

## A INFLUÊNCIA DA TOP-LAYER DE PA 66 NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA–ÓLEO USANDO MEMBRANAS COMPÓSITAS<sup>1</sup>

Dionísio Biron<sup>1</sup>, Patrícia Poletto<sup>1</sup>, Mara Zeni<sup>1</sup>, Sérgio R. Fontes<sup>2</sup>, Venina dos Santos<sup>1\*</sup>

1) Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brazil. Correio electrónico: \*vsantos2@ucs.br ; dbiron@ucs.br; ppoletto@ucs.br; mzandrad@ucs.br

2) Universidade de São Paulo (USP), Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP–Brazil. Correio electrónico: srfontes@eesc.usp.br

*Recibido: Septiembre 2012; Aceptado: Noviembre 2012*

### RESUMO

Neste trabalho, a superfície interna de tubos cerâmicos de alumina foi impregnada com solução de poliamida 66 (PA 66), 5% (m/v), em ácido fórmico. Foi usada água como não solvente no banho de precipitação do processo de inversão de fases. Foram preparadas membranas compósitas PA 66–alumina com uma e duas impregnações. As membranas foram avaliadas em ensaios de permeabilidade e eficiência de separação de emulsões óleo/água. Os resultados obtidos mostraram que as membranas compósitas preparadas com PA66 são eficientes na separação de emulsões de água/óleo. Quando comparados aos resultados, em concentrações maiores de óleo o fluxo diminui e a retenção aumenta de modo significativo, para o suporte cerâmico e membranas com uma e duas impregnações, a membrana com duas impregnações de PA66 apresenta maior eficiência (< 92 mg.L<sup>-1</sup>).

**Palavras-chaves:** membranas compósitas; membranas PA66–alumina; separação água–óleo.

### ABSTRACT

In this work, the inner surface of alumina ceramic tubes was impregnated with solution of polyamide 66 (PA 66), 5 (%wt) in formic acid. Water was used as not solvent in the bath of the precipitation phases reversal process. Composite membranes were prepared PA 66–alumina with one and two impregnations. The membranes have been assessed in tests of permeability and separation efficiency of oil /water emulsions. The results showed that the composite membranes prepared with efficient separation of PA66 are water/oil emulsions. When compared to the results in higher concentrations the oil flow slows and retention increases significantly, for ceramic membrane support and with one and two impregnations, the membrane with two impregnations of PA66 presents greater efficiency (< 92 mg.L<sup>-1</sup>).

**Keywords:** composite membranes; PA66–alumine membranes; oil/water separations.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de processos de separação por membranas (PSM) tem sido amplamente utilizado em vários processos industriais. Atualmente, a preocupação com questões ambientais fez com que a procura por tratamentos empregando tecnologias limpas aumentasse a utilização dos PSM [1, 2]. As membranas poliméricas são muito utilizadas, mas apresentam limitações tais como, durabilidade, resistência a altas temperaturas, condições de limpeza, entre outras. Membranas cerâmicas são aplicadas em muitos processos de separação, porém não apresentam habilidade de remoção de contaminantes orgânicos em nível de partes por bilhão (ppb), pois o material cerâmico não apresenta atividade seletiva [3]. Por tanto, muitas membranas têm sido preparadas pela deposição de polímeros em superfícies cerâmicas, unindo as vantagens de cada material. Em trabalhos

<sup>1</sup> Trabalho apresentado no VIIITH Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology. CITEM 2012. Salta, Argentina, abril de 2012.

relatados na literatura [3, 4], membranas compósitas ou híbridas são preparadas a partir de blenda de materiais orgânicos e inorgânicos para diversas aplicações [5] descreveram um método para a preparação de reatores de membranas catalíticas, usados na decomposição do metil ter–butil éter (MTBE). Estes reatores são constituídos de um tubo de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usado como suporte poroso, o qual é mergulhado em soluções de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO), ácido 12-tungstênio fosfórico (PW) e PW-PPO, pelo método “*dip coating*”, são depositas camadas dando origem a três tipos de membranas compósitas: PW-PPO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PW-PPO/PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PW/PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em função da sequência de deposição. A preparação dessas novas membranas tem resultado na melhoria das características de permeabilidade e seletividade. *Maximous et al.* [4] modificaram as características e a performance de membranas de poliétersulfona com a adição de partículas de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), resultando em aumento da porosidade e na redução da hidrofobicidade da superfície. No trabalho de *Matsumoto et al.* [6], membranas cerâmicas compósitas foram preparadas a partir de polisulfona sulfonada sobre suporte de alumina resultando em membranas de ultrafiltração de alto fluxo permeado.

*Colle et al.* [7] preparou membranas compósitas a partir da impregnação química de citrato de zircônio no interior de tubos cerâmicos aplicando-as a desemulsificação de óleo de girassol.

O objetivo deste trabalho é preparar e verificar a influência do número de impregnações (camadas) de polímero em membranas híbridas de alumina/poliamida 66 (PA66) na permeabilidade e seletividade de emulsões óleo/água.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Preparação das membranas.** As membranas foram preparadas por *dip-coating*, a partir da impregnação da solução de poliamida 66 (PA 66) (*Rhodia Technyl*) no interior do suporte cerâmico tubular. Os suportes com diâmetros interno de 8 mm e externo de 12 mm, comprimento de 210 mm e tamanho médio dos poros de 0,5 µm, foram fornecidos por *Tecnicer-Cetebra (Brasil)*. A solução de PA 66 foi preparada na concentração de 5% (m/v) usando ácido fórmico (*Merck*) como solvente. O tubo cerâmico foi fechado em um dos lados e a solução mantida no interior do tubo por duas horas. O excesso de solução foi retirado e o tubo foi imerso em água destilada por 30 min para a formação da camada seletiva de poliamida por meio do processo de inversão de fases. A água destilada foi utilizada como não-solvente para obtenção da *top-layer* da membrana compósita PA 66-alumina. As membranas compósitas permaneceram por 6 h a 30 °C em estufa a vácuo para eliminar o excesso de solvente. A segunda deposição de PA 66 foi realizada da mesma maneira descrita anteriormente.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da secção transversal

das membranas compósitas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura – *SEM ZEISS–LEICA/400*. As membranas foram fraturadas e metalizadas através de um *sputtering* com uma fina camada de ouro antes de sua caracterização.

**2.2. Ensaios de permeação–separação de emulsões óleo/água.** Foram testadas três concentrações das emulsões óleo/água ( $15, 46$  e  $92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). As emulsões foram preparadas por agitação mecânica durante 10 min. Todos os ensaios foram realizados à pressão de 150 kPa. Os suportes com e sem impregnação foram caracterizados por fluxo de permeado ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) calculado de acordo com a Eq. 1:

$$J_w = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

Onde  $V$  é o volume do permeado (L),  $A$  é a área da membrana ( $\text{m}^2$ ) e  $\Delta t$  é o tempo de permeação (h).

A retenção de óleo foi medida a partir das concentrações de carbono orgânico total na alimentação e no permeado (semi-automatic benchtop total organic carbon analyser, *StarTOC*, da *Star Instruments, Inc.*). O percentual de retenção foi calculado pela Eq. 2:

$$\% RP = \left( 1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde  $C_p$  é a concentração medida no permeado e  $C_f$  é a concentração medida na alimentação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A MEV foi realizada para verificar a impregnação da PA 66 sobre o suporte cerâmico e identificar a *top layer* do polímero na superfície do suporte.

A presença da PA 66 na superfície pode ser observada nas Figuras 2a e 2b, quando comparadas as Figuras 1a e 1b. Foi possível observar que ocorreu um bom recobrimento da superfície do suporte, Figura 2a.

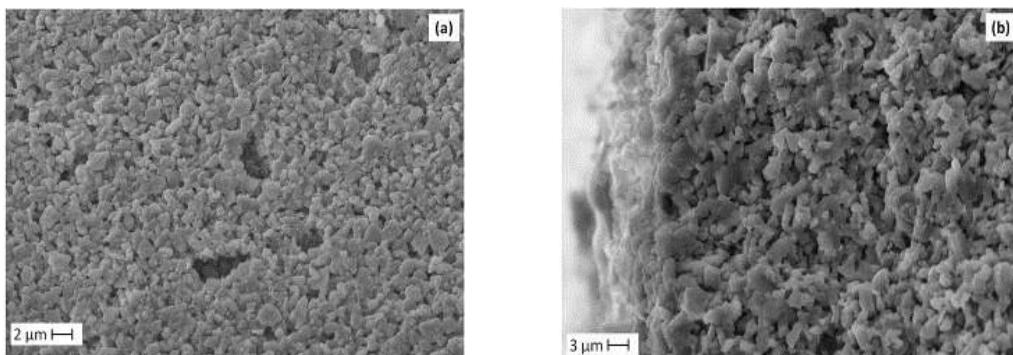


Figura 1. Micrografia (MEV) do suporte: (a) superfície (b) seção transversal

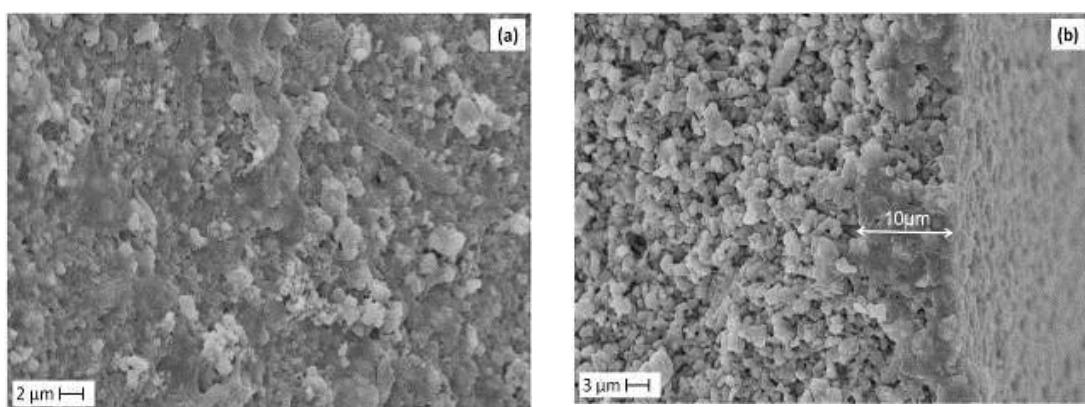


Figura 2. Micrografia (MEV) da membrana compósita com uma impregnação de PA 66: superfície (b) seção transversal.

O *top-layer* de poliamida 66 apresentou uma espessura de 10 μm, para a membrana compósita obtida com uma impregnação de polímero.

O suporte cerâmico e as membranas compósitas com uma e duas impregnações de PA 66 foram submetidas à permeação das emulsões de diferentes concentrações óleo/água durante uma hora e o fluxo médio foi obtido. A Figuras 3a, 3b e 3c mostra a dependência do fluxo permeado e a retenção em relação à concentração óleo/água da alimentação.

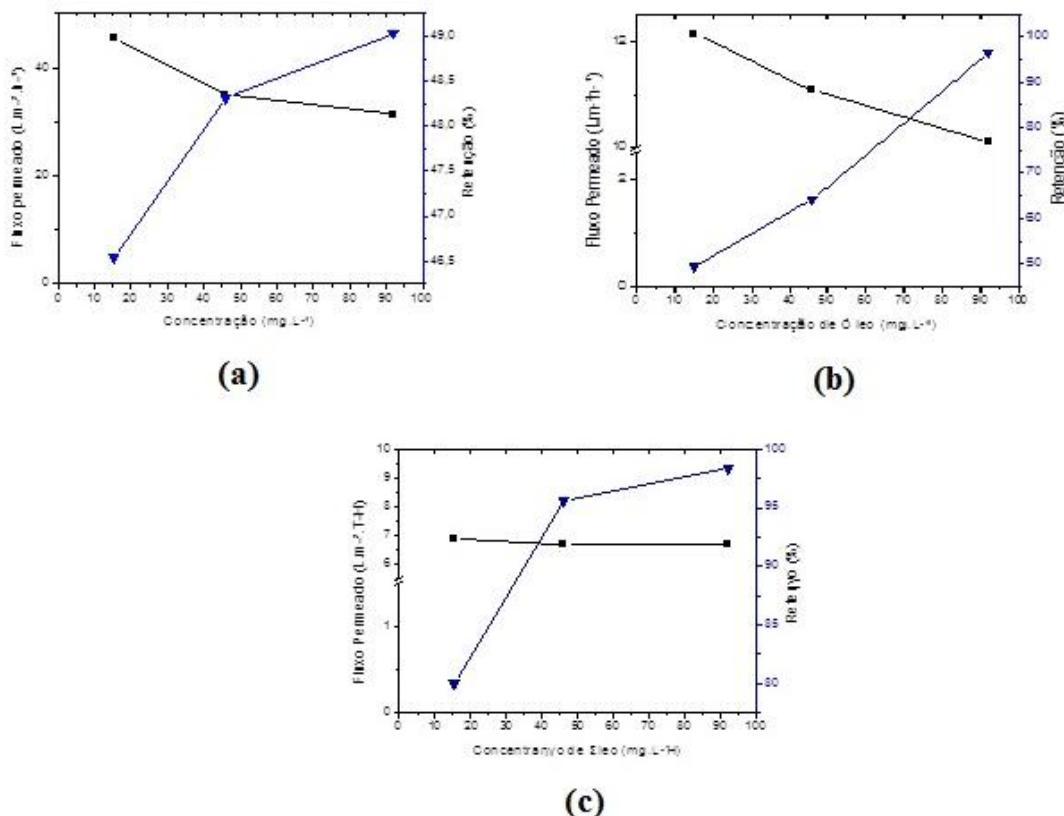


Figura 3. Fluxo e retenção para emulsão água-óleo do: (a) suporte cerâmico, (b) membrana com uma camada de PA 66 e (c) membrana com duas camadas de PA 66.

O suporte cerâmico apresentou um fluxo de  $28\text{--}32 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , enquanto o sistema com uma e duas camadas de PA66 tiveram fluxos de  $10\text{--}13$  e  $5\text{--}7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , respectivamente. Estes dados demonstram que a camada de PA 66 depositada na superfície da membrana influenciou diretamente o fluxo permeado. Por tanto, quanto maior a espessura da camada de impregnação menor será o fluxo.

Os resultados obtidos mostram que as membranas híbridas preparadas com PA66 são eficientes na separação de emulsões de água/óleo. Quando comparados aos resultados, em concentrações maiores de óleo o fluxo diminui e a retenção aumenta de modo significativo, para o suporte cerâmico e membranas com uma e duas impregnações, a membrana com duas impregnações de PA66 apresenta maior eficiência.

Segundo CONAMA n° 430 [8] e CONSEMA n° 128 [9], que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelecem para óleo vegetal 50 e 30 mg·L, respectivamente a estas resoluções. Na tabela 1 pode ser visto os resultados da concentração de efluente no permeado das membranas e do suporte cerâmico.

Tabela 1. Concentrações finais de óleo no permeado do suporte e membranas.

Concentração (mg·L <sup>-1</sup> )	Suporte		Uma camada		Duas camadas	
	Retenção (%)	Concentração final (mg·L <sup>-1</sup> )	Retenção (%)	Concentração final (mg·L <sup>-1</sup> )	Retenção (%)	Concentração final (mg·L <sup>-1</sup> )
15	46,5	8,03	50	7,5	80	3
46	48	23,92	65	16,1	96	1,84
92	49	46,92	96	3,68	98	1,84

A partir da tabela 1 pode ser observado que as membranas apresentaram valores abaixo da CONSEMA n°128 ,CONAMA n° 430, sendo a concentração de 92 mg·L<sup>-1</sup> o para suporte ,ficou acima da resolução CONSEMA n° 128.

#### 4. CONCLUSÕES

Ocorreu um recobrimento de 10 µm de camada polimérica no suporte cerâmico usando PA 66, com um *top-layer* formando a membrana compósita com uma camada de polímero .

Para os ensaios de permeação e rejeição de emulsões óleo–água foi observado que com o aumento da concentração de óleo, o fluxo permeado diminuiu para todos os sistemas estudados. Isto pode ser atribuído ao aumento da resistência à permeação devido ao aumento do diâmetro das gotículas de óleo. A retenção de 95% é obtida, conforme a concentração da emulsão óleo/água que diminui quando comparada aos resultados apresentados para o suporte e membranas com uma e duas impregnações de PA66, respectivamente. Foram estabelecidos valores de concentração de óleo

abaixo dos valores máximos estabelecidos de lançamento de efluente pela CONAMA nº 430 e CONSEMA nº 128 (< 92 mg·L<sup>-1</sup>) .

**Agradecimentos.** Os autores agradecem a *Universidade de Caxias do Sul*, CNPq, ao NET&F /EESC/USP pelo uso do sistema de microfiltração e a empresa HidroFiltros do Brasil Ltda., pelo financiamento da pesquisa.

#### **REFERÊNCIAS**

1. Habert CA, Borges CP, Nobrega R “*Processos de separação por membranas*”, Rio de Janeiro: e-papers, 2006
2. Patterson JM, Tsai S “*Reinforcement*”, en: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Mark HF, Bikales N, Overbeyer CG, Menges G (Eds), John Wiley & Sons, Inc, New York, 1989, volumen 14, p. 391–410.
3. Tsetsekou A, Arkas M, Kritikak A, Simonetis S, Tsiorvas D “Optimization of hybrid hyperbranched polymer/ceramic filters for the efficient absorption of polyaromatic hydrocarbons from water”, *J. Membrane Sci.*, **311**, 128 (2008)
4. Maximous N, Nakhla G, Wong K, Wan W, *Optimization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PES membranes for wastewater filtration, Sep. Purif. Technol.*, **73**, 294 (2010)
5. Choi JS, Song IK, Lee WY, *Catalysis Today*, **67**, 237 (2001)
6. Matsumoto Y, Sudoh M, Suzuki Y “Preparation of composite UF membranes of sulfonated polysulfone coated on ceramics”, *J. Membrane Sci.*, **158**, 55 (1999)
7. Colle R, Longo E, Fontes SR “Demulsification of water/sunflower oil emulsions by a tangential filtration process using chemically impregnated ceramic tubes”, *J. Membrane Sci.*, **289**, 58 (2007)
8. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE–CONAMA. 1986. Resolução Conama nº430 Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfmcodlegi=646>. Acesso em: 08/08/2012.
9. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE–CONSEMA. Resolução Conama nº 128. Disponível em: [http://www.mundoambiente.eng.br/legislacao/leiAmbientalRS/R128\\_06.pdf](http://www.mundoambiente.eng.br/legislacao/leiAmbientalRS/R128_06.pdf) Acesso em: 08/08/2012.