

Avaliação da permeabilidade de membranas microporosas de poliamida6/argila bentonítica para separação água-óleo

P. S. S. Medeiros, K. M. Medeiros*, E. M. Araújo, H. L. Lira

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba

(Recebido em 24/05/2014; aceito em 24/05/2014)

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

Resumo:

As indústrias de refinamento de petróleo têm enfrentado grandes problemas em relação aos tratamentos dos seus efluentes, antes da sua deposição no meio ambiente. Dentre as novas tecnologias convencionais de tratamento desses efluentes, o processo de separação de água-óleo por meio de membranas tem sido extensivamente usado, por ter uma enorme potencialidade. Sendo assim, neste trabalho, membranas híbridas de poliamida6/argila bentonítica foram produzidas pela técnica de inversão de fases e por meio da precipitação da solução, a partir da solução dos nanocompósitos obtidos pelo método de intercalação por fusão. A argila foi modificada organicamente com o sal quaternário de amônio (Cetremide®). Os nanocompósitos foram obtidos a partir de (PA6), com argila sem tratamento (AST) e com argila com tratamento (ACT), os quais posteriormente foram caracterizados por difração de raios X (DRX). Já as membranas foram caracterizadas por DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de fluxo. A partir dos resultados de DRX, verificou-se uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada para os nanocompósitos e para as membranas. Por MEV, foi visualizado que a presença das AST e ACT na matriz polimérica provocou modificações na morfologia da membrana e na formação dos poros. O fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e, em seguida, ocorreu uma estabilidade. Todas as membranas testadas no processo de separação de emulsões de óleo em água, em especial às de nanocompósitos, obtiveram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando-se assim, que estas apresentam um grande potencial para serem aplicadas na separação água-óleo.

Palavras-chave: Poliamida6; nanocompósitos; membranas; inversão de fases.

Abstract:

The petroleum refining industries have faced major problems in relation to the treatment of their effluents before disposal into the environment. Among the conventional technologies treatment of these effluents, the process of oil-water separation by means of membranes has been extensively used, for having enormous potentiality. Therefore, in this study, hybrid membranes of polyamide 6/ bentonite clay were produced by the technique of phase inversion and by precipitation of the solution from the nanocomposites obtained by melt intercalation. The clay was organically modified with the quaternary ammonium salt (Cetremide®). The nanocomposites were obtained from (PA6) with untreated (AST) and treated clay (ACT), which were subsequently characterized by X-ray diffraction (XRD). Already membranes were characterized by XRD, scanning electron microscopy (SEM) and flow measurements. From the XRD results, it was observed an exfoliated and/or partially exfoliated structure for the nanocomposites and for the membranes. From SEM images it was observed that the presence of AST and ACT clays in the polymeric matrix caused changes in membrane morphology and pore formation. The flow with distilled water in the membranes showed a decrease initially and then followed by stability. All membranes tested in the process of separating emulsions of oil in water, particularly those of nanocomposites obtained a significant reduction of oil concentration in the permeate, thus showing that these membranes have a great potential to be applied to the water-oil separation.

Keywords: Polyamide6; nanocomposites; membranes; phase inversion.

1. Introdução

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 por membranas (PSM)

que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas [1].

Os PSM vêm sendo potencialmente utilizados para contribuir para a solução de alguns dos problemas energéticos e no tratamento de efluentes industriais [2]. Eles têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza

*Email: keilamm@ig.com.br. (K. M. Medeiros)

química diferente. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação [3].

A inversão de fases é o método mais utilizado na obtenção de membranas poliméricas, que são precipitadas a partir de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusadas e posterior precipitação em um banho de não-solvente [4].

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais, estão dispersas em uma matriz polimérica. Os minerais de argila são, amplamente, as nanopartículas escolhidas para este propósito por causa de sua estrutura especial de camadas, sua capacidade de troca de cátions e baixo custo [5]. Os nanocompósitos de polímero/silicato em camadas têm despertado grande interesse, na indústria, pois eles exibem frequentemente uma notável melhoria nas propriedades de materiais quando comparado com o polímero virgem ou micro e convencional macro-compósitos. Estas melhorias incluem o aumento do módulo, o aumento da resistência ao calor, diminuição da permeabilidade ao gás e inflamabilidade [6,7].

As poliamidas são materiais poliméricos de engenharia que apresentam características termoplásticas, alta resistência mecânica e estabilidade dimensional [8]. Além disso, possuem moléculas polares, estrutura semicristalina e são higroscópicas. As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado propriedades interessantes, tais como: propriedades de barreira, propriedades térmicas, entre outras [9,10].

Este trabalho tem como objetivo obter membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida6/argila bentonítica pela técnica de inversão de fases por imersão-precipitação a partir dos nanocompósitos obtidos pelo método de intercalação por fusão. As argilas sem tratamento e com argila com tratamento foram caracterizadas para que fosse determinado o espaçamento interplanar basal entre as suas camadas. Por DRX, foi analisada a estrutura cristalina dos nanocompósitos e das membranas. Foram avaliadas as membranas, quanto a sua estrutura morfológica e propriedades de transporte, como fluxo de permeado e seu desempenho na retenção de óleo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Argila bentonítica BRASGEL PA, 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 empregada foi a poliamida6 (PA6) com massa molar média de 10.500 g.mol⁻¹, sob o código de Technyl® C216 (Technyl® C216) fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca. O ácido fórmico com 98-100% de pureza, fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratório Ltda, foi utilizado como solvente para dissolver a poliamida pura e os seus nanocompósitos para a obtenção das membranas.

2.2. Métodos

2.2.1 Preparação da argila organofílica

A argila sem tratamento (AST) 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. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem expandir em meio orgânico, denominadas de argila com tratamento (ACT) ACT [11-13].

2.2.2. Preparação dos nanocompósitos

Para efeito de comparação, foi utilizada 1 e 3% de AST e ACT. Antes de qualquer etapa de processamento, a poliamida6 por se tratar de um material higroscópico foi seca em estufa a vácuo, a 80 °C por um período de 48 horas.

Preparou-se uma mistura de PA6/argila pelo método de intercalação por fusão em um Homogeneizador, modelo MH-50H da Marca MH Equipamentos, adicionando inicialmente a PA6 até que se tivesse a fusão da PA6 pura por atrito. Em seguida, foi colocada a argila e, após algum tempo, até que ocorresse a mistura, o material foi retirado da câmara e triturado em moinho de facas. Filmes poliméricos foram então produzidos em uma Prensa Hidráulica, modelo Qte/Fria, com Pirômetro, marca MH Equipamentos, a uma temperatura de 240°C, por 5 minutos. Este procedimento está de acordo com o reportado por Silva (2010) [14] e Medeiros (2012) [15].

2.2.3. Preparação das membranas

Utilizou-se como solvente o ácido fórmico para dissolver a poliamida pura e os seus nanocompósitos com 1 e 3% de AST e ACT na proporção de 20% em peso de polímero e nanocompósito e 80% em peso de ácido fórmico, a uma temperatura de 40 °C, por um tempo de reação pré-determinado de 2 horas. A produção das membranas foi realizada utilizando a técnica de inversão de fases através da precipitação por imersão das soluções preparadas em um banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente, observada pela medição realizada em um termômetro, de forma que as membranas permanecessem no banho até que sua precipitação fosse concluída, ou seja, em torno de 3 minutos. Este procedimento também foi retratado por Medeiros (2012) [15] e Nóbrega (2012) [16]. Logo após, as membranas foram removidas e lavadas com água destilada e, posteriormente, foram submersas em uma mistura de 20% de glicerina com 80% de água destilada, permanecendo nesta

solução por um período de 3 horas. O objetivo desta solução foi para evitar o colapso dos poros [18].

2.3. Caracterizações

As argilas sem tratamento e tratada, os nanocompósitos e as membranas de poliamida6 pura e de seus nanocompósitos foram caracterizadas por DRX. As análises de DRX foram realizadas em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

As membranas também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para que fosse avaliada sua morfologia utilizando um microscópio 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 amostras foram recobertas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu –IC-50), utilizando uma tensão de 15 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos.

Para as membranas, também foram realizados ensaios de permeabilidade a água destilada e água-óleo. Neste ensaio foi utilizada uma célula de filtração perpendicular Amicon 8200 (área efetiva = $28,7 \text{ cm}^2$), sob agitação de 20 rpm, acoplada a um sistema de filtração. As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade sob pressões de 1,0 e 2,0 bar. As coletas do permeado foram realizadas num intervalo de 1 minuto, por um período total de 40 min para cada membrana, totalizando 40 coletas. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais/UFMG.

O desempenho das membranas foi avaliado por meio do fluxo do permeado e da seletividade na solução de alimentação, conforme relatado também por realizado por Medeiros (2010) [19]. O fluxo mássico (J) para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT foi determinado através da Equação 1:

$$J = \frac{\text{massa do permeado (Kg)}}{\text{Área da membrana (m}^2) \times \text{Tempo (h)}} \quad (1)$$

O teste de separação água-óleo foi realizado usando um efluente sintético de um óleo lubrificante multiviscoso comercial para motores automotivos de Modelo F1 SUPER PLUS (SJ), Ipiranga. Foi preparada uma emulsão de óleo em água, na concentração de 100 ppm, em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T25 digital da IKA Works INC., com agitação contínua de 18.000 rotações por minuto, durante um período de 30 minutos.

Para medir as concentrações iniciais e as dos permeados foi utilizado o equipamento HORIBA 350. Este equipamento opera segundo a técnica de absorção de energia no espectro infravermelho, na faixa de comprimento de onda entre 3,4 e $3,5 \mu\text{m}$. Uma vez concluída a etapa de extração, a concentração de hidrocarbonetos presentes na amostra pode

ser calculada, tomando-se por base o valor indicado pelo equipamento e os fatores de diluição utilizados durante a etapa de extração. O solvente usado foi à base de cloro-fluor-carbono (CFC), S-316, por possuir a característica de apresentar baixa volatilidade.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Eletroquímica do Departamento de Engenharia Química/UFMG. O coeficiente de rejeição (R%) foi determinado com base no quociente das concentrações de óleo no permeado (C_p) e na alimentação (C_0), expresso através da Equação 2:

$$R (\%) = \left[\frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \right] \times 100 \quad (2)$$

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das argilas

3.1.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 1 apresenta o resultado de DRX para a AST e ACT.

Na Figura 1 observa-se um pico em aproximadamente $6,85^\circ$, que é característico da montmorilonita contendo íons Na^+ , indicando a distância interplanar basal, d_{001} , de $14,96 \text{ \AA}$. Já o DRX da argila bentonítica que passou pelo processo de organofilização, apresentou o espaçamento interplanar basal (d_{001}) de aproximadamente 20 \AA e um deslocamento do ângulo 2θ para ângulos menores, comprovando assim, a sua eficiência do processo de organofilização da bentonita utilizada [9-17,20].

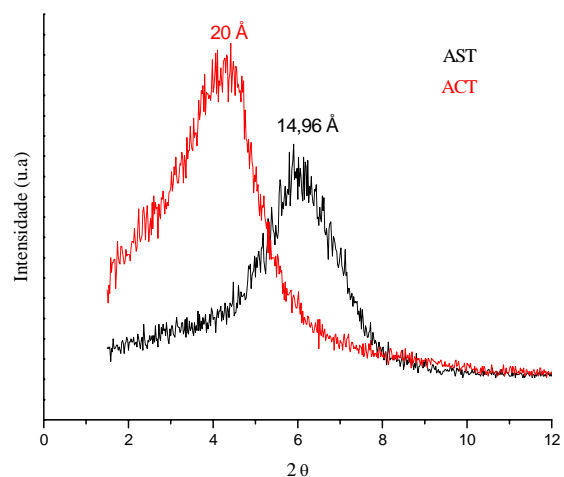


Figura 1. Difratogramas de DRX da AST e ACT

3.2. Caracterização dos nanocompósitos

3.2.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 2 apresenta os difratogramas de DRX dos nanocompósitos de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT.

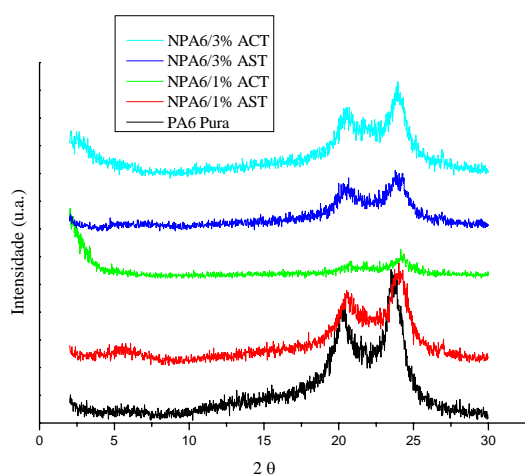


Figura 2. Difratogramas de DRX da PA6 pura e dos nanocompósitos de PA6 com 1 e 3% de AST e ACT

Por meio desses difratogramas, observados pela Figura 2, pode-se perceber a presença de dois picos, em aproximadamente 20° e 24°, para todas as composições das membranas preparadas. O aparecimento de ambos os picos deve-se à formação de uma fase cristalina característica das poliamidas, denominada de fase alfa (α_1 e α_2) [21]. Já para os nanocompósitos, pode-se notar o desaparecimento do pico característico da argila, indicando que houve afastamento das lamelas da argila e, provavelmente esfoliação e/ou esfoliação parcial dos nanocompósitos. Esses resultados estão de acordo com a literatura, revelando que os nanocompósitos apresentam estrutura esfoliada [7, 9-16].

3.3. Caracterizações das membranas

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 3 apresenta os difratogramas de DRX das membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT.

De acordo com os difratogramas ilustrados na Figura 3, pode-se perceber que os dois picos característicos referentes a fase alfa, mantiveram-se para todas as membranas. Este resultado está coerente com o que foi mencionado pelos filmes de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1 e 3% de AST e ACT [21].

De maneira geral, pode-se observar na Figura 3, a ausência do pico característico da argila, evidenciando uma

provável esfoliação, como observada a partir da discussão da difração de raios-x dos nanocompósitos. Pode-se verificar que na membrana de PA6 com 1% de AST, há ocorrência de um ombro no intervalo de 3 a 6°, com distância interplanar basal de aproximadamente 21Å, devido a uma provável esfoliação parcial das lamelas da argila. Para a membrana de PA6 com 1% de ACT, observa-se o aparecimento de dois picos em 14° e 17° que pode estar relacionado à recristalização da PA6 como resultado do processo de dissolução no ácido fórmico [7,9-16]. Portanto, pode-se constatar que a presença da AST e ACT, e do solvente, alterou o comportamento cristalino da PA6 utilizada [9-16, 22].

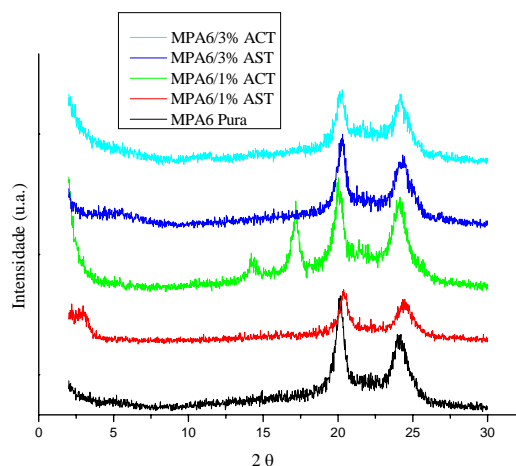


Figura 3. Difratogramas de DRX das membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT

3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias das membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de ACT e AST foram obtidas por MEV, a fim de se estudar a morfologia das superfícies de topo e seção transversal destas membranas. As fotomicrografias das membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT estão apresentadas nas Figuras de 4 a 8.

Na seção transversal das membranas obtidas foi possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura, além de uma camada denominada de pele filtrante, responsáveis pela seletividade e, logo abaixo, a camada porosa, conferindo propriedades ao transporte do fluxo de permeado (Figuras de 4 a 8). Pode-se verificar que a membrana de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% das ACT, apresentou uma estrutura mais fechada com poros muito pequenos, ilustrados pelas suas superfícies de topo [10-12].

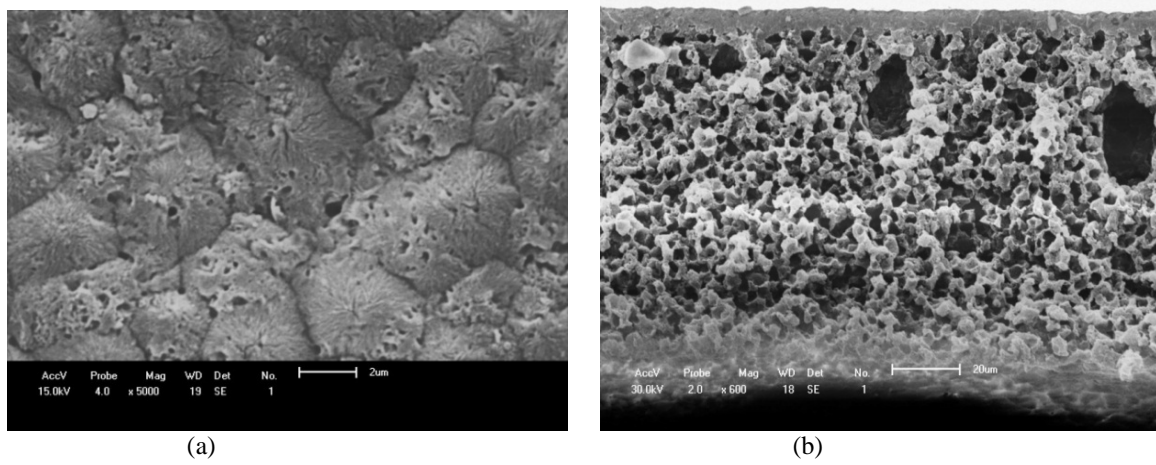


Figura 4. MEV da: (a) Superfície de topo e (b) Seção transversal da membrana de PA6 pura

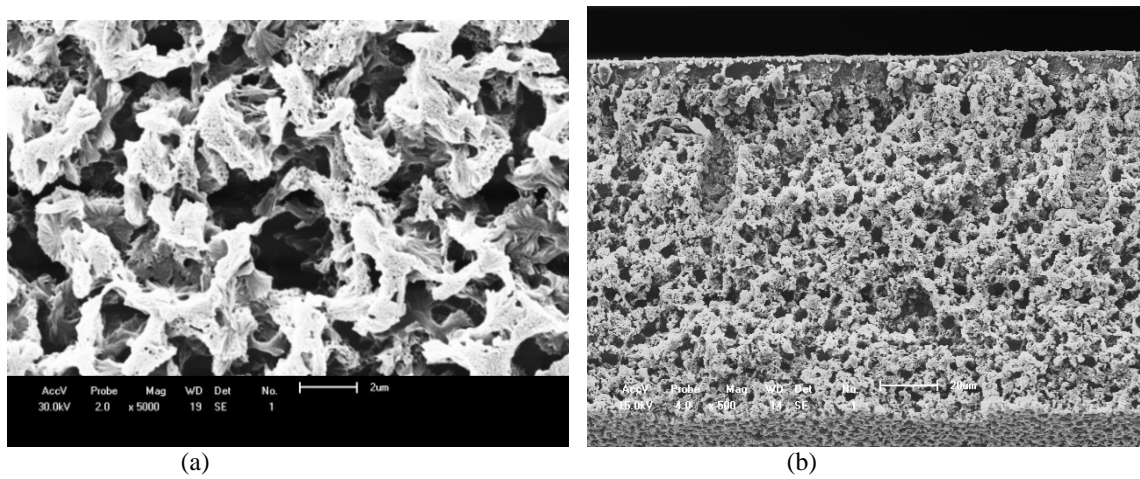


Figura 5. MEV da: (a) Superfície de topo e (b) Seção transversal da membrana de PA6 com 1% de AST

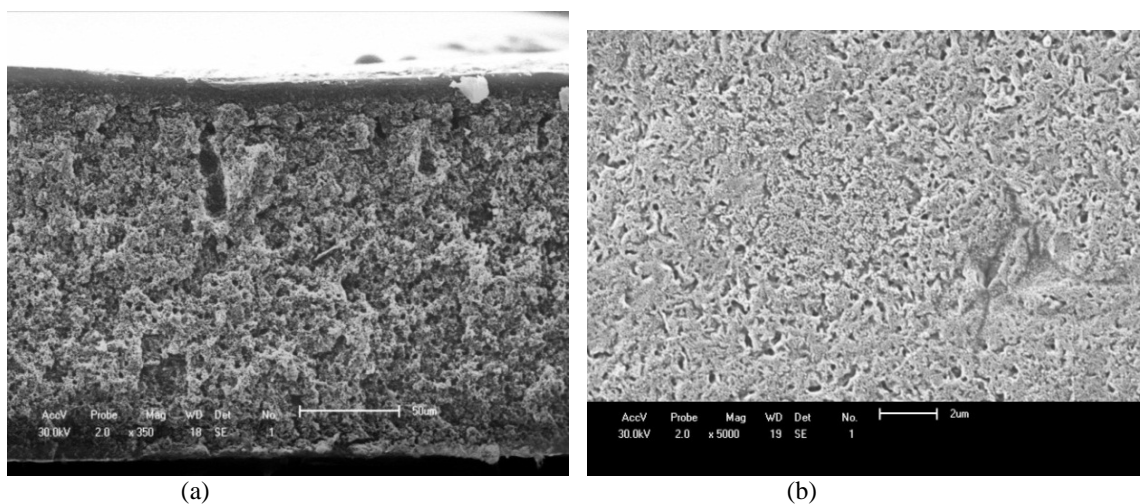


Figura 6. MEV da: (a) Superfície de topo e (b) Seção transversal da membrana de PA6 com 1% de ACT

Na etapa de exposição da membrana de PA 6 pura antes da precipitação, iniciou-se a evaporação do solvente volátil, favorecendo o aumento da concentração da PA6 na superfície da membrana. Por outro lado, ocorreu o processo de absorção de vapor de água presente na atmosfera pela PA 6 e ácido fórmico por possuírem caráter polar e hidrofílico, dando origem aos poros pequenos obtidos na superfície da membrana. Nas membranas de PA6 com 1 e 3% de ACT, os

cátions inorgânicos trocáveis da argila presentes na solução foram substituídos por cátions orgânicos, promovendo a compatibilização química entre a ACT e a PA 6, resultando na condição hidrofóbica da ACT, reduzindo a absorção de vapor de água da atmosfera e desta forma, dando origem a uma estrutura morfológica semelhante a obtida pela membrana de PA 6 pura [28,29].

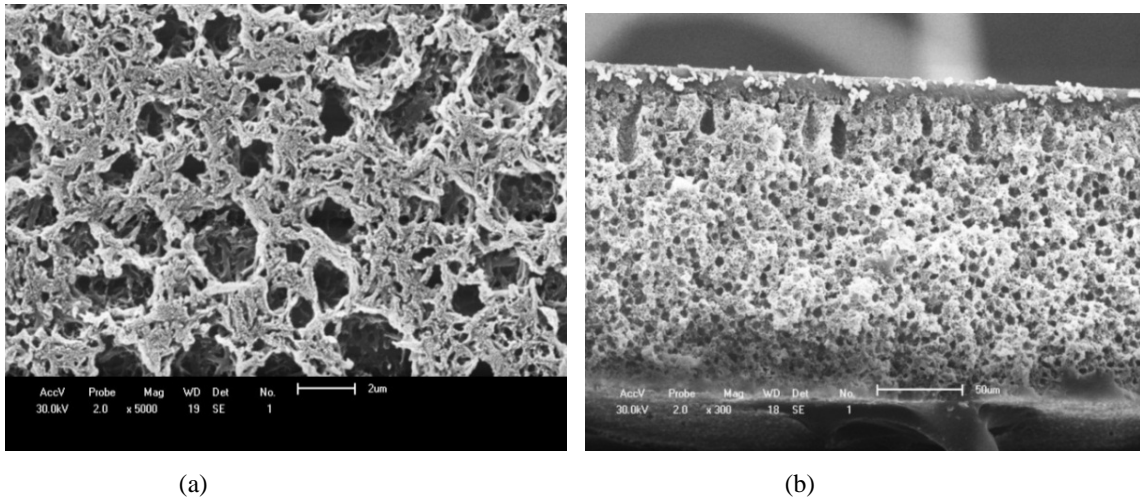


Figura 7. MEV da: (a) Superfície de topo e (b) Seção transversal da membrana de PA6 com 3% de AST

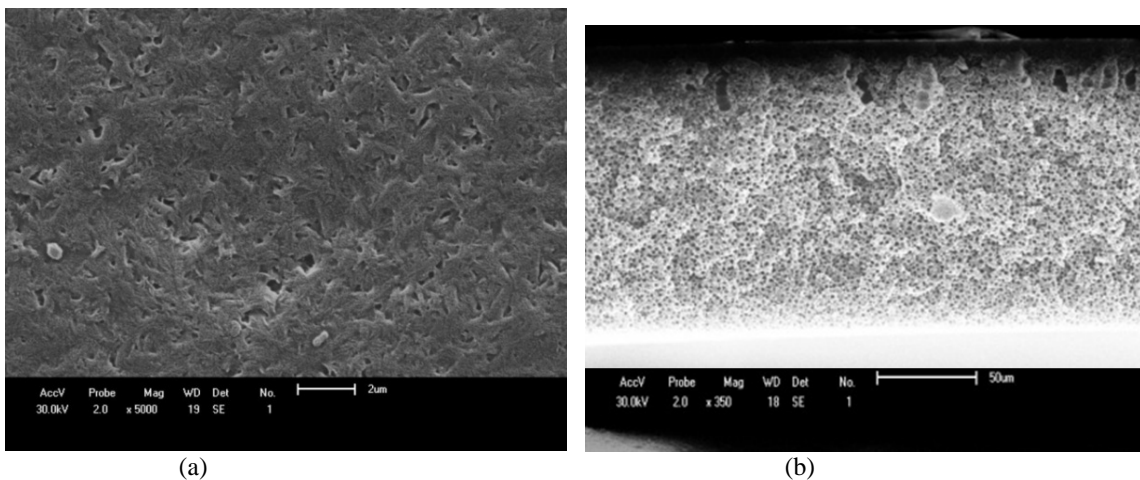


Figura 8. MEV da: (a) Superfície de topo e (b) Seção transversal da membrana de PA6 com 3% de ACT

Pode-se verificar que a membrana de PA6 pura apresentou poros com formato esférico e bem distribuído ao longo da camada sua porosa, mostrada pela sua seção transversal. Do mesmo modo, as membranas com 1 e 3% das AST, indicaram a presença de poros interconectados e bem distribuídos ao longo de suas superfícies de topo e seções transversais [15,16,19].

Foi possível observar, que a presença de 1 e 3% das ACT e AST na matriz polimérica, alterou a estrutura morfológica das membranas, quando comparada com a membrana de PA6 pura. É possível observar que a membrana com a presença da

AST na concentração de 1% apresentou uma estrutura porosa, e já a membrana com ACT propiciou uma menor porosidade.

Na etapa de difusão do solvente pelo não solvente das membranas de PA6 com 1 e 3% de AST, ocorreu uma maior absorção de vapor de água da atmosfera, pelo caráter hidrofílico da AST, PA 6 e do ácido fórmico, favorecendo a formação de poros maiores e uma maior quantidade destes, ao longo de suas superfícies de topo e seções transversais [28, 29]. Com o aumento no teor de argila, foi possível verificar poros maiores. Sendo assim, o aumento no percentual da argila, bem como o processo de organofilização da mesma,

alteraram o aspecto dos poros e influenciaram na formação de uma maior quantidade de poros na superfície [23-26].

Para todas as seções transversais analisadas foi possível observar a formação de macroporos e macrovazios, porém esses poros permanecem internamente interconectados, podendo ser atribuído à presença de um maior volume de gases aprisionados na solução polimérica em virtude da concentração da PA6. Este comportamento foi verificado próximo à camada seletiva, provavelmente ocorreu em virtude de uma precipitação com atraso na obtenção destas membranas [15,16, 23-26].

3.3.3. Medidas de fluxo de água

As Figuras 8 e 9 ilustram as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT nas pressões de 1,0 e 2,0 bar.

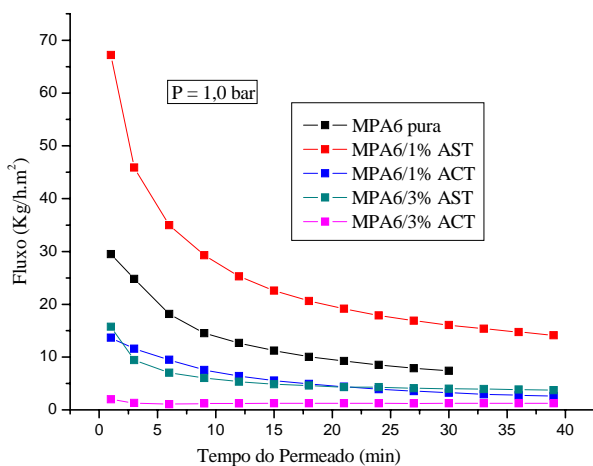


Figura 8. Curvas das medidas de fluxo de água para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT na pressão de 1,0 bar

O fluxo mássico (J) de água destilada obtido para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT, foi determinado por meio da Equação 1.

O fluxo de permeado com água destilada para todas as membranas apresentou inicialmente uma diminuição e, logo em seguida, ao longo de 40 min ocorreu uma estabilidade deste, possivelmente devido a uma compactação ocorrido nas mesmas. Este resultado está de acordo com o reportado na literatura [15, 16, 19].

De maneira geral, é possível observar que as membranas de PA6 pura e PA6 com 1% de AST apresentaram um alto fluxo de permeado com água, independente da pressão utilizada, provavelmente devido à existência de macrovazios e de poros interconectados ao longo da espessura de suas seções transversais [15, 16, 19].

A membrana de PA6 com 3% de AST, apresentou um alto fluxo de permeado com água para a pressão de 1 bar, provavelmente devido à presença de poros maiores e interconectados ao longo de sua seção transversal. Contudo,

para a pressão de 2 bar, foi verificado que a mesma apresentou um baixo fluxo de permeado com água, que pode estar relacionado a uma baixa interconectividade entre os poros da sua superfície ou um inchamento ocorrido, devido a características intrínsecas da PA6 [15,16,19,24-26].

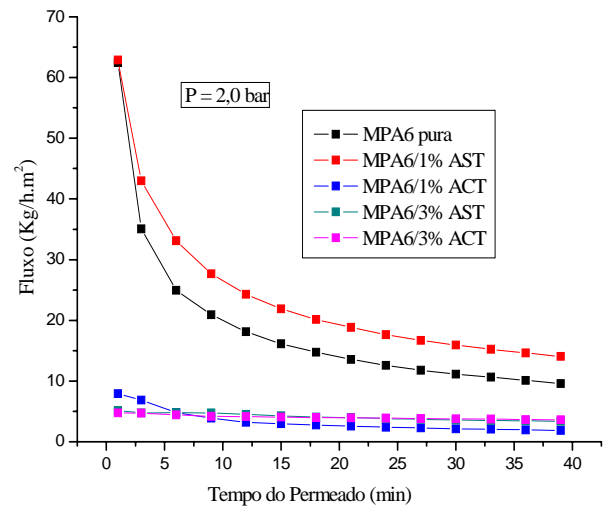


Figura 9. Curvas das medidas de fluxo de água para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT na pressão de 2,0 bar

As membranas de PA6 com 1 e 3% de ACT apresentaram um baixo fluxo de permeado com água para as duas pressões utilizadas, sendo que este fluxo foi bem menos pronunciado na pressão de 2,0 bar. Estes resultados estão de acordo com os apresentados anteriormente por MEV, podendo também ser atribuído à existência de poros muito pequenos ao longo de suas seções transversais ou até baixa porosidade na camada seletiva. Além disso, estas membranas podem ter apresentado este comportamento, provavelmente devido à existência de uma interação química mais forte da ACT com a matriz polimérica [15,16,19,24-29].

3.3.4. Medidas de fluxo de água-óleo

As Figuras 10 e 11 ilustram as curvas das medidas de fluxo feitas da emulsão de óleo em água, na concentração de 100 ppm. Todas as membranas testadas nas medidas de fluxo de água foram submetidas ao teste de separação água-óleo, nas pressões de 1,0 e 2,0 bar. Como foi mostrado anteriormente, o fluxo mássico (J) foi determinado por meio da Equação 1.

Analisando as medidas de fluxo das Figuras 10 e 11, pode-se verificar que os fluxos da emulsão de óleo em água, apresentaram variações para as membranas analisadas, ocorrendo uma diminuição significativa em todas as medidas em relação às de fluxo de água destilada. Isso pode ser atribuído, ao fato de que a utilização de uma emulsão de óleo em água, provoca a formação de uma película de óleo na superfície das membranas conduzindo a uma colmatação,

dificultando desta forma, a passagem de óleo pelas mesmas [15,19,26].

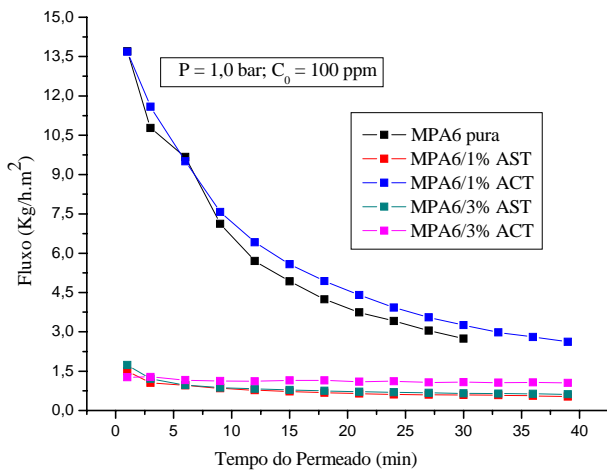


Figura 10. Curvas das medidas de fluxo de água em óleo para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT na pressão de 1,0 bar

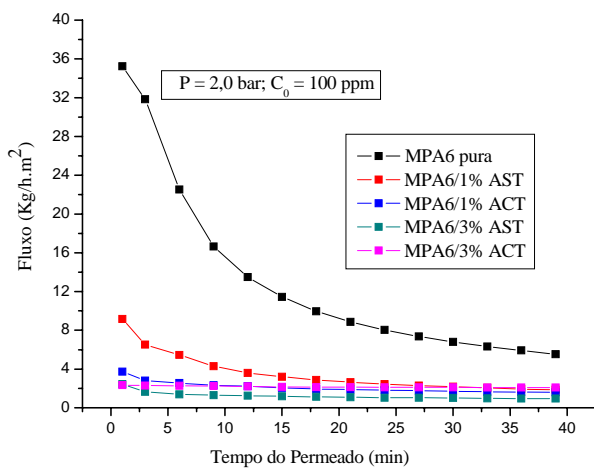


Figura 11. Curvas das medidas de fluxo de água em óleo para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT na pressão de 2,0 bar

Em geral, observou-se que as membranas de PA6 pura (1,0 e 2,0 bar) e PA6 com 1% de AST (2,0 bar), apresentaram os maiores fluxos, provavelmente, devido à existência de macrovazios e de poros interconectados, como foi observado por MEV, ao longo de suas seções transversais. Este resultado está de acordo com o apresentado pelas medidas de fluxo de água destilada [15,19,26].

Na membrana de PA6 com 1% de ACT, foi verificada uma diminuição no fluxo de água-óleo, quando se aumentou a pressão de 1,0 para 2,0 bar. Este fato pode ter ocorrido por um inchamento que está relacionado com as características

intrinsecamente da PA6 ou por uma compactação inerente ao aumento da pressão [15,19,26].

Já as membranas de PA6 com 3% de AST e ACT apresentaram menores fluxos em relações às demais membranas, possivelmente devido à existência de poros muito pequenos na camada porosa, ilustrados por MEV nas suas seções transversais [15,19,26].

A Tabela 1 apresenta os valores de concentração de óleo no permeado (C_p) e o rendimento (R) ou coeficiente de rejeição, usando uma emulsão sintética com concentração (C_0) de 100 ppm para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT nas pressões de 1,0 e 2,0 bar. O Rendimento (R) na retenção das emulsões de óleo no permeado, obtido para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT, foi determinado por meio da Equação 2.

Tabela 1. Valores de C_p (ppm) e o R (%) para as membranas de PA6 pura e PA6 com 1 e 3% de AST e ACT, nas pressões de 1,0 e 2,0 bar

Membranas	C_p (ppm)	Rendimento (%)
PA6 pura (1,0 bar)	15,0	85,0
PA6/1% AST (1,0 bar)	6,5	93,5
PA6/1% ACT (1,0 bar)	8,9	91,1
PA6/3% AST (1,0 bar)	17,1	82,9
PA6/3% ACT (1,0 bar)	23,9	76,1
PA6 pura (2,0 bar)	21,4	78,6
PA6/1% AST (2,0 bar)	5,2	94,8
PA6/1% ACT (2,0 bar)	1,4	98,6
PA6/3% AST (2,0 bar)	0,7	99,3
PA6/3% ACT (2,0 bar)	3,2	93,8

De acordo com a Tabela 1, pode-se observar que o aumento da pressão favoreceu a um maior rendimento das membranas. Este comportamento pode estar relacionado não só a formação de uma película de óleo nas suas superfícies, como também a uma maior compactação ou adensamento destas membranas [15,19,26].

De maneira geral, foi verificado que as membranas testadas no processo de separação água-óleo, na concentração de 100 ppm, obtiveram uma redução significativa na concentração de óleo no permeado, atendendo os padrões e exigências definidos pela Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina que óleos e graxas de origem mineral, só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentarem uma concentração máxima de até 20 ppm [30].

4. Conclusões

Membranas microporosas foram obtidas a partir de nanocompósitos de PA6 com argila, onde a presença da argila influenciou na morfologia das mesmas. Por DRX, verificou-se uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada para os nanocompósitos, ficando evidenciada também nas membranas. As fotomicrografias de MEV das membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram uma melhor definição dos poros quando comparadas à membrana de PA6

pura. Todas as membranas testadas no processo de separação de emulsões de óleo em água, em especial às de nanocompósitos, obtiveram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando-se assim, que estas apresentam um grande potencial para serem aplicadas na separação água-óleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN), à Rhodia/SP, 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

- [1] Habert, A. C., Borges, C. P., Nóbrega, R. Processo de separação com membranas. 1ª ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.
- [2] Anadão, P. Ciência e tecnologia de membranas. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- [3] Habert, A. C., Borges, C. P., Nóbrega, R. Processo de separação com membranas. Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 170p., Apostila março 1997.
- [4] Bertoldo, L. C. Desenvolvimento de Membranas de fibras ocas para ultrafiltração e nanofiltração utilizando imersão em banho duplo de precipitação. Dissertação de Mestrado em Ciência em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [5] Tsai, T. Y., Lin, W. H., Lin, Y. Y., Hsu, Y. C., Ray, U., Lin, Y. T., Jou-ou, M. J. Permeability property of nylon 6 nanocomposite membranes with various clay minerals. *Desalination*, 233, 183–19, 2008.
- [6] Ray, S. S., Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A Review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, EUA, 28, 11, 1539-1641, 2003.
- [7] Paz, R. A., Leite, A. M. D., Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Barbosa, R., Ito, E. N. Nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica: efeito do peso molecular da matriz na estrutura e propriedades mecânicas e termomecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18, 4, 441-347, 2008.
- [8] Canevarolo Jr., S. V. Ciência dos polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros, 2ª ed., Artliber editora Ltda, São Paulo, 2006.
- [9] Paz, R. A. Efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2008.
- [10] Leite, A. M. D., Araújo, E. M., Lira, H. L. Obtenção de membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional. parte 1: influência da presença da argila na morfologia das membranas. *Polímeros*, 19 (4), 271-277, 2009.
- [11] Leite, A. M. D. Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 119 p., 2011.
- [12] Leite, A. M. D., Medeiros, K. M., Araújo, E. M., Maia, L. F., Lira, H. L., Paz, R. A. Membranes from Nylon6/Regional Bentonite Clay. *Materials Science Forum*, 660-661, 784-787, 2010.
- [13] Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Oliveira, A. D., Araújo, H. L. D., Araújo, K. D., Barbosa, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16 (1) 38-45, 2006.
- [14] Silva, T. R. G. Obtenção de filmes poliméricos a partir de nanocompósitos poliamida 6/argila bentonítica. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande, 2010.
- [15] Medeiros, P. S. S. Obtenção de membranas planas a partir de nanocompósitos de poliamida6/argila bentonítica para aplicação na separação água-óleo. Monografia ANP/PRH-25, Universidade Federal de Campina Grande - UGCG, Campina Grande, 2012.
- [16] Nóbrega, K. C. Controle da morfologia na obtenção de membranas a partir de nanocompósitos de poliamida 6 para aplicação no setor de petróleo e gás. Monografia ANP/PRH-25, Universidade Federal de Campina Grande - UGCG, Campina Grande, 2012.
- [17] Nóbrega, K. C., Wanderley, A. S. D., Leite, A. M. D., Araújo, E. M., Melo, T. J. A. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. *REMAP*, 6 (2), 84-90, 2011.
- [18] Carvalho, R. B. Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente. Tese de Doutorado em Ciência em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [19] Medeiros, K. M. Desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica obtidas por solução para separação água-óleo. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2010.
- [20] Santos, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda., v. 3, 1992.
- [21] Kohan, I. M. Nylon plastics handbook, Hanser Publishers, Munich, 1995.
- [22] 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. REMAP, 8 (1), 36-43, 2013.
- [23] Poletto, P., Duarte, J., Thürmer, M. B., Zeni, M. Estudo de membranas de poliamida preparadas pelo método de inversão de fases a partir do sistema ternário água/ácido clorídrico/poliamida 66. Revista Iberoamericana de Polímeros, 11 (7), 550-557, 2010.
- [24] Maia, L. F. Desenvolvimento de nanocompósitos de nylon6 para aplicação em membranas para separação óleo/água. Monografia ANP/PRH-25, Universidade Federal de Campina Grande - UGCG, Campina Grande, 2008.
- [25] Medeiros, V. N. Obtenção de argila organofílica para preparação de nanocompósitos de poliamida 6.6 para aplicações em membranas para separação água-óleo. Monografia ANP/PRH-25, Universidade Federal de Campina Grande - UGCG, Campina Grande, 2009.
- [26] Kojuch, L. R. Obtenção de membranas para separação de água-óleo a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6. Monografia ANP/PRH-25, Universidade Federal de Campina Grande - UGCG, Campina Grande, 2010.
- [27] Shih, C. H., Gryte, C.C., Cheng, L. P. Morphology of membranes formed by the isothermal precipitation of polyamide solutions from water/formic acid systems. Journal of Applied Polymer Science, 96, 944-960, 2005.
- [28] Cheng, L. P., Lin, D. J. L., Chang, C. L., Lee, C. K. Fine structure and crystallinity of nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/nylon 66 system. European Polymer Journal, 42, 356-367, 2006.
- [29] Lin, D. J., Chang, C. L., Lee, C. K., Cheng, L. P. Fine structure and crystallinity of porous nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/ nylon 66 system. European Polymer Journal, 42, 356-367, 2006.
- [30] CONAMA. Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011 que Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes de óleos e graxas de origem mineral, proveniente do petróleo. Publicada no DOU n° 92, p. 89, 2011.