

EFICIÊNCIA DAS MEMBRANAS POR MEIO DA ANÁLISE DAS GOTÍCULAS DE ÓLEO PRESENTE NAS EMULSÕES OLEOSAS

Keila Machado de Medeiros¹
Camylla Barbosa Silva²
Karyna Steffane da Silva³
Yohanna Jamilla Vilar de Brito⁴
Carlos Antônio Pereira de Lima⁵

INTRODUÇÃO

As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se obter características semelhantes às membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas no preparo de membranas sintéticas (ANADÃO, 2010).

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume total da membrana e é um parâmetro de avaliação importante. Esta pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda ser relativa a toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com um aumento em seus diâmetros médios (HABERT et al., 2006).

Em função das aplicações e a eficiência de separação a que se destinam, as membranas podem apresentar diferentes morfologias (SERGINA, 2005). A porosidade, a espessura, o diâmetro de poros e a permeabilidade são importantes para a escolha da membrana utilizada.

Os poros formados ao longo de toda estrutura das membranas são responsáveis por todas as propriedades que as conferem, tornando úteis em diversas aplicações. Desta forma, a aplicação de determinada membrana depende basicamente de sua morfologia, do material que a constitui e também da técnica de fabricação da membrana (DIAS, 2006).

O material que forma a membrana é determinante quando a afinidade penetrante/membrana é o principal fator envolvido na separação, bem como na seleção das condições de operação. Por outro lado, o preparo da membrana determina a morfologia de membranas anisotrópicas ou isotrópicas e é fundamental para a otimização das propriedades de transporte (HABERT et al., 1997).

A separação utilizando membranas pode ocorrer por diferença na interação dos permeantes com o material que forma a membrana (mecanismo de sorção-difusão) ou por exclusão devido à diferença de tamanho entre as partículas ou moléculas. Na primeira situação as membranas são consideradas densas, ou seja, o transporte dos permeantes ocorre

¹ Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - PB, keilamedeiros@ufrb.edu.br; Professora da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB - BA

² Graduanda pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB - PB, camyllabsilva@hotmail.com;

³ Graduanda pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB - PB, karynasteffane@hotmail.com;

⁴ Mestranda do Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, yohannajvb@gmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB - PB, caplima@uepb.edu.br; Professor da UEPB – PB.

por processos difusivos através dos espaços intersticiais (volume livre) do material que forma a membrana. Na segunda situação as membranas são consideradas porosas, o tamanho dos seus poros e sua distribuição de tamanhos irá determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através de seus poros, e o transporte ocorre preferencialmente através dos poros, predominando o mecanismo de transporte convectivo (HABERT et al., 2006). Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo a avaliação da eficiência das membranas por meio da análise do ângulo de contato e do tamanho das gotículas de óleo presente na obtenção das emulsões oleosas.

METODOLOGIA

Materiais

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a argila BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande-PB. Para a produção da argila organofílica foi utilizado o sal Cetremide®, fabricado pela Vetec, São Paulo/SP. A matriz polimérica utilizada foi a poliamida 6, fornecida pela Rhodia/SP. O ácido fórmico fabricado pela Vetec, São Paulo/SP, foi utilizado como solvente para dissolver a matriz polimérica e produzir as membranas. O cloreto de cálcio (CaCl_2) foi utilizado como sal inorgânico para atuar como agente porogênico. Foi obtido microemulsões a partir de um efluente sintético com 50, 100 e 200 ppm de um óleo comercial para motores automotivos de Modelo F1 SUPER PLUS (SJ), Ipiranga, tratando-se de um óleo lubrificante multiviscoso, de viscosidade SAE 25W50 e desempenho API SF.

Métodos

A argila bentonítica sódica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio Cetremide® (brometo de hexadeciltrimetil amônio). Depois de realizada a modificação orgânica da argila, partiu-se para a preparação dos nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão, que consiste em fundir o polímero e misturá-lo sob cisalhamento, com a argila. Utilizou-se como solvente o ácido fórmico. Para efeito de comparação, foi utilizada argila com tratamento (ACT) e argila sem tratamento (AST). A produção das membranas foi realizada utilizando a técnica de inversão de fase através da precipitação por imersão. Além disso, foram preparadas emulsões de óleo em água em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com um velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 30 minutos e 1 hora.

Caracterização das Emulsões Oleosas e Membranas

Microscopia Óptica

A análise de microscopia óptica (MO) foi realizada no equipamento LEICA M750 com câmara CCD e lentes da LEICA embutidos, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG. O MO foi utilizado para obter imagens reais com luz polarizada das emulsões oleosas com 50, 100 e 200 ppm, com uma escala fixa de 20 μm .

Ângulo de Contato

Para quantificar o ângulo de contato (θ) das membranas obtidas foi utilizado o método em que uma gota de água e de óleo, de aproximadamente 5 μL de volume foi colocada suavemente sobre a superfície das membranas que tiveram seus ângulos medidos 10 segundos após sua deposição (tempo de estabilização). Foi registrada a imagem de 3 gotas dispostas sob as superfícies das membranas para obtenção da média dos ângulos obtidos. O ângulo de

contato entre a gota e a superfície das membranas foi medido por análise de imagem através do programa Angle Calculator. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG.

DESENVOLVIMENTO

A tensão superficial de um líquido permite avaliar características qualitativas e quantitativas da superfície do sólido sobre o qual é depositado. A interação entre o líquido e o sólido faz com que o ângulo de contato seja o método mais utilizado para medir tensão superficial de sólidos. O comportamento do ângulo de contato (θ) pode ocorrer para diferentes situações de molhabilidade de uma superfície: para $\theta = 0^\circ$, a superfície é totalmente hidrofílica; para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica; para $90^\circ < \theta < 180^\circ$, a superfície é hidrofóbica; para $\theta = 180^\circ$, a superfície é totalmente hidrofóbica (BASTOS, 2010).

As emulsões são dispersões coloidais formadas por uma fase dividida designada de interna, dispersa ou descontínua, e por uma fase que rodeia as gotículas, designada externa, dispersante ou contínua. O óleo contido nas emulsões de óleo em água tem a tendência de assumir a forma que produza menor área superficial exposta, sendo esta a forma de uma esfera. Quando óleo estiver em contato com a água, no qual é insolúvel e imiscível, a força que faz com que cada um deles resista à fragmentação em partículas menores é chamada de tensão superficial (KHAN, et al., 2006).

Kong et al. (2011) relataram a síntese de membranas de nanocompósitos de poliamida/partículas inorgânicas para ultrafiltração relatando que as membranas de nanocompósitos apresentaram desempenho superior ao da poliamida pura. Foi visto que a adição de maiores quantidades de inorgânicos promove um aumento do tamanho dos poros e, conseqüentemente, um aumento no fluxo de permeado.

Huang et al. (2013) desenvolveram membranas de microfiltração compostas por filmes finos de poliamida, que consistiu de uma camada seletiva de poliamida formada por polimerização interfacial em cima de um suporte de nylon. Este suporte intrinsecamente hidrofílico foi usado para aumentar a porosidade e atenuar a polarização de concentração existente no interior da membrana.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da emulsão necessita de dois parâmetros importantes o diâmetro de gota da fase dispersa e sua concentração. Estes dois parâmetros influenciam fortemente a viscosidade, estabilidade e coalescência. A partir das imagens por MO foi visualizado que a estabilidade para todas as emulsões se mantiveram constantes ao longo do tempo, devido o número e o tamanho das gotículas da fase interna não produziram modificações termodinâmicas no valor energético do sistema e nem na sua área superficial. O tamanho das gotículas não foi influenciado pelo tempo de agitação, devido à pequena diferença de 30 minutos, entre os tempos de agitação.

Além disso, a velocidade de agitação de 15.000 rpm foi constante, não provocando alteração significativas no tamanho das partículas das emulsões de óleo em água nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm. Também foi possível perceber nas regiões mais internas gotículas muito pequenas e distorcidas, não podendo ser visualizadas de forma nítida, devido à reflexão da luz na superfície mais externa das maiores gotículas de óleo presentes nas emulsões. Este resultado também foi reportado por Schulz (2005), Khan et al. (2006), Geerker et al. (2008), Schmidts et al. (2009) e Delcolle (2010).

Nas fotomicrografias obtidas por MO, encontram-se as 10 medições realizadas de diâmetros das gotículas na superfície mais externa, inerente às emulsões oleosas do efluente

sintético e essas medições foram analisadas através de Estatística Descritiva. Por meio dos resultados foram revelados vários aspectos dos dados estatísticos obtidos pelos diâmetros das gotículas, discriminando, tais valores: a média, desvio padrão, o mínimo, o primeiro quartil (Q1), a mediana, o terceiro quartil (Q3) e o máximo.

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar pelos diâmetros médio das gotículas, que as emulsões oleosas com 50 ppm/30min apresentaram valor médio de 6,94 μm , com valor mínimo de 5,14 μm . As emulsões com 50 ppm/1 hora se mostraram como sendo as de maior tamanho de gotículas, com valor máximo de 11,22 μm e valor médio de 7,76 μm . As emulsões com 100 ppm/30 min juntamente com as de 50 ppm/1 hora apresentaram maior dispersão dos valores de tamanho das gotículas. É importante ressaltar que ao separar os valores de diâmetro das gotículas por emulsões, podem surgir pontos discrepantes que não eram evidentes nos dados agregados, pois eles são identificados em relação à tendência central e variabilidade da emulsão ao qual pertence.

De maneira geral, independente do tempo de agitação, foi possível constatar que não houve grandes diferenças entre as emulsões, no que diz respeito aos valores da média, máximo e o mínimo, inerentes ao tamanho do diâmetro das gotículas. Além disso, o menor tempo de 30 minutos de agitação, foi suficiente para obter um tamanho de diâmetro de gotículas médio de 6,87 μm , estando relacionado com a concentração de 200 ppm, atuando desta forma, como uma barreira para retenção das emulsões oleosas, independente da concentração utilizada.

Os dados dos diâmetros das gotículas foram tabulados e devidamente analisados, através da Análise de Variância - ANOVA, com um nível de significância de 95%. Para testar a Hipótese de Nulidade (H_0), utilizou-se o teste comparando as diferenças entre o valor de F ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$) e valor-P (se valor-P $< \alpha$). Foi realizado o teste F, não encontrando evidências de diferenças significativas, ao nível de 5% de probabilidade, entre as variações de tempo das emulsões oleosas, pois o valor de $F_{\text{calculado}} = 0,81 < F_{\text{crítico}} = 2,42$ e com o valor-P $> 0,05$. Neste sentido, não rejeitamos a hipótese de nulidade H_0 , ou seja, não há evidências de diferença significativa entre os parâmetros (concentração e tempo) na produção das emulsões, com relação ao tamanho do diâmetro médio das gotículas, ao nível α de significância escolhido. Portanto, baseado na análise estatística, optou-se pela a escolha do menor tempo de agitação (30 minutos) para a preparação das emulsões oleosas.

Todas as membranas foram avaliadas com uma gota de água destilada e também com óleo sintético. Para realização das medidas de ângulo de contato, a superfície sólida deve ser exposta ao ar ou ao líquido dependendo do que se quer medir. Se o interesse for no ângulo de contato entre sólido-líquido-ar, a superfície sólida deve estar exposta ao ar, se o interesse for no ângulo de contato interfacial entre dois líquidos, a superfície sólida deve estar imersa em um dos líquidos.

Analisando os ângulos obtidos, verificou-se que a membrana de poliamida apresentou um maior ângulo de contato em comparação com as membranas de nanocompósitos. É possível ainda verificar que a presença da argila influenciou na diminuição do ângulo de contato. E esta diminuição, foi diretamente proporcional ao aumento no percentual de argila. As membranas com AST apresentaram ângulos de contato menores do que as ACT. Provavelmente, este fato ocorreu devido à AST possuir ligações insaturadas das camadas superficiais dos átomos, proveniente da alta energia livre superficial, cuja magnitude determina a natureza, a peculiaridade superficial da argila e a habilidade de o mesmo reagir com água, facilitando a adsorção de íons existentes na interface AST/água.

Uma condição para que a água seja adsorvida pela superfície da argila é que a força de adesão água/argila exceda o trabalho de coesão da água, ocorrendo a molhabilidade da superfície hidrofílica da argila pela água. Já a ACT, possui um ângulo de contato um pouco maior em relação à AST, devido a sua compatibilidade química com a poliamida 6 (PA6),

provocar uma redução na sua energia livre superficial e conseqüentemente, no seu grau de hidratação. Este resultado foi retratado por Meiron et al. (2004), Leite et al. (2011), Maia (2012), Salmoria et al. (2013) e Yu et al. (2014).

Ainda, foi visto que as membranas de PA6 e a partir dos nanocompósitos apresentaram maiores ângulos de contato para a água quando comparados com os ângulos obtidos com o óleo. Este comportamento pode estar associado à característica da PA6 pura que contém predominantemente grupos CH, em detrimento dos grupos polares (CONH) o que pode conferir uma maior afinidade do óleo pela membrana. Além disso, o óleo possui em sua composição: aditivos, detergentes, dispersante, que aumenta o poder de adsorção da gota de óleo com a superfície das membranas. Além de existir uma interação física do óleo com relação o tamanho de poros na superfície das membranas, conforme observado por Meiron et al. (2004), Delcolle (2010), Leite et al. (2011), Maia (2012) e Salmoria et al. (2013).

Todas as membranas com adição do sal inorgânico também foram avaliadas com uma gota de água destilada e também com óleo sintético. Foi verificado que a membrana de PA6 pura apresentou um maior ângulo de contato em comparação com as membranas de nanocompósitos. Ainda, foi possível detectar que a presença da argila e do CaCl_2 influenciou na diminuição do ângulo de contato. E esta diminuição, foi diretamente proporcional ao aumento no percentual de argila, e as AST apresentaram ângulos de contato menores do que as ACT. Além disso, verificou-se que a membrana obtida de PA6 pura e a partir dos nanocompósitos apresentaram maiores ângulos de contato para a água quando comparados com os ângulos obtidos com o óleo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio do ângulo de contato, verificou-se que as membranas obtidas a partir da PA6 e dos nanocompósitos com e sem aditivo apresentaram maiores ângulos para a água destilada quando comparadas aos ângulos obtidos com o óleo sintético. Nas fotomicrografias de MO, foi constatado que a variação na concentração de óleo e no tempo de agitação de 15.000 rpm utilizada na preparação das emulsões oleosas, não provocou alterações no diâmetro médio das gotículas de óleo. Foi obtido um diâmetro adequado das gotículas entre 6 e 8 μm para sua retenção e obtenção de um fluxo de permeado satisfatório. Portanto, ficou constatado que as membranas de nanocompósitos apresentaram potencial para a separação dessas gotículas de óleo, com um aumento significativo de fluxo para o tratamento das emulsões oleosas.

Palavras-chave: Membranas; Ângulo de Contato; Gotículas; Emulsões Oleosas.

REFERÊNCIAS

- ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- BASTOS, D. C. **Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira através do Tratamento por Plasma de SF_6** . Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 97 p., 2010.
- DELCOLLE, R. **Projeto e Manufatura de Membranas Cerâmica Via Prensagem Isostática para Separação de Emulsões Óleo Vegetal/Água por Microfiltração Tangencial**. 147 p. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

DIAS, T. Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Ano V, Edição nº 23, 2006.

GEERKEN, M. J.; GROENENDIJK, M. N.W.; LAMMERTINK, R. G. H.; WESSLING, M. Micro-Fabricated Metal Nozzle Plates Used for Water-In-Oil and Oil-In-Water Emulsification. . **Journal of Membrane Science**. v. 310, p. 374-383, 2008.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 170p., Apostila, 1997.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 1ª ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.

KHAN, A. Y.; TALEGAONKAR S.; IQBAL Z.; AHMED, F. J.; KHAR, R. K. Multiple Emulsions: An Overview. **Journal of Current Drug Delivery**, v. 3, p. 429-443, 2006.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MEDEIROS, V. N.; PAZ, R. A. & LIRA, H. L. Abbass Hashim. (Org.). **Advances in Nanocomposite Technology**. Rijeka, Croatia: InTech Publishers, p. 115-130, 2011.

MAIA, L. F. **Preparação e Caracterização de Membranas Microporosas Obtidas de Nanocompósitos de Poliamida 6**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

MEIRON, T. S.; MARMUR, A.; SAGUY, I. S. Contact Angle Measurement on Rough Surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 637-644, 2004.

SALMORIA, G. V.; MARTINS, W. F. M.; FÚCIO, D. M. Tratamento da Superfície de Cateteres de Poliamida 11 por Plasma de Oxigênio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, nº 4, p. 565-569, 2013.

SCHMIDTS, T.; DOBLER, D.; NISSING, C.; RUNKEL, F. Influence of Hydrophilic Surfactants on the Properties of Multiple W/O/W Emulsions. **Journal Colloid Interface Science**, v. 338, p. 184-192, 2009.

SCHULZ, C. K. **Tratamento de Efluentes Oleosos Utilizando Processos de Separação por Membranas**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 146p., 2005.

SERGINA, L. **Clarificação de Bebidas Fermentadas Utilizando o Processo de Microfiltração**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2005.

YU, H. Y.; KANG, Y.; LIU, Y.; MI, B. Grafting Polyzwitterions onto Polyamide by Click Chemistry and Nucleophilic Substitution on Nitrogen: A Novel Approach to Enhance Membrane Fouling Resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 449, p. 50-57, 2014.