PORTO, M. F. A.; NUCCI, M. L. R.; JULIANO, N. M. A.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**, 2ª edição, ed. Prentice Hall, São Paulo, 2005.

ESPESO, J.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J. Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. **Journal of Membrane Science**. EUA, v.280, n.77, p.659-665, 2006.

KAEMPFER, D, THOMANN, R, MULHAUPT, R. Melt compounding of syndiotatic polypropylene nanocompositos containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles. **Polymer**. v. 43, p. 2909- 2916, 2002.

KOHAN I. M. **Nylon Plastics Hanbook**. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.

MAGARAPHAN, R.; LILAYUTHALERT, W.; SIRIVAT, A.; SCHWANK, J. W.; Preparation, Structure, Properties and Thermal Behavior of Rigid-rod Polyimid/montmorillonite Nanocomposites. **Composites Science and technology**, v. 61, p. 1253-1264, 2001.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Separação de Óleo/Água**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2006.

MAIA, L. F. **Desenvolvimento de Nanocompositos de Nylon6 para Aplicação em Membranas para Separação Óleo/Água**. Monografia ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2008.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.