

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE MEMBRANA TUBULARES A BASE DE PEUAPM PARA SEPARAÇÃO ÁGUA/ÓLEO

AUTORES:

Anna Raffaella de Matos Costa, Tânia Lúcia Leal, Laura Hecker de Carvalho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE MEMBRANA TUBULARES A BASE DE PEUAPM PARA SEPARAÇÃO ÁGUA/ÓLEO

Abstract

This work deals with the effect of internal surface modification of UHMWPE sintered membranes by impregnation with a LDPE toluene solution. The aim was to reduce membrane pore size rendering it more selective in separating oil contaminated waters. The modified membrane was characterized by SEM, mercury porosimetry and its performance (permeate flux and selectivity) were measured using distilled water and oil in water emulsion. The results demonstrate the potential surface modifying UHMWPE membranes for treating oily effluents.

Introdução

Estudos indicam que milhões de galões de líquidos contaminados são descartados por dia e os problemas com os resíduos industriais aumentaram proporcionalmente. Considerável atenção tem sido dada para a descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente (ELLIS,1973). As refinarias de petróleo são no geral, grandes consumidoras de água, gerando grandes quantidades de efluentes. A maior parte do óleo derramado é resultado das indústrias petrolíferas, das refinarias, dos vazamentos em poços petrolíferos marítimos, em terminais portuários e em navios petroleiros. A limpeza de seus tanques também é responsável pelo despejo anual de 1 milhão de toneladas de óleo nas águas dos rios, dos lagos, das lagoas e dos oceanos (OLIVEIRA, 2005). O derramamento de óleo é uma catástrofe ambiental que atinge os oceanos desde o início do século e que acontecem por diversos motivos desde acidentes com navios petroleiros com rompimento de cascos a acidentes maiores em plataformas marítimas. Um caso recente foi a explosão de uma plataforma de petróleo no Golfo do México onde jorraram diariamente cinco mil barris (quase 800 mil litros) de petróleo no mar, contaminando severamente praias e refúgios de vida selvagem e dizimando grande parte da fauna e flora marinha. O óleo espalha-se pela superfície da água formando uma camada compacta que demora anos para ser absorvida, impedindo a oxigenação da água. A consequência é a alteração de ecossistemas causada pela morte da fauna e a flora marinhas, (SCHULZ,2005). Geralmente, os efluentes que contêm estas emulsões são tratados quimicamente com floculantes e polímeros, o que não só eleva os custos operacionais, mas também conduz à outras formas de contaminação, como a metálica (Fe, Al) e (KITAO,1991).

Um processo de tratamento que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, facilidade de operação e vasta aplicabilidade, entre outras vantagens, são os que utilizam membranas de separação como princípio ativo de seu funcionamento. As membranas representam barreiras absolutas para passagem de microorganismos e partículas (LONSDALE, 1982). Boa parte das membranas disponíveis no mercado ou são hidrofílicas ou não apresentam tamanho de poros adequados para seletivamente separarem emulsões óleo/água. Neste sentido, é de interesse o desenvolvimento e obtenção de membranas hidrofóbicas e de custo relativamente baixo, capazes de garantir o tratamento de misturas de óleo/água, contaminadas por pequenas quantidades de óleo. Vários estudos sobre o uso de membranas poliméricas para estes fins vêm sendo realizados. Membranas de poli (tetra flúor etileno) (PTFE), com tamanhos de poros de 1-10 μm , para separação de óleo em misturas de óleo/água foram manufaturadas e estudadas (TOMITA, 1992). Membranas hidrofóbicas e hidrofílicas, a base de PP e de PTFE, suficientemente microporosas, para o tratamento de emulsões de óleo/água (YAROVY, 2000) foram produzidas. Foi observado que na ausência de

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

surfactantes, acontece a permeação de óleo e de material orgânico que poderiam ser recuperados por meio de uma membrana hidrofóbica (GOLDMAM, 1997). Portanto, fica evidenciado 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.

A busca de novos materiais e técnicas para produção de membranas é fonte de interesse de vários grupos de pesquisas acadêmicas e industriais, e são crescentes os estudos que têm sido realizados sobre o uso de membranas de natureza diversa para as mais variadas aplicações. A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão nas ciências dos materiais. (SOUSA, 1989).

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) é um polímero hidrofóbico, da classe das poliolefinas e tem sido utilizado com sucesso em vários tipos de aplicações em função de sua combinação única de propriedades físicas e mecânicas, atribuídas principalmente ao seu alto peso molecular (MANTUANO, 1994). É um polímero que pode ser sinterizado em condições controladas para gerar um material microporoso, capaz de atuar como membrana de separação.

Membranas sinterizadas de PEUAPM vem sendo desenvolvido e seu desempenho vem sendo investigado por nosso grupo de pesquisa. As variáveis investigadas incluíram a massa molar e granulometria do polímero empregado, o tempo e temperatura de sinterização, pressão de compactação e modificações da superfície interna das membranas produzidas. Os estudos realizados até o momento demonstram que, apesar das membranas de PEUAPM sinterizadas poderem ser utilizadas para a separação de emulsões de óleo em água, sua seletividade necessita ser melhorada.

Por isso, neste trabalho, a influência da deposição de um filme de polietileno de baixa densidade, sobre a superfície interna de membranas de PEUAPM na seletividade de separação de emulsões de óleo em água dessas membranas, é avaliada.

Metodologia

Preparação de membranas de PEUAPM

As membranas foram preparadas em um molde tubular metálico e sinterizadas a 180°C por 90 minutos. As dimensões das membranas foram de: 9,88mm de diâmetro externo, 6,70 mm de diâmetro interno, ou seja, com espessura de parede de 1,59mm, e altura em torno de 97 mm. Após a sinterização a superfície interna das membranas foram modificadas. As membranas foram caracterizadas através de análise por MEV (equipamento Shimadzu Superscan SSX-550) e ensaios de medida de fluxo e seletividade.

Modificação das Membranas

Visando reduzir o tamanho de poros das membranas de PEUAPM, uma modificação da sua superfície interna foi realizada por impregnação com solução de PEBD. Para tanto, uma solução de PEBD em tolueno (1,0 g/l) foi preparada a quente (106°C). Após a dissolução do PEBD, e a dispersão mantida sob agitação por 5 minutos antes de ser deixada resfriar à temperatura ambiente. Com uma extremidade da membrana fechada, a solução (previamente agitada) foi vertida no interior da membrana, onde permaneceu por 10 segundos. Decorrido este tempo, a

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

extremidade fechada foi liberada, a solução deixada escoar e a membrana deixada secar na temperatura ambiente até a remoção total de tolueno. O efeito da impregnação foi observado através de MEV e o desempenho avaliado através de medidas de fluxo de permeado (água destilada) e a seletividade avaliada através da separação de uma emulsão de óleo em água.

Determinação de fluxo e da concentração de óleo

Fluxo de permeação de água destilada e da emulsão água/óleo, através das membranas em função do tempo, foram determinados em um sistema de laboratório. A concentração de óleo presente no permeado foi determinada no analisador de óleo Horiba OCMA - 350. A concentração inicial da emulsão foi 62,54mg/l. O tempo para coleta do permeado da emulsão foi fixado em 40 minutos após o início do processo de filtração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Confecções de membranas poliméricas de PEUAPM

Membranas de PEUAPM foram obtidas por sinterização, ou seja, fusão incipiente do pó. As membranas foram caracterizadas por MEV e porosimetria de mercúrio. A Figura 1 ilustra a imagem obtida por MEV da membrana de PEUAPM. A condição de sinterização foi 180°C por 90 minutos.

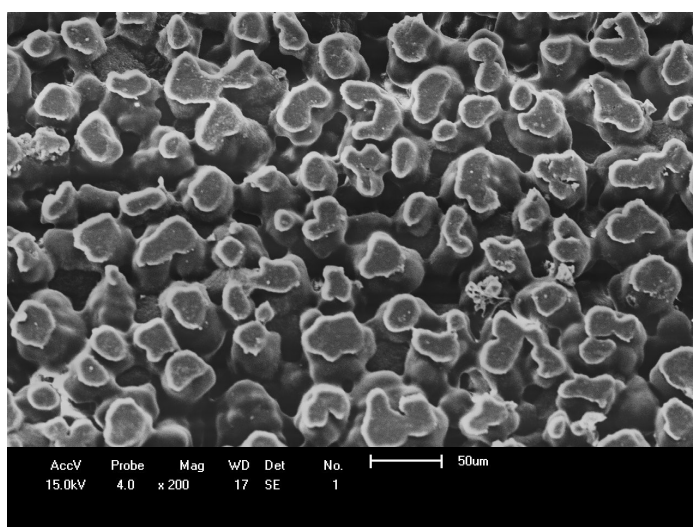


Figura 1 – MEV da superfície interna da membrana de PEUAPM

Observa-se através da análise de MEV da superfície interna da membrana de PEUAPM que esta apresenta estrutura porosa e tamanho de poros heterogêneos.

A Figura 2 e Tabela 1 ilustram o resultado da análise de porosimetria de mercúrio.

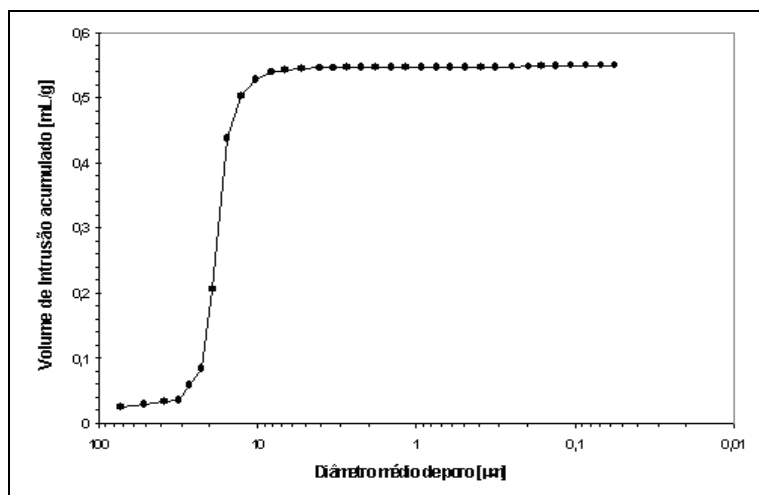


Figura 2 - Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado na membrana obtida.

Tabela 1– Diâmetro médio dos poros e porosidade das membranas avaliadas.

Membrana de PEUAPM	Diâmetro médio de poros (μm)	Porosidade (%)
sinterizada a 180°C por 90 minutos	14	41,54

Verifica-se que a membrana apresenta características monomodais. Observa-se pela inclinação da reta, que a membrana apresenta estreita distribuição de poros. Observa-se ainda que o diâmetro de poros (14μm) não é ideal para a membrana ser considerada seletiva na separação de água/óleo, corroborando a necessidade da deposição de filme, com a finalidade de reduzir o tamanho de poros na superfície da membrana.

Filmes de PEBD

Como meio de melhor verificar a formação de filmes a partir da solução de PEBD em tolueno, os filmes foram depositados em placas de Petri. Os resultados podem ser visualizados na Figura 3.



Figura 3: Filmes obtidos a partir das soluções de PEBD. A – PEBD 0,01%; B – PEBD 0,1%; C – PEBD 1%

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Observa-se de forma geral que, com o aumento da concentração de PEBD na solução, ocorre uma formação mais uniforme do filme, indicativo de que as membranas impregnadas com filme de PEBD com concentração de 1% apresentarão melhor recobrimento e uniformidade do filme.

Caracterização por MEV da superfície interna das membranas modificadas a partir dos filmes de PEBD.

A Figura 4 ilustra os resultados do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas modificadas com filme de PEBD.

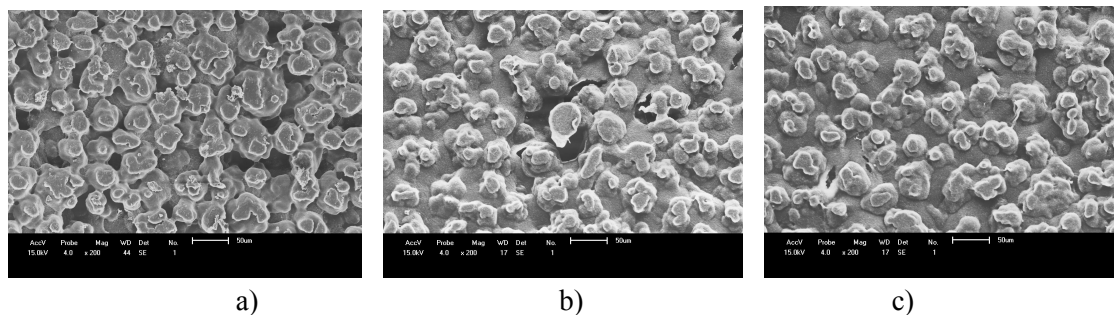


Figura 4: Fotomicrografia por MEV (tamanho 200x), da membrana de PEUAPM impregnada com: a) PEBD 0,01% b) PEBD 0,1% c) PEBD 1%

Analisando as imagens pode-se verificar que a membrana modificada com o filme formado a partir da solução com maior concentração de PEBD (1%) apresenta recobrimento mais uniforme quando comparado com as membranas modificadas com soluções de PEBD a 0,1% e 0,01%. Este comportamento era esperado e está de acordo com o observado na Figura 12. Filmes formados a partir de uma quantidade muito reduzida de PEBD não apresentam espessura nem integridade suficientes para bem recobrir os poros das membranas produzidas.

Análise de fluxo do permeado

Água destilada

A Figura 5 apresenta as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada para a membrana de PEUAPM não modificada e das membranas modificadas.

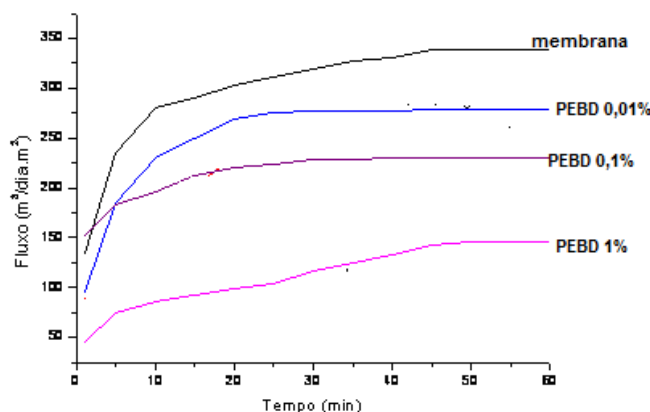


Figura 5: Efeito da modificação da superfície interna das membranas no fluxo do permeado.

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Pode-se observar, de maneira geral, que as curvas se comportam de maneira semelhante, com uma tendência a apresentarem valores de fluxo constantes após 40 minutos de filtração. Observa-se que a modificação por impregnação da superfície interna da membrana promoveu redução de fluxo no permeado e que menores fluxos foram alcançados através das membranas modificadas com o filme PEBD 1% com valor de $189,25\text{m}^3/\text{m}^2\text{dia}$, contra o fluxo da membrana não modificada que foi de $408,32\text{m}^3/\text{m}^2\text{dia}$. Este comportamento já era esperado tendo em vista que, pela análise de microscopia eletrônica de varredura foi verificado que a superfície interna da membrana modificada com PEBD 1% apresentou uma estrutura com poros mais fechados quando comparados com as demais modificadas. Foram realizados ensaios de seletividade para avaliar o desempenho das membranas sem modificação e com modificação, os resultados estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração de óleo após filtração através de membranas.

Amostras	Concentração de óleo (mg/l)
Membrana de PEUAPM	45,63
Membrana modificada por impregnação de 0,1% PEBD	17,02
Membrana modificada por impregnação de 1% PEBD/	4,3

Os resultados reportados na Tabela 2 indicam que todas as membranas avaliadas mostraram-se eficientes quanto à separação óleo/água. Os resultados indicam que ambas as membranas que tiveram suas superfícies internas modificadas por deposição de um filme de PEBD apresentaram-se mais seletivas e que a seletividade aumentou com a concentração do PEBD na solução utilizada para modificar a membrana, o que foi associado à maior integridade e recobrimento do filme, e capacidade de redução no tamanho dos poros das membranas modificadas. No caso da membrana não modificada internamente, relativa seletividade observada é atribuída ao fenômeno de polarização de concentração que é favorecido pela alta concentração da fase dispersa próxima à superfície da membrana, que aumenta a possibilidade de coalescência, acúmulo e obstrução superficial dos poros, e a alguma seletividade. Em outras palavras, a eficiência de filtração dessas membranas foi controlada pela camada de óleo formada em sua superfície.

CONCLUSÕES

Os resultados indicam que, a modificação da superfície interna da membrana de PEUAPM por filme obtido a partir de uma solução de PEBD foi bem sucedida; que a concentração de PEBD na solução afeta a estrutura da superfície da membrana; que quanto maior a concentração da solução, mais espesso e íntegro o filme depositado e mais fechada é sua estrutura; que a modificação utilizada promoveu redução no fluxo do permeado e aumento na seletividade da membrana e que aquela modificada com filme formado a partir da solução com maior concentração de PEBD (1%) teve a quantidade de óleo permeado reduzido para valores abaixo de 20mg/l , significando que essa água pode ser usada para re-injeção em poço de petróleo ou ser descartada no meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Os autores agradecem ao CNPq/CTpetro pela bolsa PROSET e apoio financeiro concedida a Leal, ao PRH-25 ANP pela concessão de bolsa a Matos, ao CNPq pela concessão de bolsa de Produtividade em Pesquisa a Carvalho e apoio financeiro através do seu Grant de pesquisa; e à Braskem pela concessão de PEUAPM e PEBD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ELLIS, M. M., FISCHER, P. W., *Journal of Petroleum Technology*, v.1 p. 426-430, 1973.

KITAO, S.; ISHIZAKI, M.; ASAEDA, M. “Permeation mechanism of water through fine porous ceramic membrane for separation of organic solvent/water mixtures”. *Key Engineering materials* 61, p 175-180, 1991.

LONSDALE, H.K., “The growth of membrane technology”. *Journal of Membrane Science*, v10, p.p 81-106, 1982.

M. Goldman, M. Lee, R. Gronsky, L. Puitt - *J. Biomedical Materials Research*, v. 37, p. 43-50, 1997.

N. Tomita, T. Kitakura, N. Onmori, Y. Ikada, E. Aoyama - *J. Biomedical Materials Research*, v.48, p.474-478, 1999

OLIVEIRA, E. P., SANTELLI, R.E., CASSELA, R., J. *Analytica Chimica Acta*, v. 545, pp. 85-91, 2005.

SCHULZ, C. K., “Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas”. Tese de doutorado, UFRJ, 2005.

SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 1989.

Y.K. Yarovoy, G. Baran, S.L. Wunder, R. Wang - *J. Biomedical Materials Research*, v. 53, p. 152-160, 2000.