

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Membranas de Nanocompósitos de Poliamida66 Aplicadas na Separação Água-Óleo

AUTORES:

Keila M. de Medeiros^{1*}; Luana R. Kojuch¹; Dayanne D. de S. Morais¹; Diego de F. Lima²; Edcleide M. Araújo¹; Hélio de L. 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 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA66 APLICADAS NA 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 with 3% bentonite clay treated (organophilic) and untreated, they were obtained by solution. The membranes in the form of thin films were prepared by immersion-precipitation technique from the nanocomposites obtained by solution, with a time of reaction of 2h, 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. The membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and flow measurements, using the pressure of 1,0 bar. The test of separation water-oil was accomplished using a synthetic emulsion with 100 and 300 ppm of a commercial oil for motors automobiles. Analyzing the traverse section for MEV, it was possible to notice a smaller selective layer of PA66 with 3% of AST, providing a larger flow of having permeated with distilled water and water-oil. The water-oil separation tests in the concentration of 300 ppm they showed a significant reduction in oil concentration in the permeate, that these membranes presented potential for this application.

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

Introdução

Nos últimos anos, uma atenção considerável tem sido dada para a descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente. A poluição da água por óleo é especialmente nociva à vida aquática, porque diminui a penetração de luz e perturba o mecanismo de transferência de oxigênio. Consequentemente, a remoção de óleo dos efluentes é um aspecto importante no controle da poluição de várias indústrias (SRIJAROONRAT et al., 1999).

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 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 e solubilizado. Em termos simplificados, óleo emulsionado é rejeitado com base no tamanho das gotas (MAIA, 2006).

A técnica inversão de fase, através da precipitação por imersão é o processo mais importante para a manufatura de membranas. Uma solução polimérica é espalhada como um filme fino ou extrudada e, subsequentemente, imersa em um banho de não solvente. A precipitação ocorre porque o solvente é trocado por um não solvente na solução polimérica (ANADÃO, 2010).

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 3% de argila bentonítica tratada (organofílica) e não-tratada. 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 de 2h, 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 membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de fluxo, utilizando a pressão de 1,0 bar. O teste de separação água-óleo foi realizado usando um efluente sintético com 100 e 300 ppm de um óleo comercial para motores automotivos.

Metodologia

Materiais Utilizados

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a argila BRASGEL PA (sódica ativada), fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN). Para produção das argilas organofílicas foi realizado o sal Cetremide® (brometo de hexadeciltrimetil amônio), fabricado pela Vetec, São Paulo/SP. A matriz polimérica utilizada foi a Poliamida66, comercialmente conhecida como Technyl A216, fornecida em grânulos pela Rhodia/SP. Para a preparação das membranas, foi utilizado o ácido fórmico a 99%, como solvente, fabricado pela Vetec. A glicerina PA com 99% de pureza, fabricada pela Vetec, foi utilizada no processo de armazenamento das membranas.

Preparação da Argila Organofílica

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 2h, conduzindo a barreiras seletivas microporosas planas.

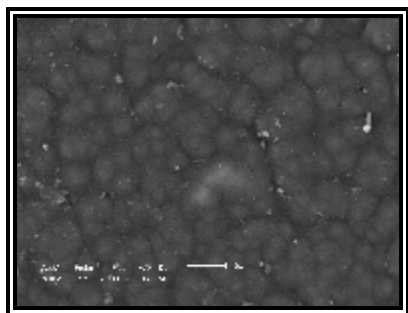
Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

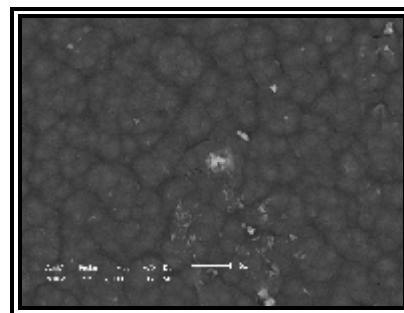
Fotomicrografias de MEV foram obtidas para as membranas de PA66 com 3% de argila com tratamento (ACT) e argila sem tratamento (AST), obtidas pelos métodos de intercalação por solução. Esta técnica foi utilizada a fim de se estudar as superfícies de topo e seção transversal delas.

Superfície de Topo

As Figuras 1 (a) e 1 (b) ilustram as fotomicrografias de topo das membranas de PA66 3% de argila ACT e AST.



(a)



(b)

Figura 1 – Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo das membranas de PA66 com 3% de argila (a) ACT e (b) AST.

As imagens foram obtidas com um aumento de 2000 vezes, para que se obtenha uma melhor visualização e diferenciação do composto orgânico (poliamida66) e inorgânico (argila) existente nas membranas produzidas a partir de nanocompósitos.

Pode-se verificar que as superfícies de topo das membranas obtidas de PA66 com 3% de argila ACT e AST foram semelhantes no que diz respeito à presença de uma estrutura densa e a ausência de poros. Verifica-se também que as membranas de PA66 com 3% de argila ACT e AST apresentaram nítidos pontos brancos, provavelmente referentes elementos característicos da argila, do sal Cetremide® utilizado decorrente do processo de organofilização da argila e/ou da matriz polimérica utilizada (KOJUCH, 2010).

Seção Transversal

As Figuras 2 (a) e 2 (b) apresentam as fotomicrografias com uma visualização geral da seção transversal com um aumento de 300 e 350 vezes das membranas de PA66 3% de argila ACT e AST, analisando uma camada superior denominada de pele filtrante e, logo abaixo a essa pele, a camada porosa, com poros distribuídos de maneira uniforme e de forma esférica.

Foi possível fazer uma ampliação nas regiões anteriormente descritas (pele filtrante e camada porosa) para uma melhor avaliação da morfologia da seção transversal de todas as membranas. Nas Figuras 2 (a) e 2 (b) mostram que a pele filtrante apresenta poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes, e que a camada porosa apresenta variações na sua microestrutura. Pode-se verificar que os poros das membranas de poliamida66 com 3% de argila AST e ACT, foi possível perceber poros interconectados com formato esférico e bem distribuídos ao longo da camada porosa mostrada na seção transversal.

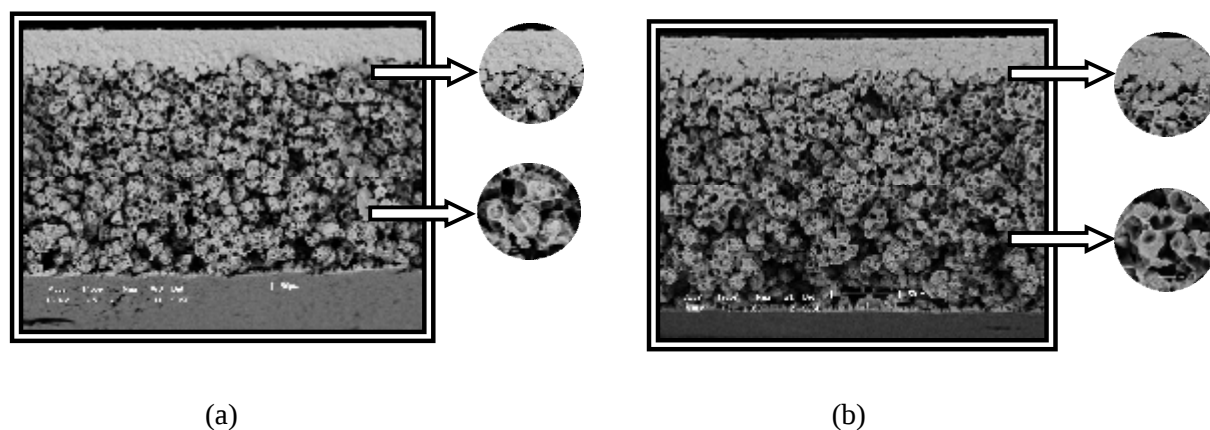


Figura 2 – Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo das membranas de PA66 com 3% de argila (a) ACT e (b) AST.

A Tabela 1 mostra as medidas de espessura obtidas da camada seletiva, da camada porosa e da camada seletiva + camada porosa das membranas de PA66 com 3% de argila AST e ACT.

Tabela 1 – Espessuras da camada seletiva, porosa e seletiva + camada porosa das membranas de PA66 com 3% de argila AST e ACT.

Membranas	Camada seletiva (μm)	Camada Porosa (μm)	Seletiva+Porosa (μm)
PA 66 3% ACT	25	179,17	204,17
PA 66 3% AST	20,83	162,5	183,33

Por meio dos valores apresentados na Tabela 1, foi possível observar que as membranas anisotrópicas integral apresentaram variação de espessura em decorrência da obtenção manual dos filmes poliméricos. Pôde-se verificar também que as membranas com 3% de argila AST, apresentaram uma camada seletiva menos densa, proporcionando um maior fluxo de permeado com água destilada e água-óleo.

Medidas de Fluxo

As Figuras 3 (a) e 3 (b) apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada e água-óleo para as membranas de PA66 com 3% de argila ACT e AST, obtidas pelos métodos de intercalação por solução, na pressão de 1,0 bar.

Analisando a medida de fluxo da Figura 3 (a), pode-se verificar que a membrana com 3% de argila AST apresentou um alto fluxo de permeado com água destilada, na pressão de 1,0 bar. Portanto, a mesma foi selecionada para ser testada no processo de separação de emulsão de óleo em água.

As medidas de fluxo quando da separação da emulsão de óleo em água (J) das membranas foram plotadas em referência ao fluxo de água destilada (J_0), ou seja, J/J_0 . A influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana selecionada pode ser observada na Figura 3 (b). O teste de separação água-óleo foi realizado usando um efluente sintético com 100 e 300 ppm de um óleo comercial para motores automotivos, na pressão de 1,0 bar.

De maneira geral, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utiliza emulsão de menor concentração (100 ppm). Isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento da concentração de óleo provoca um maior entupimento da membrana, com uma provável concentração de polarização próxima à superfície da membrana.

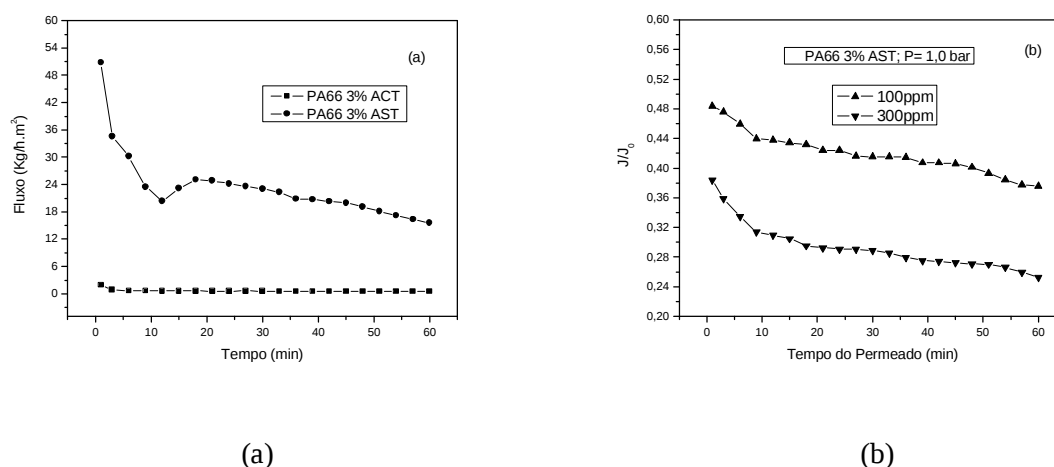


Figura 3 – (a) Curvas de fluxo de água para as membranas de PA66 com 3% de argila ACT e AST, na pressão de 1,0 bar e (b) Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 3% de argila AST, na pressão de 1,0 bar.

A Tabela 2 a seguir apresenta os valores de concentração de óleo no permeado (C_p) e o Rendimento (coeficiente de rejeição) usando emulsão sintética com concentrações (C_0) de 100 e 300 ppm para a membrana de PA66 com 3% de argila AST para a pressão de 1,0 bar.

Tabela 2 – Valores C_p , rendimento (%) usando emulsão sintética com concentrações (C_0) de 100 e 300 ppm, na pressão de 1,0 bar, para a membrana de PA66 com 3% de argila AST.

Membrana	C_0 (ppm)	C_p (ppm)	Rendimento (%)
PA66 3% AST	100	75	25,00
(P = 1,0 bar)	300	68	77,33

De forma geral, verificou-se que o maior valor de rendimento da membrana foi para a concentração de óleo na alimentação de 300 ppm, indicando uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que ela apresentou um resultado promissor para tratamento de efluentes oleosos.

Conclusões

Analisando a seção transversal por MEV, foi possível perceber uma menor camada seletiva da PA66 com 3% de AST, proporcionando um maior fluxo com água destilada e água-óleo em relação à PA66 com 3% de ACT. Os testes de separação água-óleo na concentração de 300 ppm mostraram uma

redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que a membrana de PA66 com 3% de AST apresentou potencial para aplicação na separação água-óleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento da argila, à Rhodia/SP pela doação da poliamida66, ao LabMat (Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG), ao MCT/CNPq, à CAPES/PROCAD-NF e ao PRH-25/ANP, pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.

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.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 1ª ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 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.

KOJUCH, L. R. **Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6.6**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2010.

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.

SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y. Unstable Secondary Oil/Water Emulsion Treatment Using Ultrafiltration: Fouling Control by Backflushing. **Journal of Membrane Science**. v. 159, p.11-20, 1999.