

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS PLANAS DE PEUAPM/PEAD/AGENTE POROGENICO DESTINADAS A SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO

Pedro Ítalo Vidal de Oliveira¹, Eder Henrique Coelho Ferreira², Luís Rivaldo Moreira Alves¹, Romulo Charles Nascimento Leite², Laura Hecker de Carvalho²

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
pedrovidalengdepetroleo@gmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais –

RESUMO

Efluentes oleosos industriais geram sérios danos ao meio ambiente. Remover o óleo desses efluentes é de grande importância. Uma das mais populares formas de tratamento de efluentes é a separação por membranas. As membranas de PEUAPM destinam-se a remoção de pequenas quantidades de óleo emulsionado em água. As propriedades do PEUAPM permitem a confecção de membranas por sinterização. Este trabalho estuda o efeito da adição de um agente porogênico (NaCl) e de um modificador de estrutura (PEAD) na porosidade de membranas planas de PEUAPM. Os efeitos da concentração do NaCl no fluxo do permeado e na separação de emulsões de óleo em água através das membranas foram avaliados. As membranas não modificadas apresentam uma estrutura porosa com acomodação não uniforme dos grãos com maior espaçamento de vazios. A adição do sal promoveu uma maior fusão dos grãos de PEUAPM, não apresentando grandes alterações no fluxo dos permeados. A adição de 10% PEAD promoveu maior aproximação do PEUAPM e uma maior redução no tamanho dos poros sem promover a obstrução, resultando em fluxos de permeados superiores. As membranas obtidas foram caracterizadas por MEV, MO, medidas da permeabilidade e do desempenho em escala de bancada e determinação da concentração de óleo. Segundo o CONAMA, a concentração máxima de óleo permitida para que águas oleosas descartadas é 20 mg/L para óleos minerais. Todas as amostras analisadas atenderam essas exigências. Este estudo mostrou-se um método simples, eficiente e econômico para incrementar o desempenho de membranas planas de PEUAPM utilizadas na separação óleo/água.

Palavras-chave: membranas de PEUAPM, NaCl, PEAD, seletividade, fluidos oleosos.

1. INTRODUÇÃO

Considerável atenção tem sido dada para a descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente, especialmente à vida aquática, pois diminui a penetração de luz e perturba o mecanismo de transferência de oxigênio. Remover óleo de efluentes é um importante aspecto no controle da poluição de várias indústrias [SRIFAROONRAT et al., 1999]. Água misturada com óleo é produzida

em grandes volumes em muitos processos industriais, inclusive na produção de petróleo e refino de óleo. As refinarias de petróleo são geradores de amplas quantidades de efluentes [NICODEM et al., 1998]. A crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separação óleo/água mais eficazes, gerada principalmente pelas legislações ambientais cada vez mais rígidas tem voltado à atenção para o uso de membranas poliméricas. As tecnologias de membranas têm sido bastante

difundidas e empregadas em diversos setores industriais como: separação de gases, dessalinização de águas, controle de emissão e poluição no tratamento de líquidos contaminados derivados da indústria de alimentos, fabricação de metais, produtos têxteis e indústrias química e petroquímica [AL-READHWAN, 2005].

Vários estudos mostram que esforços no intuito de gerar produtos capazes de minimizar ou impedir a poluição de águas por óleo têm sido realizados e que, membranas mais baratas e eficientes, são importantes e necessárias. Neste sentido, é interessante verificar a viabilidade da utilização de um agente porogênico na preparação de membranas porosas a base de PEUAPM (polietileno de ultra alto peso molecular), um polímero hidrofóbico, de peso molecular muito elevado, bastante resistente e de baixo custo.

Este projeto tem como objetivo dar continuidade a estudos anteriores sobre a confecção de membranas tubulares pela adição de um modificador de pó (PEAD Idealis) ao PEUAPM [GOMES e LEITE, 2014; BELO e LEITE, 2015], assim como expandir e aperfeiçoar os estudos de [[DANTAS, 2012] sobre a adição de um agente porogênico (cloreto de sódio – NaCl) na porosidade de membranas poliméricas planas de PEUAPM, visando à redução do

tamanho de poros do sistema e aumento de seletividade das membranas produzidas. Serão sintetizadas membranas planas de PEUAPM/PEAD/Agente porogênico por sinterização. O PEAD (polietileno de alta densidade) apresenta massa molar e viscosidade bastante elevadas, porém, muito menores do que a do PEUAPM. Sua estrutura química equivale a do PEUAPM, o que garante sua compatibilidade, e, sob a ação do calor, é capaz de fluir lentamente, ocupando parte dos espaços entre os grãos de PEUAPM.

As membranas planas obtidas destinam-se à separação de emulsões água/óleo e são avaliadas em função do teor e tipo de carga incorporada.

2. METODOLOGIA

2.1. Peneiramento do NaCl

O NaCl foi peneirado em peneira malha ABNT 12 #200. O mesmo foi colocado inicialmente em estufa a 110 °C/2 h, para remoção da umidade.

2.2. Preparo das membranas (sinterização)

Os pós de PEUAPM (Braskem UTEC 3040), PEAD (Idealis 500) e NaCl (Vetec P.A.) foram misturados em almofariz e então moldados por compressão, aplicando-se pressão de 5,0 t, utilizando-se prensa uniaxial

a temperatura ambiente. Após moldadas, as membranas foram levadas ao forno pré-aquecido a 200 °C/90 min, dando início a sinterização. Decorrida a sinterização, o molde foi retirado da estufa, deixado resfriar a temperatura ambiente e as membranas foram retiradas.

Decorrida a sinterização, o molde foi retirado da estufa, deixado resfriar a temperatura ambiente e as membranas foram retiradas. As amostras contendo NaCl, foram lavadas e submersas em água durante 24 h, para promover a lixiviação das partículas de NaCl antes de serem utilizadas. A Tabela 1 apresenta a composição e a codificação das membranas planas produzidas neste trabalho.

Tabela 1: Membranas obtidas a 200 °C/90 min.

Membrana	% PEAD	% NaCl
M	0	0
M/10%PEAD	10	0
M/5%NaCl	0	5

Onde: M: membrana apenas com PEUAPM. M/10%PEAD: membrana pela mistura de PEUAPM + 10% PEAD; M/5%NaCl: membrana obtida pela mistura de PEUAPM + 5% NaCl.

2.3. Preparo da emulsão água/óleo

Uma emulsão de 100 ppm de óleo lubrificante automotivo (Lubrax SL SAE 20W/50 - API SL) em água foi obtida mantendo-se o sistema em agitação constante a 2500 rpm/3 h.

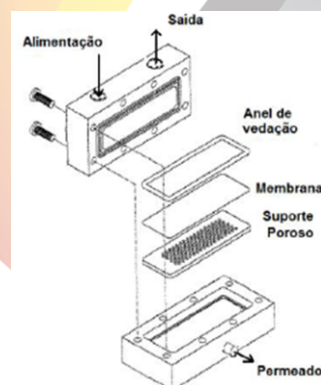
2.4. Caracterização

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

- As superfícies das amostras foram recobertas com ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu modelo SSX-550, operando com voltagem de 15 kV. **Microscopia Ótica (MO)** – Microscópio LEICA M750 com câmera CCD e lentes da LEICA embutidas.

Permeabilidade e Seletividade das Membranas

– sistema em escala de laboratório à temperatura ambiente e pressões constantes. A célula para separação (34,78 cm²) consiste de um suporte para colocação da membrana contendo um ponto de coleta abaixo da membrana e pontos de entrada e saída horizontais através da qual o líquido (água ou emulsão água/óleo) é carregado (Figura 1). O sistema é constituído por: recipiente contendo o líquido, bomba (EMERSON^{TIM} modelo S55JXJZ-6078), célula de separação, manômetro e duas válvulas reguladoras de pressão (Figura 2).



[Petrus, 1997].

Figura 1: Esquema da célula de filtração.



Figura 2: Sistema de filtração com ampliação célula de filtração exposta abaixo.

O líquido é sugado do recipiente, através da bomba de recirculação e circulado pela célula de separação. O líquido escoar, dentro do módulo, paralelamente à superfície da membrana e é retornado para o tanque de alimentação do sistema e, parte permeia através da membrana (fluxo transversal). A pressão transmembrana é gerada pela própria vazão de recirculação e pela válvula reguladora de vazão e o permeado é coletado. A permeabilidade das membranas à água deionizada e à emulsão água/óleo foi avaliada para pressão variando de 0 a 1 Kgf/cm². O fluxo mássico (J) de líquido através das membranas foi determinado pela Equação 1. Este parâmetro permite avaliar a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo, em uma determinada área, ou seja, o desempenho da membrana:

$$Fluxo = \frac{V_{\text{água}}}{t \times A} = \frac{m^3}{dia \times m^2} \quad [1]$$

Onde: V = volume; t = tempo de permeado e A = área da membrana.

A seletividade das membranas é medida através da capacidade de rejeição de óleo presente no efluente a ser tratado (Equação 3).

$$R (\%) = (C_a - C_p) / C_a \quad [2]$$

Onde: R – é o coeficiente de rejeição; C_a – é a concentração de soluto na alimentação; C_p – é a concentração de soluto no permeado.

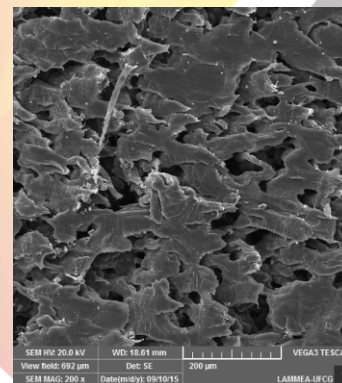
Determinação da concentração de óleo (Método do Clorofórmio) –

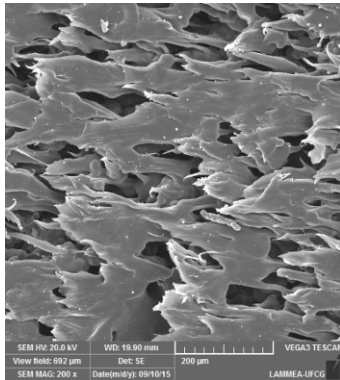
Espectrofotômetro de UV – Visível (UV-VIS Spectrophotometers SHIAMDZU), com comprimento de onda de 239 nm para as concentrações de 10 e 200 mg/L.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

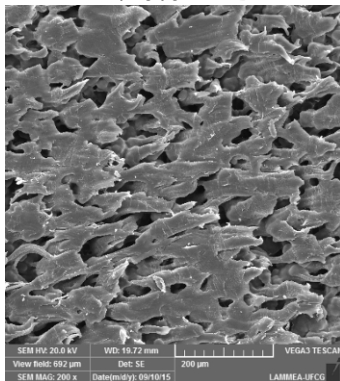
3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

São apresentadas na Figura 3 as micrografias das áreas transversais das membranas obtidas 200 °C/90 min. Os aumentos foram de 200x.





M/10%PEAD



M/5%NaCl

Figura 3: MEV's das membranas obtidas a 200 °C/90 min.

As membranas planas de PEUAPM apresentaram uma estrutura porosa e heterogênea. O mesmo comportamento foi observado para as membranas tubulares obtidas por [GOMES e LEITE, 2013; GOMES e LEITE, 2014; BELO et al, 2015].

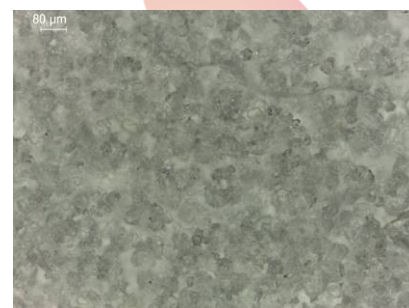
Conforme foi relatado por Dantas, [2012], a adição do sal parece ter promovido maior fusão da superfície da membrana do PEUAPM (M/5%NaCl), onde se percebe grãos achatados e interconectados.

As membranas preparadas sem a adição do PEAD (M) apresenta uma estrutura porosa com acomodação não uniforme dos grãos com maior espaçamento de vazios. O efeito da adição de 10% em peso de PEAD

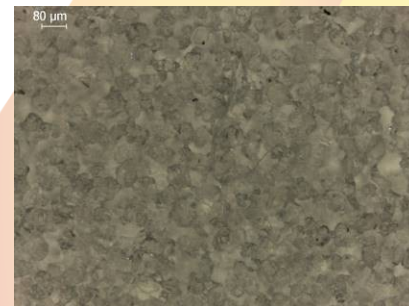
(M/10%PEAD) promoveu maior aproximação dos grãos de PEUAPM e uma maior redução no tamanho dos poros sem promover a obstrução do poro. Observações similares, para membranas tubulares, foram observadas por [BELO e LEITE, 2015].

3.2. Microscopia Ótica (MO)

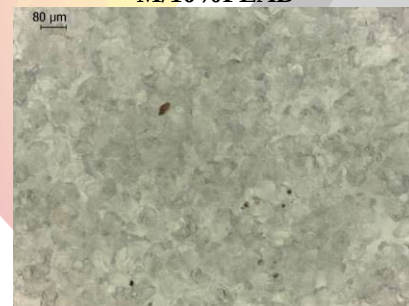
Na Figura 4 são apresentados os MO's das membranas planas obtidas 200 °C/90 min.



M



M/10%PEAD



M/5%NaCl

Figura 4: MO's das membranas obtidas a 200 °C/90 min.

Reforça-se a observação da formação de um grande número de poros, com tamanho e forma heterogêneos e distribuídos ao longo



de toda a superfície das membranas planas. Resultados semelhantes, para membranas tubulares, foram reportados por [GOMES e LEITE, 2013; NUNES e LEITE, 2013; GOMES e LEITE, 2014; BELO et al, 2015].

3.3. Permeabilidade e Seletividade das Membranas

As Figuras 5 e 6 ilustram, respectivamente, os resultados da avaliação de desempenho de fluxo de água destilada e emulsão através das membranas obtidas a 200 °C/90 min.

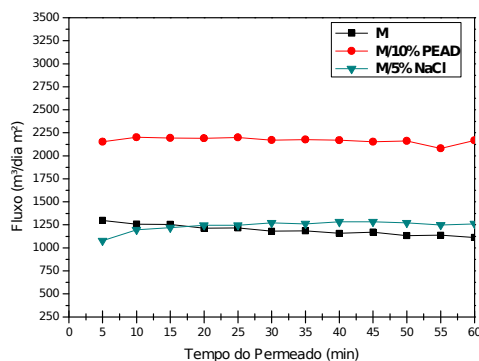


Figura 5: Medidas de fluxo de água destilada através das membranas obtidas a 200 °C/90 min.

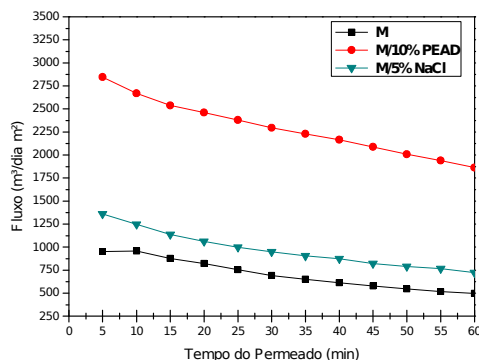


Figura 6: Medidas de fluxo de emulsão através das membranas obtidas a 200 °C/90 min.

Semelhantemente ao observado por [GOMES & LEITE, 2013; GOMES & LEITE, 2014; BELO et al., 2015] para membranas tubulares, no decorrer do tempo de análises o fluxo permeado de água destilada tornando-se praticamente constante a partir de 15 min de operação, devido à hidratação das membranas.

Houve um aumento da quantidade do fluxo permeado através das membranas pela adição do agente modificador PEAD, levando a crer que as membranas modificadas apresentam maior quantidade de poros ou poros maiores [PONTES JUNIOR 2015]. A adição do PEAD facilita o carregamento e a aproximação dos grãos de PEUAPM, formando um “pescoço” que ocupa parte dos espaços entre os grãos de PEUAPM, contribuindo por um lado para o fechamento de alguns poros, por outro, alguns grãos podem se deslocar, resultando em alguns poros maiores [BELO e LEITE, 2015]. As membranas modificadas pelo agente porogênico NaCl (M/5%NaCl) não apresentaram fluxos distintos da amostra sem modificação (M), devido provavelmente ao arraste do sal contido nos poros.

Quanto ao ensaio de permeabilidade da emulsão as membranas modificadas pela adição do agente modificador (M/10%PEAD) seguiram a mesma tendência apresentada para o fluxo de água. Ou seja, com a adição do

PEAD (M/10%PEAD), notou-se a diferença na seletividade e desempenho quando comparadas a amostra M. Como já foi dito, esse fato deve estar associado, por um lado a poros fechados, ou pelo deslocamento de alguns grãos, formando poros maiores.

As membranas modificadas pelo agente porogênico NaCl (M/5%NaCl) não apresentaram fluxos muito distintos da amostra sem modificação (M) [DANTAS, 2012].

Acredita-se que o decréscimo observado no fluxo do permeado através de todas as membranas esteja associado à redução do tamanho médio de poros superficiais e ao fenômeno de *fouling*, ou seja, entupimento dos poros provocado pelo aumento da concentração de gotículas de óleo na interface membrana/solução [GOMES, LEITE, 2013; PONTES JUNIOR 2015; GOMES, LEITE, 2014].

3.4. Determinação da Concentração de óleo (Método do Clorofórmio)

Para avaliar o potencial dos sistemas investigados na remoção de pequenas quantidades de óleo emulsionado (concentração inicial de 100 mg/L) foram coletadas amostras de permeado em dois intervalos de tempo: após 30 e 60 min de operação. A Tabela 2 mostra os resultados do

percentual de óleo retido pelas membranas obtidas a 200 °C/90 min.

Tabela 2: Concentração de óleo após filtração através das membranas obtidas a 200 °C/90 min (Concentração inicial de óleo de 100 mg/L).

Membranas	Concentração de Óleo (mg/L)			
	30 min	R (%)	60 min	R (%)
M	3,94	96,06	3,06	96,94
M/10%PEAD	3,70	96,30	1,91	98,09
M/5%NaCl	3,78	96,22	2,87	97,13

R (%) - Coeficiente de rejeição

Segundo a Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, a concentração máxima de óleo permitida para que águas oleosas sejam descartadas é de 20 mg/L para óleos de origem mineral. A Tabela 2 mostra que todas as amostras analisadas atendem a essas exigências, apresentando rendimentos acima de 95%.

No que diz respeito à realização da coleta do permeado para avaliação, no tempo de 60 min, pode-se observar que houve uma leve redução na concentração de óleo de algumas membranas, quando comparadas com a mesma amostra no tempo de 30 min. Uma das justificativas deste fato é o efeito da polarização de concentração, que aumenta a possibilidade de coalescência e acúmulo das gotículas de óleo sobre a superfície das membranas, causando obstrução superficial e redução do tamanho dos poros da membrana

o que, consequentemente leva a uma melhor seletividade. Entretanto, a eficiência de filtração dessas membranas foi controlada pela camada de óleo formada na sua superfície. Como as demais amostras apresentaram um acréscimo na concentração de óleo, acredita-se que o efeito da polarização de concentração não foi tão expressivo [GOMES e LEITE, 2013; NUNES e LEITE, 2013; GOMES e LEITE, 2014].

4. CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de membranas planas porosas de PEUAPM por sinterização a 200 °C por 90 min. As membranas não modificadas (sem a adição do PEAD e/ou NaCl) apresentam uma estrutura porosa com acomodação não uniforme dos grãos com maior espaçamento de vazios.

A adição do sal promoveu uma maior fusão dos grãos de PEUAPM, não apresentando grandes alterações no fluxo dos permeados. Tais resultados não atenderam à expectativa da pesquisa, uma vez que não houve nenhuma mudança significativa nos fluxos permeados.

O efeito da adição de 10% PEAD promoveu maior aproximação dos grãos de PEUAPM e uma maior redução no tamanho dos poros sem promover a obstrução do poro,

resultando em fluxos de permeados superiores. Tal fato leva à concentração de partículas do PEAD em regiões não controladas da membrana (M/10%PEAD), levando a formação de poros maiores do que a amostra (M), resultando em maiores fluxos permeados.

Todas as membranas obtidas apresentaram rendimentos de rejeição de óleo acima de 95%, respeitando a Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, cuja concentração máxima de óleo permitida para que águas oleosas sejam descartadas é de 20 mg/L para óleos de origem mineral.

Finalmente, conclui-se que este trabalho mostrou-se ser um método simples, eficiente e econômico para incrementar o desempenho de membranas planas de PEUAPM utilizadas na separação óleo/água.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes/PNPD pela bolsa concedida a Leite, ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa a Carvalho, ao CNPq pela projeto Universal concedida a Leite e pela bolsa de iniciação científica a Oliveira e Ferreira, e à Braskem pela doação do PEUAPM.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-READHWAN, S. A. Wastewater minimization under uncertain operational conditions. *Computer and Chemical Engineering*, v. 29, p.1009-1021, 2005.

ALVES, T. S. Otimização do desempenho de membranas tubulares a base de PEUAPM para separação água/óleo. Campina Grande: 2008. 120 f. Monografia (Graduação de Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande.

APHA - American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, p.498-499. APHA, Washington, DC, 1985.

BELO, J. C. F.; FERREIRA, E. H. C.; LIMA, I. N. L.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. ***Estudo do desempenho de membranas de PEUAPM/PEAD destinadas à separação de emulsões água/óleo.*** In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Campina Grande, P. 1-7, 2015.

BELO, J. C. F.; LEITE, R. C. N. ***Síntese e caracterização de membranas tubulares de PEUAPM/PEAD destinadas a separação de emulsões água/óleo – Parte II.*** In: XII Congresso de Iniciação Científica da

Universidade Federal de Campina Grande, 2015. PIBIC/CNPq/UFCG.

DANTAS, M. J. L. ***Uso de agente porogênico na preparação de membranas porosas de PEUAPM.*** Campina Grande: 2012. 63 f. Monografia (Graduação de Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande.

GOMES, D. S.; LEITE, R. C. N. ***Efeitos de modificações superficiais e das condições de síntese no desempenho de membranas tubulares de PEUAPM para separação de emulsões água/óleo,*** X Congresso de Iniciação Científica PIBIC/CNPq/UFCG, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, p. 1-20, 2013.

GOMES, D. S.; LEITE, R. C. N. ***Síntese e caracterização de membranas tubulares de PEUAPM/PEAD destinadas a separação de emulsões água/óleo:*** In: XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2014. PIBIC/CNPq/UFCG.

NUNES, R. A.; LEITE, R. C. N. ***Obtenção e caracterização de membranas planas PEBDL/Argila.*** X Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. PIBIC/CNPq/UFCG-2013.

PETRUS, J. C. C., ***Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de***

frutas. Tese (Doutorado) em Engenharia de Alimentos, UEC, Campinas, SP, 1997.

PONTES JUNIOR, A. L. *Influência das condições de síntese no desempenho de membranas tubulares de PEUAPM/PEAD para separação água/óleo*. Campina Grande: 2012. 69 f. Monografia em desenvolvimento junto ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo para o Setor de Petróleo e Gás (PRH/ANP)/Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, Campina Grande, 2015.

SRIFAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y., *Journal of Membrane Science*, v. 159, p 11-20, 1999.

AL-READHWAN, S. A., CRITTENDEN, B. D., LABABIDI, H. M. S., *Wastewater minimization under uncertain operational conditions*, *Comput. and Chem. Eng.*, volume 29, p. 1009-1021, 2005.

NICODEM, D. E., GUEDES, C. L. B., CORRÊA, R. J. *Photochemistry of Petroleum I: Systematic Study of a Brazilian Intermediate Crude Oil*. *Marine Chemistry*, v.63, p.93-104, 1998.

