

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação Morfológica de Membranas de Nanocompósitos de Poliamida6 para Separação Água-Óleo

AUTORES:

Paula Simone Soares de Medeiros^{1*}; Elieber Barros Bezerra¹; Karine Castro Nóbrega¹; Keila Machado de Medeiros¹; 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, *paula-eng@hotmail.com

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.

AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA6 PARA SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO

Abstract

The mining industry and oil production generate thousands of cubic meters per day of produced water, which must be treated before disposal, according to regulations of the National Council on the Environment. Among the new technologies of conventional treatment of wastewater, the process of separation of water/oil through membranes has been extensively used to have enormous potential. Membranes act as a barrier and can be considered polymeric films or inorganic, which separates two phases and that totally or partially restricts the transport of one or more chemical species in phases. In this work, microporous membranes were produced by precipitation of the solution from the poliamida6 nanocomposites (PA6) with treated (ACT) and untreated (AST) clays. All membranes of pure PA6 and PA6 with 1% clay were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and through this, it was possible to observe an asymmetric morphology consisting of a skin filter and a porous layer, and obtained with 1% of AST showed up with a better distribution of pores, probably the best to apply the recovery process of the emulsified oil in the water/oil separation.

Keywords: membranes, nanocomposites, polyamide6, immersion-precipitation, bentonite clay.

Introdução

O petróleo e seus derivados podem acidentalmente atingir corpos de água nas fases de extração, transporte, aproveitamento industrial e consumo (BRAGA et al., 2005). Com isso, as indústrias de refinamento de petróleo têm enfrentado grandes problemas em relação aos tratamentos dos seus efluentes, antes da sua deposição no meio ambiente. Uma boa parcela desses efluentes é constituída de emulsões de óleo em água que, por sua vez, de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA N°20/Art.21, teores de óleos e graxas em efluentes não devem exceder 20 mg/L. A indústria de exploração e produção de petróleo gera milhares de metros cúbicos/dia de água de produção, a qual deve ser tratada antes de descarte, segundo normas do CONAMA. Dentre as novas tecnologias convencionais de tratamento desses efluentes, o processo de separação de óleo/água por meio de membranas tem sido extensivamente usado, por ter uma enorme potencialidade.

No início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação com membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABER et al, 2006).

Membranas podem ser consideradas películas poliméricas ou inorgânicas que funcionam como uma barreira semipermeável para uma filtração em escala molecular, separando duas fases e restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes na solução (HABERT et al, 1997). Na separação de água e óleo são utilizadas geralmente dois tipos de membranas: ultrafiltração ou microfiltração.

Os processos de separação com membranas têm sido utilizados de maneira crescente numa ampla variedade de indústria. Estes processos apresentam como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas

em um processamento, maior eficiência na separação, simplicidade de operação e alta qualidade do produto final (HABER et al, 2006).

A Poliamida6 (PA6) é um polímero termoplástico semicristalino que tem boa resistência química em relação aos meios orgânicos, baixa viscosidade no estado fundido e é muito atrativo para aplicações de engenharia (VOSEN, 2009). As poliamidas são materiais de alta resistência à tração e uma acentuada resistência à abrasão. Apresentam também excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, boa tenacidade e resistem quimicamente a um grande número de combustíveis químicos. Por causa de sua alta cristalinidade, eles apresentam ponto de fusão definidos, que são apreciavelmente elevados comparados aos outros termoplásticos (MAIA, 2008).

Neste trabalho, foram obtidas membranas microporosas planas de PA6 e de PA6 com 1% de argila bentonítica tratada (organofílica) e não-tratada. As membranas foram preparadas por meio da técnica de inversão de fase a partir de PA6 e de seus nanocompósitos obtidos pelo método de intercalação por fusão. As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Metodologia

Materiais Utilizados

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a argila BRASGEL PA, 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 Poliamida6, comercialmente conhecida como Technyl C216, fornecida em grânulos pela Rhodia/SP. Para a preparação das membranas, foi utilizado o ácido fórmico a 99%, como solvente, fabricado pela Vetec.

Preparação da Argila Organofílica

A argila bentonítica 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 fusão, em um Homogeneizador de alta rotação, onde se colocava o polímero e a argila e, por meio de dispersão este material foi misturado. Para a preparação da membrana, utilizou-se como solvente o ácido fórmico e a técnica de inversão de fase que conduz a barreiras seletivas planas. Para efeito de comparação, foi utilizada argila tratada (ACT - organofílica) e não tratada (AST).

Caracterização por MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal das membranas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa. Operando-se em 15 kv. As amostras foram recobertas com ouro

("sputtering" – Metalizador Shimadzu–IC-50, utilizando uma corrente de 4 mA por um período de 3 minutos).

Resultados e Discussão

Caracterização das membranas

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fotomicrografias de MEV foram obtidas para todas as membranas de PA6 pura e PA6 com 1% de argila ACT e AST, a fim de se estudar as superfícies de topo e seção transversal delas. Foi utilizado um microscópio com elétrons retroespalhados que consiste em analisar e comparar o tamanho e distribuição dos poros.

Superfície de Topo

As fotomicrografias de topo das membranas de PA6 pura e PA6 com 1% de argila ACT e AST estão apresentadas nas Figuras de 1 a 3.

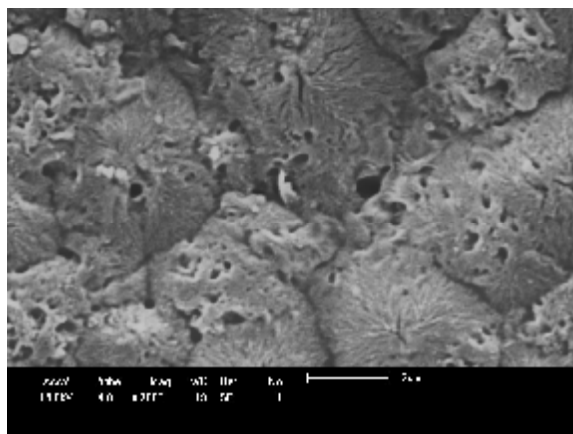


Figura 1: Fotomicrografia obtida por MEV da membrana de PA6 pura.

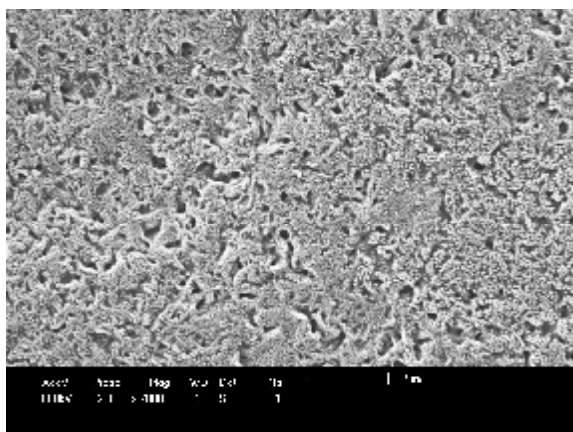


Figura 2: Fotomicrografia obtida por MEV da membrana de PA6 com 1% de argila ACT.

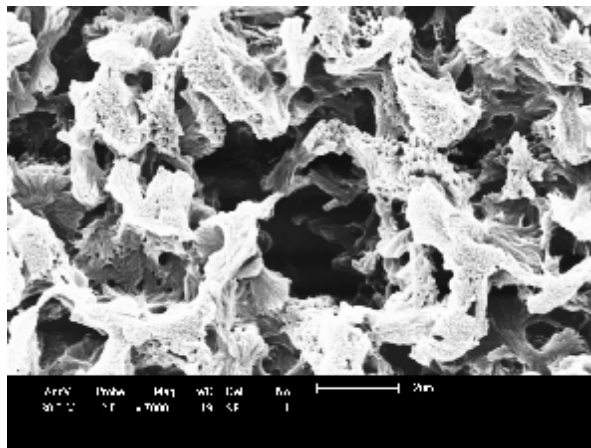


Figura 3: Fotomicrografia obtida por MEV da membrana de PA6 com 1% de argila AST.

As imagens foram obtidas com um aumento de 7000 vezes do seu tamanho real, para uma melhor visualização e diferenciação do composto orgânico (poliamida6) e inorgânico (argila) existente em todas as membranas produzidas a partir de nanocompósitos.

Pode-se verificar que as superfícies de topo das membranas obtidas de PA6 pura e PA6 com 1% de argila ACT foram semelhantes no que diz respeito à presença de uma estrutura densa com poros menores quando comparadas com a membrana de PA6 com 1% de argila AST. A membrana de PA6 com 1% de argila AST apresentou poros maiores, interconectados e bem distribuídos ao longo de toda sua camada superficial, proporcionando assim provavelmente um melhor resultado para esta ser aplicada na separação de água-óleo.

Seção Transversal

Nas Figuras de 4 a 6 são observadas as fotomicrografias das seções transversais das membranas de PA6 pura e PA6 com 1% de argila ACT e AST. Foram feitas ampliações que variaram de 300 a 5.000 vezes para verificar a espessura e uma melhor avaliação da morfologia da seção transversal de todas as membranas.

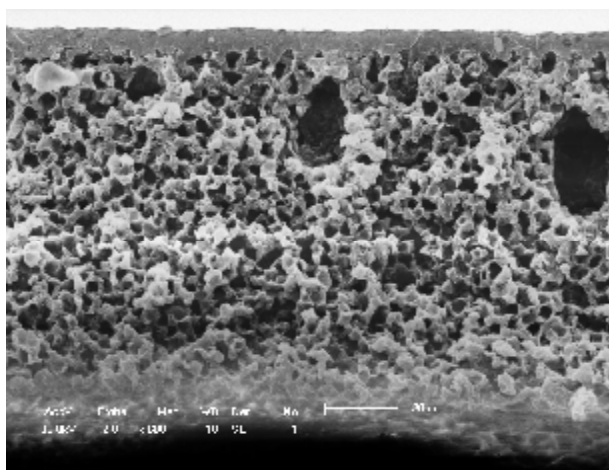


Figura 4: Fotomicrografia obtida por MEV da membrana de PA6 pura.

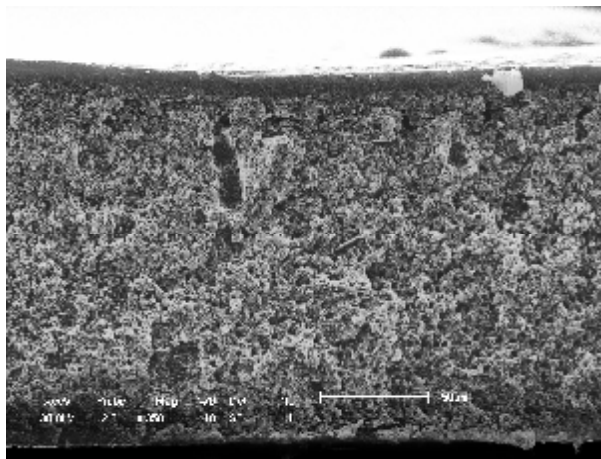


Figura 5: Fotomicrografia obtida por MEV da membrana de PA6 com 1% de argila ACT.

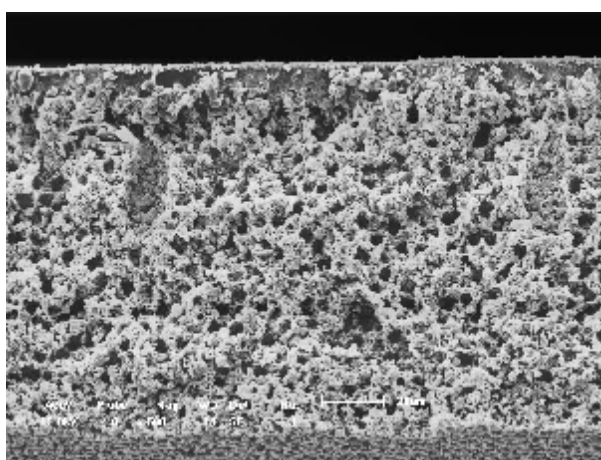


Figura 6: Fotomicrografia obtida por MEV da membrana de PA6 com 1% de argila AST.

Nas imagens transversais obtidas, constatou-se uma camada seletiva (pele filtrante) na parte superior e uma camada porosa na parte inferior em todas as membranas analisadas. Observou-se a formação de macroporos e uma variação no tamanho dos poros ao longo da espessura de todas as seções transversais. Este resultado também foi verificado por Medeiros (2010).

Pode-se verificar que os poros das membranas de PA6 pura e com 1% de argila AST apresentaram uma estrutura bem distribuída ao longo da camada porosa mostrada na seção transversal. Já a membrana de PA6 com 1% de argila ACT apresentou uma estrutura com poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes ao longo de toda sua camada porosa.

A análise da estrutura porosa verificado pela seção transversal é tão determinante em membranas quanto à superfície de topo, tendo em vista que ela é a responsável pela produtividade da membrana. Portanto, para uma membrana possuir um bom desempenho, é fundamental que a mesma possua boa permeabilidade e mínima resistência ao fluxo do permeado em pressões adequadas (CUNHA, 2011). Testes serão realizados para avaliar a permeabilidade das membranas produzidas na separação água-óleo.

Conclusões

Membranas foram produzidas a partir de nanocompósitos de P6/argila. Por meio das fotomicrografias obtidas por MEV, verificou-se que a membrana de PA6 com 1% de argila AST apresentou uma camada seletiva menos densa se comparada com as demais membranas. Além disso, verificaram-se poros bem distribuídos e interconectados ao longo de toda sua camada porosa, evidenciando assim, que esta membrana possivelmente apresenta uma estrutura mais adequada para ser aplicada na separação água-óleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento da argila, à Rhodia/SP pela doação da poliamida6, 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

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.

CUNHA, C. T. C. **Desenvolvimento de Membranas a partir de Blendas de PA6/PEAD/Compatibilizantes**. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande, 2011.

HABERT, Alberto C; BORGES, Cristiano P.; NÓBREGA, Ronaldo. **Processo de separação com membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 170p., Apostila março 1997.

HABERT, Alberto C.; BORGES, Cristiano P.; NOBREGA, Ronaldo. **Processo de separação com membranas**. Rio de Janeiro, E-Papers, 2006.

MAIA, L. F. **Desenvolvimento De Nanocompósitos De Nylon6 Para Aplicação Em Membranas para Separação Óleo/Água**. Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-25) da Universidade Federal de Campina Grande - UGCG, Campina Grande, 2008.

MEDEIROS, K. M. **Desenvolvimento de Membranas de Nanocompósitos de Poliamida66/Argila Bentonítica Obtidas por Solução para Separação Água-Óleo**. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia de Materiais) apresentado ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (PRH-25) para o Setor de Petróleo e Gás da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2010.

VOSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS/PA e Argila Organofílica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2009.