

PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICA E COMPÓSITA APLICADAS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

Maria Eduarda B. Araújo; Joseane D. Mota; Antonielly dos S. Barbosa; Fabiana M. do N. Silva; Meiry G. F. Rodrigues

Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: mariaeduardaba@hotmail.com

Resumo: Este trabalho teve como objetivo preparar membranas tubulares polimérica (PEUAPM) e compósita (PEUAPM/zeólita mordenita) por sinterização visando sua utilização no processo de separação de emulsão óleo/água. As membranas foram caracterizadas por difração de raios X. Os resultados permitiram evidenciar que a incorporação da zeólita mordenita foi eficiente. Para os testes de separação emulsão óleo/água, verificou-se que, as membranas tubulares indicaram uma redução significativa do óleo no permeado com resultados inferiores a 20 mg. L⁻¹, atendendo as exigências estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente. Portanto, a membrana compósita configura-se como material promissor no tratamento de efluentes oleosos.

Palavras-chave: Membrana compósita; Zeólita mordenita; Separação emulsão óleo/água.

Introdução

A água de produção é uma das grandes preocupações das empresas na produção de petróleo. A mesma é tida como a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com o petróleo e o gás durante as atividades de produção desses fluidos. Essa água, que é um subproduto da produção de petróleo e gás, possui complexidade na sua composição e requer cuidado no aspecto ambiental (AMINI *et al.*, 2012).

Existem vários métodos para a purificação de efluentes oleosos, incluindo métodos biológicos, físicos e químicos convencionais como extração por solvente, centrifugação, oxidação, floculação, coagulação, flotação. No entanto, esses métodos possuem várias desvantagens, tais como uma baixa eficiência, custos de operação elevados, principalmente por utilizar grandes quantidades de energia e problemas de recontaminação, além de não serem eficazes para o tratamento de emulsões estáveis com baixas concentrações de óleo (LORENTE-AYZA *et al.*, 2015).

Dessa maneira, surge uma nova classe de processo, separação por membranas. Esse processo foi introduzido de maneira eficiente para a separação óleo/água (MI *et al.*, 2015) quando compara às tecnologias convencionais atuais.

O processo de separação por membranas utiliza membranas sintéticas como barreira seletiva, são eles: microfiltração, ultrafiltração, diafiltração, nanofiltração e osmose inversa (BURGGRAAF e COT, 1996). Atualmente a maioria das membranas são preparadas usando polímeros orgânicos sintéticos; ou materiais cerâmicos

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

inorgânicos (MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016), no entanto, este último, possui como desvantagens o alto custo e a dificuldade de processamento e modificação, enquanto que as membranas poliméricas são de fáceis fabricação, modificação, possui alta eficiência de separação e ainda baixo custo, características que têm atraído atenções consideráveis dos pesquisadores (WU *et al.*, 2008). Assim, se faz necessário a busca por materiais que possuem características propícias a este processo.

Assim, como diferencial diante das demais pesquisas, devido suas propriedades, a zeólita mordenita foi o material selecionado como carga inorgânica na confecção das membranas tubulares compósitas. Dessa forma, este trabalho tem por objetivo produzir membranas tubulares compósitas com a incorporação de zeólita mordenita, visando melhorar suas propriedades e desempenho na remoção de efluentes oleosos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da zeólita mordenita

A Síntese da zeólita mordenita foi preparada hidrotermicamente de acordo com a metodologia descrita por KIM e AHN (1991). A composição da mistura reacional utilizada é representada da seguinte forma: $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$.

Produção das membranas

Polimérica (PEUAPM)

Para a confecção da membrana polimérica (PEUAPM) foi utilizado o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular de nome comercial UTEC catalogado como 3041, na forma de pó fornecido pela Braskem S/A.

O método utilizado para obtenção das membranas poliméricas foi o de sinterização, ou seja, da fusão incipiente de pós (CARVALHO *et al.*, 2009) (Figura 1). Após ser peneirado, o polímero PEUAPM colocado em moldes metálicos tubulares (feito de aço inoxidável nas seguintes dimensões: 110,86 mm de altura; 46,70 mm diâmetro externo e 9,60 mm diâmetro interno) conforme representado na Figura 1 (a), untados com desmoldante. Em seguida, os moldes foram fechados e o conjunto levado a um forno elétrico pré-aquecido a uma temperatura de 210°C (1b), onde foram mantidos por um tempo de 120 minutos. Imediatamente após o término do tempo de sinterização, os moldes foram retirados do forno e deixados na bancada para que resfriassem até a temperatura ambiente. Logo após o resfriamento, os moldes foram abertos e as membranas cilíndricas produzidas (Figura 1 c e d), foram removidas, catalogadas e armazenadas.

Compósita (PEUAPM/zeólita mordenita)

O método utilizado para obtenção das membranas compósitas foi realizado conforme a metodologia descrita para a membrana polimérica. A única diferença foi que após ser peneirado, o polímero PEUAPM foi misturado mecanicamente com zeólita Mordenita em percentual de 5%.

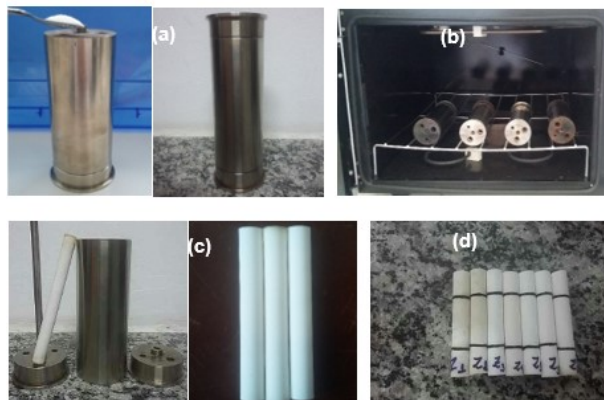


FIGURA 1. Processo de sinterização das membranas: (a) Adição do pó no molde metálico tubular. (b) Conjunto levado ao forno pré-aquecido (210°C); (c) Retirada das membranas tubulares (d) Membranas tubulares catalogadas.

Modificação das membranas

Visando reduzir o tamanho de poros das membranas PEUAPM/zeólita mordenita, uma modificação da superfície interna das membranas foi realizada por impregnação com solução diluída de polietileno de baixa densidade – PEBD em tolueno (CARVALHO *et al.*, 2009). Uma solução na proporção de 1/100 de PEBD em tolueno foi preparada a quente (110°C) e deixada resfriar a temperatura ambiente. As membranas foram submersas na solução, onde permaneceram por 15 segundos. Decorrido este tempo as membranas foram secadas a temperatura ambiente, por cerca de 72h, até a remoção total de tolueno.

Caracterização: Difração de raios X (DRX) - método do pó, em difratômetro Shimadzu XRD-6000 radiação CuK α , tensão de 40kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 graus e tempo por passo de 1,000 s, ângulo 2 θ percorrido de 3 a 50°.

Preparação das Emulsões óleo/água

As emulsões foram preparadas utilizando-se água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SL SAE 20W/50 – API SL que possui em sua composição, aditivos antidesgastes, antioxidantes, base mineral, detergentes/dispersantes, inibidor de espuma, aumentador do índice de viscosidade. Foi utilizado um agitador mecânico de alta rotação (17000 rpm), rotação esta suficiente para a formação das emulsões estáveis. Na preparação das emulsões foram adicionados 0,1 g do óleo lubrificante,

para cada litro de água, ou seja, 100 ppm de óleo em água. Este valor foi selecionado por representar cinco vezes a concentração que o CONAMA (2011) de resolução N° 430, permite para o lançamento de óleos minerais, que é de até 20 mg. L⁻¹. A mistura passará 20 minutos em agitação mecânica intensa, para que aconteça a solvatação do óleo na água.

Avaliação do Desempenho das Membranas

As membranas foram utilizadas na separação de emulsão óleo/água num sistema em escala de laboratório, ilustrado na Figura 2.

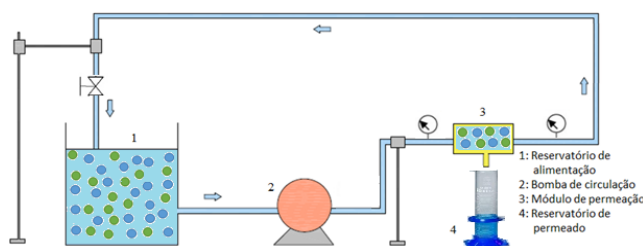


FIGURA 2. Sistema para os testes de separação emulsão óleo/água.

O sistema consiste dos seguintes componentes: Reservatório de alimentação (água destilada ou emulsão óleo/água) com capacidade para 2000 mL; Bomba de circulação peristáltica com motor elétrico de 37 W (0,05 HP); Módulo de permeação em cobre, com vedações de silicone, para instalação da membrana tubular em seu interior; Dois reservatórios para o permeado com capacidade para 1000 mL (um para coletar a solução permeada pela membrana e o outro para coletar a solução permeada pela membrana enquanto se procedia à medição da solução coletada pelo outro reservatório de 1000 mL).

A eficiência da membrana foi avaliada utilizando a Equação 1, a partir da quantificação da vazão de alimentação, medindo os volumes do permeado e do concentrado em um tempo determinado.

$$R = \frac{Q_P}{Q_A} \times 100 \quad (1)$$

R : Eficiência da membrana (%); Q_P : Vazão do permeado (m³.s⁻¹); Q_A : Vazão da alimentação (m³.s⁻¹); Q_C : Vazão do concentrado (m³.s⁻¹); A vazão do concentrado é definida pela seguinte soma: $Q_A = Q_P + Q_C$

Determinação da Concentração de Óleo

A concentração da emulsão do permeado após passar pelo sistema de fluxo, foi determinada pelo método do clorofórmio, em que por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível, será possível encontrar a concentração da amostra. O detalhamento desta metodologia está descrito em trabalho anterior do grupo LABNOV (MOTA et al., 2014). O percentual de

rejeição de óleo da membrana tubular polimérica e compósita foi calculados utilizando a Equação 2:

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

R: Rejeição (%); C_p : Concentração do permeado (mg. L⁻¹); C_f : Alimentação (mg. L⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização por DRX

Os difratogramas do polímero PEUAPM, da membrana polimérica (PEUAPM), da zeólita Mordenita, e da membrana compósita (PEUAPM/zeólita mordenita) estão apresentados nas Figuras 3a, 3b, 3c e 3d.

O difratograma de raios X do polímero PEUAPM (Figura 3a) apresenta estrutura cristalina ortorrômbica típica de polietilenos com dois picos intensos em 2θ , que corresponde as reflexões em $21,3^\circ$ (110) e $23,7^\circ$ (200), evidenciando a existência de cristais de cadeias extensas, conforme literatura consultada (MAKSIMKIN *et al.*, 2013). Picos largos, mas de baixa intensidade aparecem em 2θ igual a 30° ; $36,5^\circ$; e 39° . Picos mais largos indicam a natureza amorfa do polímero, já que o mesmo é considerado um polímero semicristalino, apresentando uma combinação de zonas amorfas e zonas cristalinas (DEVIKALA *et al.*, 2013).

No difratograma da membrana polimérica (PEUAPM) sinterizada a 120 minutos e 210°C (Figura 3b), observa-se que o par de picos característico do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), em aproximadamente $21,3^\circ$ e $23,7^\circ$, se mantiveram, porém, houve uma redução na intensidade dos dois picos. Isto pode ser explicado em função da compactação do pó e da temperatura de sinterização aplicada ao processo de fabricação da membrana tubular.

A partir da análise de difratograma de raios X da zeólita mordenita (Figura 3c) foi possível verificar a evidência da fase zeolítica mordenita. A mesma possui picos referentes aos planos da zeólita mordenita conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 049–0924) indexados em 2θ igual a $6,5^\circ$ (110); $9,8^\circ$ (200); $19,6^\circ$ (330); $22,6^\circ$, (150); $25,8^\circ$ (202); $27,8^\circ$ (511) e $27,8^\circ$ (530), que são característicos da estrutura da zeólita Mordenita caracterizando sua fase cristalina, não sendo identificadas outras fases secundárias, tendo estas características de materiais cristalinos e puros conforme literatura consultada (MOHAMED *et al.*, 2005).

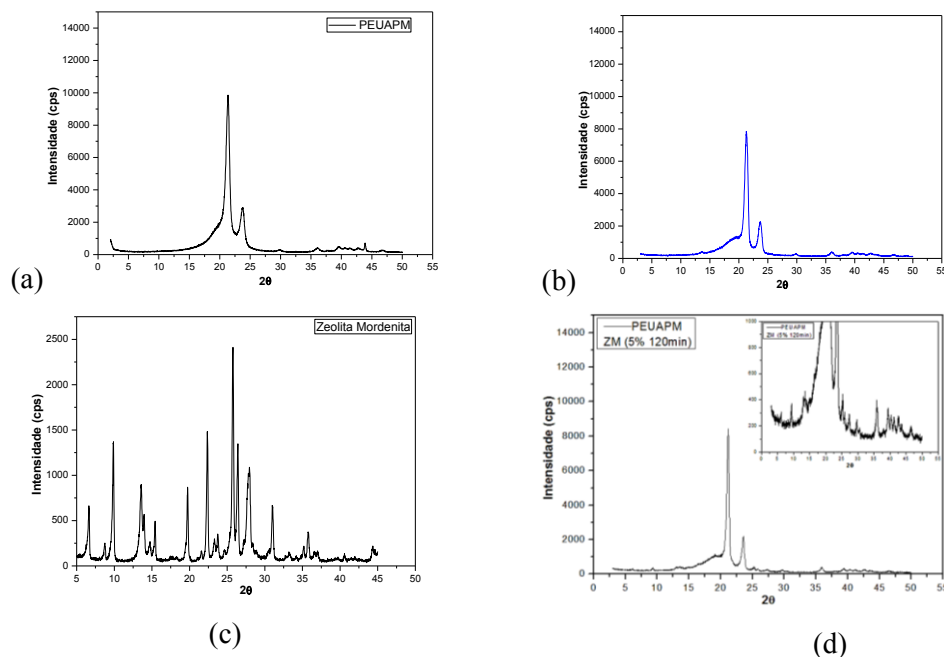


FIGURA 3 - Difractogramas de raios X: (a) polímero (b) membrana polimérica (c) Zeólita mordenita e (d) membrana compósita.

Analisando a Figura 3d, é possível observar que a membrana compósita indica que há presença da zeólita na membrana, evidenciada pelos picos característicos da fase mordenita (WANG; HUANG; CARO, 2012). Segundo Lee; Shim; Kim (1999) quando zeólita é adicionada a uma matriz polimérica, as cadeias de polímero tendem a penetrar nos poros pequenos da zeólita lentamente e ser adsorvidas na superfície dos poros ou nos íons metálicos localizados no poro. Assim, a hidrofiliçidade entre os materiais orgânicos e inorgânicos pode ser melhorada, e consequentemente as propriedades mecânicas.

Avaliação do Desempenho das Membranas

Os percentuais de rejeição de óleo das membranas foram determinados em amostras coletadas em dois tempos distintos de 30 e 60 minutos encontram-se ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Percentuais de rejeição das membranas.

Membranas	% de Rejeição	
	30 min	60 min
Polimérica PEUAPM	78,92	73,37
Compósita PEUAPM /Zeólita mordenita	81,23	85,43

Os dados apresentados na Tabela 1 indicam que a **membrana polimérica (PEUAPM)** foi eficiente no processo de separação emulsão óleo/água, com percentuais de rejeição entre 78,92 e 73,37%. Os resultados da **membrana**

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

compósita (PEUAPM/zeólita mordenita) provaram ser eficientes no processo de separação emulsão óleo/água. A mesma apresentou percentuais de rejeição entre 81,23 e 85,43%. Quando a membrana é exposta à emulsão óleo/água, as gotículas de óleo mal estabilizadas tendem a depositar-se diretamente sobre a superfície da membrana e gradualmente se reorganizam, se juntam um com o outro devido às interações hidrofóbicas (NABI; AIMAR; MEIRELES, 2000). Constata-se que os percentuais de rejeição são bastante satisfatórios, conforme dados apresentados na Tabela 1 e que o desempenho é melhorado quando atribuído a incorporação da zeólita mordenita. Sendo assim, verifica-se conforme demonstrado que as membranas analisadas apresentaram valores dentro dos padrões mínimos exigidos pela Resolução nº 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, que é de 20 mg/L para óleos de origem mineral.

CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, a membrana compósita (PEUAPM/zeólita mordenita) apresentou resultados superiores a membrana polimérica (PEUAPM) evidenciando que a incorporação da mordenita a membrana polimérica teve um efeito positivo e, portanto, pode-se concluir que a membrana compósita é uma alternativa eficiente e de baixo custo no tratamento da água produzida. Analisando os testes de separação emulsão água/óleo por membranas, com concentração de alimentação de 100 mg. L⁻¹ de óleo em água, as membranas indicaram uma redução significativa do óleo no permeado com resultados próximo e inferior a 20 mg. L⁻¹, atendendo as exigências estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, e com potencial para o tratamento de águas residuais contaminadas por efluentes oleosos.

REFERÊNCIAS

- AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 2186-2195, 2012.
- BURGGRAAF, A.J.; COT, L. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, 1st Edition, Amsterdam, Elsevier, 1996.
- CARVALHO, L. H.; ALVES, TATIANNY S.; LEAL, TÂNIA. L.; LIRA, HÉLIO DE L. Efeitos das Condições de Preparação e de Modificação de Superfície de Membranas de PEUAPM na Separação Água/Óleo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, p. 72-78, 2009.

- DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M. Chemical Science Transactions, v. 2, p. 2278-, 2013.
- KIM, G. J.; AHN, W. S. Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites. Zeolites, v. 11, p. 745-750, 1991.
- LEE, J.-Y., SHIM M.-J., KIM, S.-W. Effect of natural zeolite on the mechanical properties of epoxy matrix. Polymer Engineering and Science, v. 39, p. 1993-1997, 1999.
- LORENTE-AYZA, M. M.; ORTS, M. J.; PEREZ-HERRANZ, V.; MESTRE, S. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. Journal of the European Ceramic Society, v. 35, p. 2333–2341, 2015.
- MI, Y.; ZHOU, W.; LI, Q.; GONG, F.; ZHANG, R.; MA, G.; SU, Z. Preparation of water-in-oil emulsions using a hydrophobic polymer membrane with 3D bicontinuous skeleton structure. Journal of Membrane Science, v. 490, p. 113–119, 2015.
- MOHAMED, M.M; SALAMA, T.M; OTHMAN, I; ELLAH, I.A. Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template. Microporous and Mesoporous Materials. v. 84, p. 84–96, 2005.
- MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis Applied Clay Science, v. 99, p.237-245, 2014.
- MAKSIMKIN, A.V.; KALOSHKIN, S. D.; TCHERDYNTSEV, V. V.; CHUKOV, D. I.; SHCHETININ, I. V. Effect of high energy ball milling on the structure and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, v. 130, p. 2971-2977, 2013.
- MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. Process Safety and Environmental Protection, v. 100, p. 183–202, 2016.
- NABI, N.; AIMAR, P.; MEIRELES, M. Ultrafiltration of an olive oil emulsion stabilized by an anionic surfactant, Journal Membrane Science, v. 166, p. 177–188, 2000.
- WANG, N.; HUANG, A.; CARO, J. Improved MOF and Zeolite Membranes by Support Modification. Procedia Engineering, v. 44, p. 1622–1623, 2012.
- WU, C.; LI, A.; LI, L.; ZHANG, L.; WANG, H.; QI, X.; ZHANG, Q. Treatment of oily water by a poly (vinyl alcohol) ultrafiltration membrane. Desalination, v. 225, p. 312–321, 2008.