

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Membranas Poliméricas Microporosas obtidas de Nanocompósitos de Poliamida 6.6/Argila Bentonítica para Aplicação na Separação Água-Óleo

AUTORES:

Luana R. Kojuch^{1*}; Keila M. de Medeiros¹; Dayanne D. de S. Morais¹; Diego de F. Lima²; Edcleide M. Araújo¹; Hélio 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, *luanakojuch@yahoo.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 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 Poliméricas Microporosas obtidas de Nanocompósitos de Poliamida 6.6 / Argila Bentonítica para Aplicação na Separação Água-Óleo

Abstract

In this work, microporous membranes were obtained from nanocomposites of polyamide 6.6 with regional bentonite clay. The clay was organically modified using the Cetremide quaternary ammonium salt, to make it organophilic and to improve the interaction with the polymer matrix. The obtained nanocomposites from the polyamide 6.6 with without treatment (AST) and treated (ACT) clays with ammonium salts presented a exfoliated and partially exfoliated structure, as evidenced by XRD. In general, the membranes showed two layers, as detected by MEVs: a filter skin which has pores too small or nonexistent, and a porous layer, which varies porous in its microstructure.

Introdução

Bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral (Grin e Nuven, 1979). Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, pela adição de sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas (Barbosa, 2009).

A adição de cargas minerais em polímeros comerciais tem como finalidade a redução de custos e aumento na rigidez dos materiais. Desde o desenvolvimento de nanocompósitos formados por poliamidas e argila, pelo grupo Toyota, os nanocompósitos poliméricos com silicatos laminados têm recebido uma atenção considerável em diversos setores como laboratórios acadêmicos e industriais (Barbosa, 2005). Um método de preparação de nanocompósitos é o de intercalação por fusão, onde a argila é misturada à matriz polimérica usando-se equipamentos comuns de processamento como extrusoras, injetoras e misturadores. Esse método de intercalação apresenta vantagens sobre outros por ser favorável do ponto de vista ambiental e não usar solventes e ainda, ser compatível com técnicas industriais de mistura e processamento (Barbosa, 2005).

Atualmente, a tecnologia de membranas tem sido avaliada por diferentes segmentos como um grande negócio e como uma eficiente solução em diversas aplicações. Com isso, a demanda tem aumentado e os processos que utilizam membrana tem tido aplicação nos mais diversificados setores, tais como as indústrias química, alimentícia, farmacêutica e biotecnológica; e ainda na medicina e em processos de tratamento de águas industriais e de abastecimento (Gomes, 2009). Os processos de separação por membranas compreendem o uso de membranas artificiais visando o fracionamento dos componentes de uma mistura em função de suas diferentes taxas de permeação. Nesses processos, a corrente de alimentação é fracionada em duas correntes distintas: o retido ou concentrado, que é a fração que não permeia a membrana e o permeado, que é a fração que permeia (Habert *et al.*, 2006). Portanto, 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.*, 2006). Nos últimos anos, uma atenção considerável vem sendo dada aos efluentes compostos por água contaminada com óleo e em seu impacto no meio ambiente. A poluição da água por contaminantes oleosos é danosa à vida aquática, sendo necessários esforços no controle da poluição, especialmente no campo da indústria. Por isso, há cada vez mais a necessidade

de pesquisas com o intuito de melhorar a qualidade dos efluentes provenientes, principalmente, da indústria (Souto, 2003).

Neste trabalho, foram obtidas membranas de nanocompósitos de poliamida 6.6 (PA 6.6) e 3% de argila bentonítica tratada (organofílica) e não-tratada. Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação por fusão. As membranas na forma de filmes finos foram preparadas por meio da técnica de inversão de fase. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), enquanto que as membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Metodologia

Materiais

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, e torná-las, assim, compatível com o polímero, foi realizado um tratamento específico com o sal Cetremide® (brometo de hexadeciltrimetil amônio), fabricado pela Vetec, São Paulo/SP. A matriz polimérica utilizada foi a Poliamida 6.6, comercialmente conhecida como Technyl A216, fornecida em grânulos pela Rhodia/SP.

Obtenção dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram obtidos pelo método de intercalação por fusão, no qual a mistura foi processada em misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque da Haake Büchler. Os nanocompósitos com matriz polimérica de poliamida 6.6 foram preparados com 3% em peso de argila bentonítica sem tratamento (AST) e tratada com o sal Cetremide® (ACT) e posteriormente caracterizados por DRX.

Obtenção das membranas

Os nanocompósitos foram dissolvidos em ácido fórmico, numa temperatura de 50 ± 5 C, por aproximadamente 1 hora. A concentração do ácido fórmico foi de 80 g em peso para 20 g de nanocompósitos.

Em seguida, os nanocompósitos com 3% em peso de argila foram resfriados naturalmente para a obtenção das membranas. A solução preparada foi espalhada, através de bastão de vidro, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de água destilada na temperatura ambiente, de forma que as placas ficassem completamente submersas. A membrana permaneceu no banho até que sua precipitação fosse concluída. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada e armazenadas (Medeiros, 2010) As membranas foram posteriormente caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados de DRX para a PA 6.6 pura e dos nanocompósitos com 3% de argila AST e ACT que foram analisados através de filmes feitos em prensa.

É interessante observar a alteração no formato e na intensidade dos picos característicos da cristalinidade da poliamida na faixa de 2θ de 20 e 25 graus. Aparentemente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da matriz polimérica. Além disso, é visível que com a presença da argila AST, aparecem picos ou ombros, em torno de 2θ de 5 graus, que se tornam mais intensos com o aumento do teor de argila. Já com as argilas tratadas (ACT), é importante perceber que na faixa de 2θ de 4 a 6,5 graus aparecem pequenos picos para os nanocompósitos, o que pode evidenciar a presença de um nanocompósito parcialmente intercalado. Provavelmente, um nanocompósito intercalado/esfoliado parcialmente tenha sido obtido, conforme reporta a literatura (Barbosa, 2009; Medeiros, 2009).

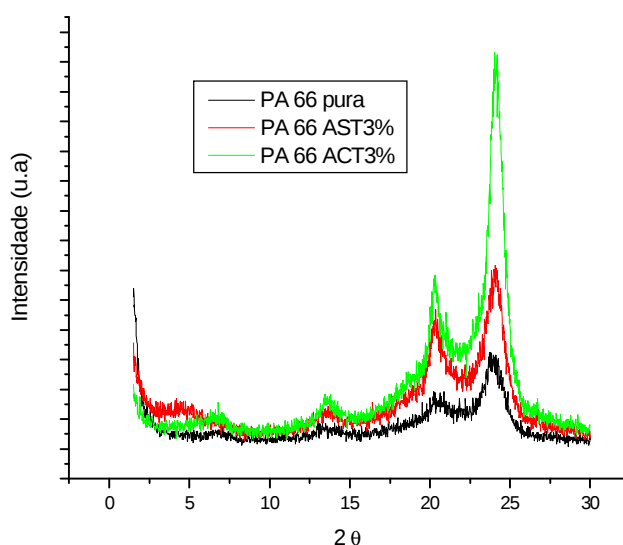


Figura 1: Difratogramas de Raios-X para a poliamida 6.6 e seus nanocompósitos com 3% das argilas AST e ACT.

As Figuras 2 a 4 apresentam as fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal das membranas de poliamida 6.6 e seus nanocompósitos.

De um modo geral, observa-se uma camada densa e, logo abaixo, uma camada porosa, com variação no tamanho dos poros, que estão distribuídos de modo mais ou menos uniforme. A camada densa possui algumas fissuras, que pode ter ocorrido devido à quebra criogênica do processo de análise da secção transversal. Pode-se verificar que os poros das membranas de nanocompósitos com argila organofilizada são mais interconectados do que os poros das membranas com argila sem tratamento. Esse fato poderá influenciar diretamente nas medidas de fluxo dessas membranas.

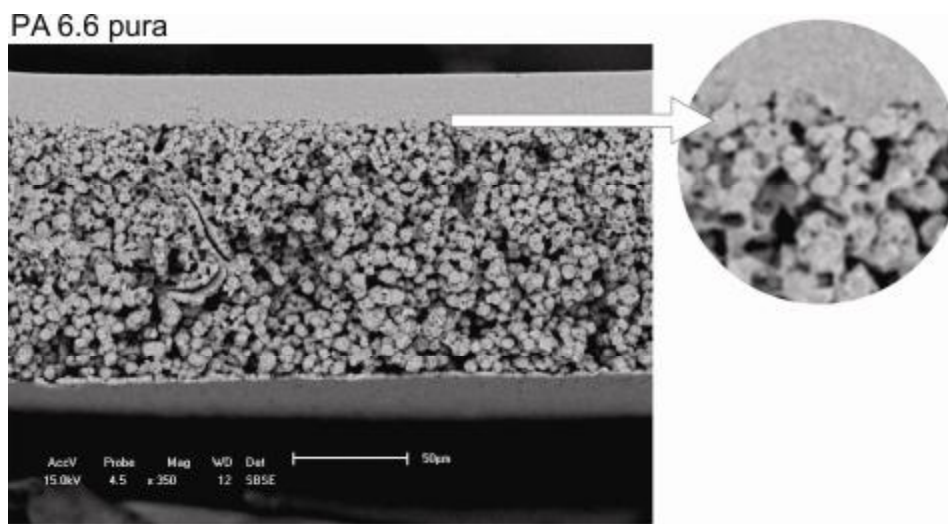


Figura 2: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 pura.

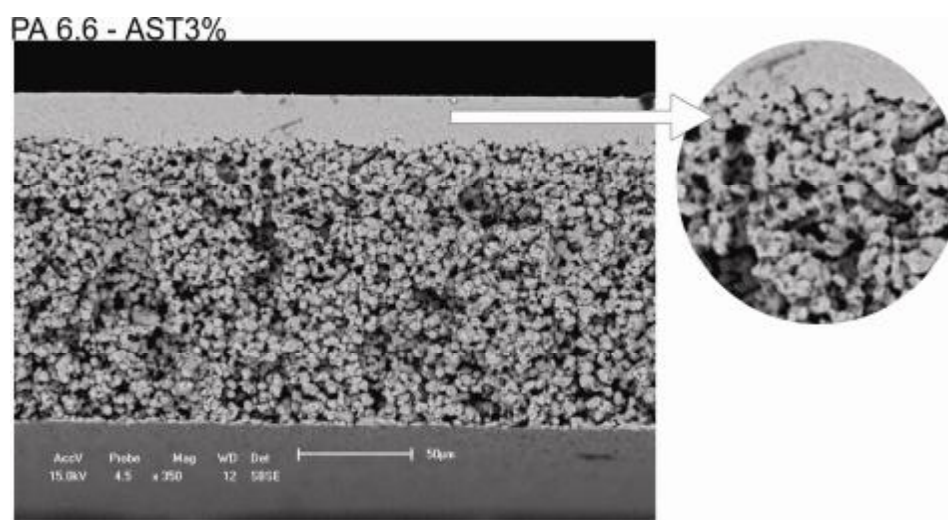


Figura 3: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 3% de argila AST.

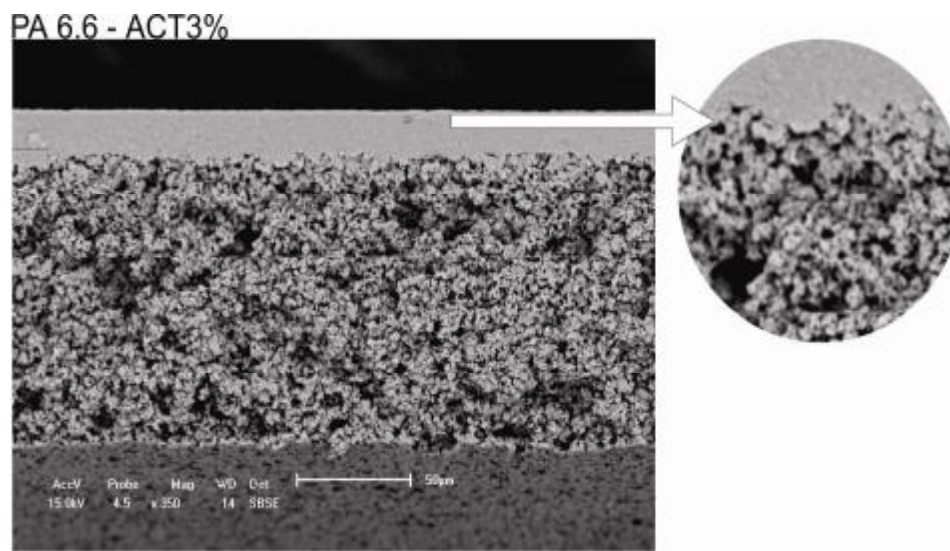


Figura 4: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 3% de argila ACT.

Conclusões

Membranas poliméricas microporosas foram obtidas de nanocompósitos de poliamida 6.6/argila bentonítica para aplicação na separação água-óleo. Pela técnica de DRX, comprovou-se que com o aumento do teor de argila, diminuiu-se a probabilidade de se obter um nanocompósito totalmente esfoliado. É provável que um nanocompósito parcialmente esfoliado a intercalado tenha sido produzido. A partir das fotomicrografias obtidas pela seção transversal, foi observada que todas as membranas possuem uma camada densa e uma camada porosa, e que, de modo geral, os poros das membranas de PA 6.6 com 3% de argila ACT são mais interconectados se comparado com os poros das membranas de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 3% de argila AST. Dessa forma, pode-se inferir que a membrana de nanocompósito com argila tratada apresenta potencial para 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

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD.** Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2005.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno.** Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2009.

GOMES, F. S. **Concentração de licopeno de suco de melancia através de processos de separação por membranas.** Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-RJ, 2009.

GRIM, R. E. & NUVEN, N., Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Elsevier Sceintific Publishing Company, Amsterdam, 1978.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** Rio de Janeiro. E-papers, 2006.

MEDEIROS, K. M. **Desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica obtidas por solução para separação água-óleo.** Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2010.

MEDEIROS, V. N. **Obtenção de argila organofílica para preparação de Nanocompósitos de poliamida 6.6 para aplicações em Membranas para separação de água-óleo.** MONOGRAFIA ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2009.

SOUTO, K. M.; SILVA, A. A.; CARVALHO, L. H.; LIRA, H. L. **Estudos sobre a produção de membranas para separação água/óleo a partir do polietileno de ultra alto peso molecular.** Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.