



COMPROMETIDA COM A PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA ENGENHARIA E DAS CIÊNCIAS MECÂNICAS

VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA66/ARGILA BENTONÍTICA OBTIDAS POR SOLUÇÃO

Keila Machado de Medeiros, keilamm@ig.com.br¹
Luana Rodrigues Kojuch, luanakojuch@yahoo.com.br¹
Elaine Patrícia Araújo, elainepatriciaaraujo@yahoo.com.br¹
Edcleide Maria Araújo, edcleide@dema.ufcg.edu.br¹
Hélio de Lucena Lira, helio@dema.ufcg.edu.br¹

¹Universidade Federal de Campina Grande-UFCG. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó. Cep: 58.109-970, Campina Grande – PB.

Resumo: Os processos de separação com membranas apresentam como principais atrativos, o baixo consumo de energia, maior eficiência na separação, simplicidade de operação e alta qualidade do produto final. Membranas podem ser películas poliméricas ou inorgânicas que funcionam como uma barreira semipermeável para uma filtração em escala molecular, separando duas fases. Neste trabalho, foram obtidas membranas microporosas de híbridos orgânico/inorgânico de poliamida66 com 1 e 5% de argila bentonítica constituída de silicatos em camadas provenientes do interior da Paraíba. A argila foi 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 2h. As membranas possuem características adequadas para uso em microfiltração na separação do óleo presente na água emulsionada. As amostras de argila sem tratamento e organofilizadas foram caracterizadas por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG). Enquanto que, as membranas foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e DRX. Os resultados de FRX e DRX comprovaram a presença do sal quaternário de amônio na estrutura da argila, após a mesma passar pelo processo de organofilização. Por TG, observou-se que a argila tratada apresentou maior estabilidade térmica quando comparada com argilas organofilizadas com outros sais, reportados na literatura. Através da análise por DSC, foi visto que praticamente não houve alteração da temperatura de fusão das membranas em relação à poliamida66 pura. Por meio do difratograma de raios-X, foi possível perceber que as membranas com 1% de argila ACT permaneceram com estrutura esfoliada, apresentando distribuição e tamanho de poros adequados, indicando a viabilidade das mesmas para separação água-óleo.

Palavras-chave: membranas, nanocompósitos, poliamida66, argila bentonítica.

1. INTRODUÇÃO

Os processos comuns de separação incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos entre outros. Cada um desses processos tem sérias limitações, sejam de ordem energética, como no caso de tratamentos térmicos e mecânicos, sejam de ordem química, pois tratamentos como a demulsificação química necessitam de uma posterior remoção dos aditivos. Processos que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, facilidade de operação, vasta aplicabilidade, entre outras vantagens são os que utilizam membranas como princípio ativo de seu funcionamento (Silva, 2003).

As membranas são meios filtrantes, em geral produzidos a partir de materiais poliméricos, que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares. Como barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro, as membranas são capazes de promover separações em sistemas onde os filtros comuns não são eficientes (Dias, 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 boas propriedades a baixos níveis de carga quando comparados à matriz pura e aos

compósitos convencionais. A dispersão uniforme da nanocarga de argila no polímero 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 com 1 e 5% de argila constituída 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 sem tratamento e organofilizadas foram caracterizadas por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG). Enquanto que, as membranas foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e DRX.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a argila BRASGEL PA (sódica ativada), fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. 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 poliamida66, comercialmente conhecida como Technyl A216, fornecida em grânulos pela Rhodia/SP.

2.2 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.

2.3 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.

3. 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
SiO₂	62,41	65,20
Al₂O₃	19,61	16,59
Fe ₂ O ₃	9,91	11,08
MgO	3,04	3,18
Na₂O	1,57	-
CaO	1,56	1,12
TiO ₂	0,86	1,10
Br	-	0,70
K ₂ O	0,51	0,54
BaO	0,28	-
S ₀ ₃	0,14	0,27
MnO	0,05	0,05
V ₂ O ₅	-	0,04
Rb ₂ O	-	0,03
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02
ZrO ₂	-	0,01
SrO	0,01	0,01
ZnO	0,01	-
Y ₂ O ₃	-	-
C	-	-

Difração de Raios-X (DRX)

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

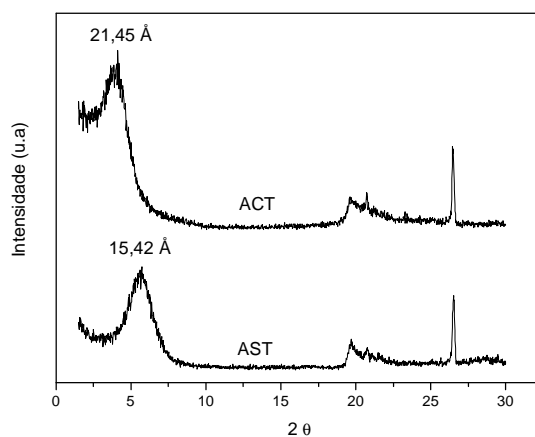


Figura 1. Difratograma da argila sem tratamento (AST) e tratada (ACT) com o sal Cetremide®.

Para a argila sem tratamento, verificou-se o espaçamento interplanar basal (d_{001}) de 15,42 Å, já para a argila organofílica foi de aproximadamente 21,45 Å. 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).

Termogravimetria (TG)

Por meio da técnica de termogravimetria foi possível obter as curvas em atmosfera de ar das argilas AST e ACT, como pode ser visto na Figura 2.

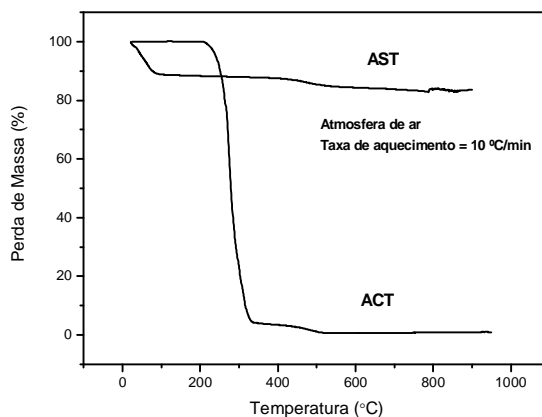


Figura 2. Curvas de Termogravimetria da argila AST e ACT.

Observa-se para a argila AST a ocorrência de duas etapas de decomposição: uma referente à perda de água adsorvida entre 20°C e 105°C e a outra entre 360°C a 580°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para a argila ACT, observa-se uma perda de massa, na faixa de 200 a 380°C aproximadamente, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio. A partir dessa faixa de temperatura, inicia-se a decomposição final do sal Cetremide®. Com base nos resultados obtidos é possível confirmar a organofilização da argila pela ausência de perda de massa de água adsorvida em relação à argila AST.

Caracterização das Membranas

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentados os termogramas obtido por DSC das membranas de poliamida66 com 1 e 5% de argila AST e ACT.

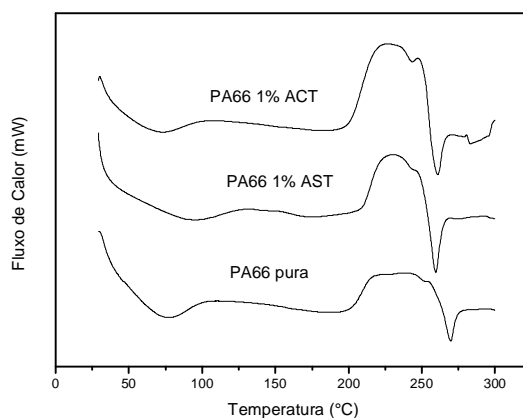


Figura 3: DSC das membranas de PA66 pura e de PA66 com 1% de argila AST e ACT.

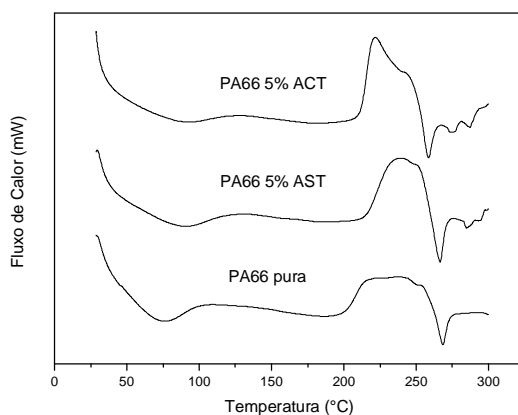


Figura 4: DSC das membranas de PA66 pura e de PA66 com 5% de argila AST e ACT.

Pode-se observar que o comportamento térmico da matriz e de todas as composições estudadas foram semelhantes. Nesses termogramas, observa-se também um comportamento semelhante no que diz respeito ao formato dos picos e suas posições. Verificou-se um pico endotérmico na faixa entre 75 e 100 °C, provavelmente referente à volatilização do ácido fórmico e da água que foram utilizados para a preparação das membranas (Leite, 2008).

Pode-se observar também um pequeno alargamento dos picos das membranas de poliamida66 com tratamento de 1 e 5% em relação à poliamida66 pura. As diferenças de alturas dos picos podem ser atribuídas à espessura dos filmes feitos, à distribuição lamelar e à recristalização do polímero como resultado do processo de dissolução no ácido.

Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 5 e 6 apresentam os difratogramas obtidos por DRX das membranas com poliamida66 pura e de PA66 com 1 e 5% de argila AST e tratada ACT, respectivamente.

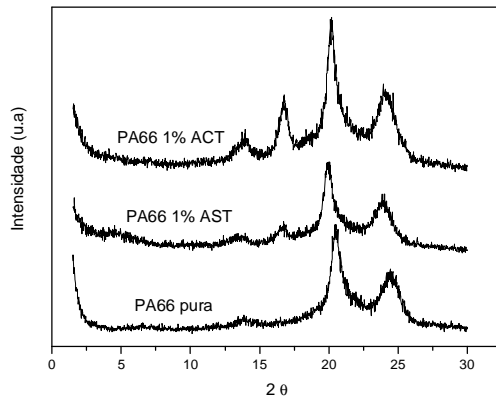


Figura 5: Difratogramas das membranas PA66 pura e PA66 com 1% de argila AST e ACT.

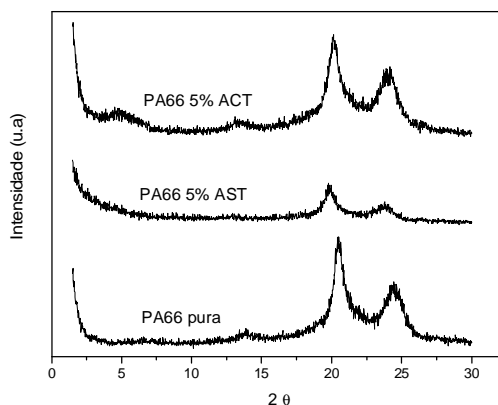


Figura 6: Difratogramas das membranas PA66 pura e PA66 com 5% de argila AST e ACT.

Nas Figuras 5 e 6, podemos perceber a presença de dois picos, em 2θ de aproximadamente 20° e 24° , para todas as membranas estudadas, indicando a formação de uma fase cristalina da poliamida, denominada de fase α (alfa) (Kohan, 1995). A presença de dois picos, em 2θ de aproximadamente 13° e 16° , para as composições com 1% de argila, provavelmente devido à recristalização da poliamida66 como resultado do processo de dissolução no ácido fórmico.

Com a introdução da argila é possível notar diferenças nos difratogramas, ou seja, com o aumento do teor de argila, há ocorrência de um ombro no intervalo de 4 a $5,5^\circ$. Este sendo mais evidente para o teor de 5% de argila que pode estar relacionado à intercalação/esfoliação parcial das lamelas da argila na matriz polimérica. Aparentemente, a membrana com 1% de argila ACT terão melhores propriedades de barreira, devido a sua estrutura esfoliada, indicando a viabilidade das mesmas para separação água-óleo.

4. CONCLUSÕES

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

A análise química por fluorescência de raios-X indicou 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 bentonítica pelo processo de organofilização e aumento da distância interplanar basal. Por TG, observou-se que a argila tratada apresentou maior estabilidade térmica se comparada com argila AST. Por DSC, verificou-se 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, percebeu-se que as membranas apresentaram estrutura intercalada e/ou parcialmente esfoliada. Aparentemente, a membrana com 1% de argila ACT terão melhores propriedades de barreira, devido a sua estrutura esfoliada, indicando a viabilidade das mesmas para separação água-óleo.

5. 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.

6. REFERÊNCIAS

- Barbosa, R., 2005, 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.
- Dias, T., 2006, Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada. Revista e Portal Meio Filtrante, Ano V, Edição nº 23.
- Espeso, J., Lozano, A.E., Campa, J.G., Abajo, J., 2006, Effect of Substituents on the Permeation Properties of Polyamide Membranes. Journal of Membrane Science. EUA, v.280, n.77, p.659-665.
- Kaempfer, D., Thomann, R., Mulhaupt, R., 2002, Melt Compounding of Syndiotactic Polypropylene Nanocomposites Containing Organophilic Layered Silicates and in Situ Formed Core/Shell Nanoparticles. Polymer. v. 43, p. 2909-2916.
- Kohan, I.M., 1995, Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers, Munich Vienna New York.
- Leite, A.M.D., 2008, Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande.
- Magaraphan, R., Lilayuthalert, W., Sirivat, A., Schwank, J.W., 2001, Preparation, Structure, Properties and Thermal Behavior of Rigid-rod Polyimide/Montmorillonite Nanocomposites. Composites Science and technology, v. 61, p. 1253-1264.
- Maia, L.F., 2008, Desenvolvimento de Nanocompósitos 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.
- Santos, P.S., 1989, Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda.
- Silva, A.A., 2003, Estudo de Membranas Cerâmicas na Separação Água/Óleo. Monografia ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.

7. DIREITOS AUTORAIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HYBRID MEMBRANES POLYAMIDE66/BENTONITE CLAY OBTAINED BY SOLUTION

Keila Machado de Medeiros, keilamm@ig.com.br¹
Luana Rodrigues Kojuch, luanakojuch@yahoo.com.br¹
Elaine Patrícia Araújo, elainepatriciaaraujo@yahoo.com.br¹
Edcleide Maria Araújo, edcleide@dema.ufcg.edu.br¹
Hélio de Lucena Lira, helio@dema.ufcg.edu.br¹

¹Universidade Federal de Campina Grande-UFCG. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó. Cep: 58.109-970, Campina Grande – PB.

Abstract. The separation processes with membranes have main attractions, compared to conventional separation processes, low energy consumption, increased efficiency in separation, simple operation and high quality final product. Membranes can be polymeric films or inorganic that act a semipermeable membrane filtration to a molecular scale, separating two phases. In this work, we obtained microporous membranes of hybrid organic/inorganic polyamide66 with 1 and 5% bentonite clay consisting of silicate layers from the into of Paraíba. The clay was treated with a quaternary ammonium salt to make it organophilic. The membranes in the form of thin films were prepared using the technique of immersion-precipitation from the nanocomposites by solution, with a reaction time of pre-determined 2h. The membranes have characteristics suitable for use in microfiltration for separation of oil in emulsified water. Samples of clay without treatment and organophilized were characterized by fluorescence X-ray (XRF), X-ray diffraction (XRD) and Thermogravimetry (TG). While, the membranes were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and XRD. The results of XRF and XRD confirmed the presence of quaternary ammonium salt in the structure of clay, after organophilization process. By TG, it was observed that the treated clay showed higher thermal stability compared to organoclays with other salts, reported in the literature. Through analysis by DSC, this has been observed no change in melting temperature of the membranes in relation to polyamide66 pure. Through the diffractogram of X-rays, it was revealed that the membranes with 1% clay ACT remained with exfoliated structure, with distribution and adequate pore size, indicating their feasibility for water-oil separation.

Keywords: *membranes, nanocomposites, polyamide66, bentonite clay.*

Todos os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.