

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



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DA ADIÇÃO DE PEAD IDEALIS 500 NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS TUBULARES À BASE DE PEUAPM

AUTORES:

Tiago T. Santos, Laura H. Carvalho, Tânia L. Leal

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.

EFEITO DA ADIÇÃO DE PEAD IDEALIS 500 NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS TUBULARES À BASE DE PEUAPM

Abstract

This work deals with the influence of the addition of a small amount (2%w/w) of a high molecular weight density polyethylene (HDPE Idealis500) on the performance of sintered ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) membranes. HDPE powder was mixed to the UHMWPE prior to sintering aiming to reduce membrane pore size improve its selectivity. The hybrid UHMWPE/HDPE membranes were characterized by SEM, flux (distilled water) and selectivity (oil in water emulsion). Results indicated that HDPE addition decreased flux and increased selectivity and that best overall performance was displayed by the hybrid membrane sintered at higher time (90 min) and temperature (220°C) where a 92,4% reduction on oil contamination was achieved after 40 minutes operation.

Introdução

Os descartes de indústrias tais como as do aço, alumínio, alimentos, têxtil, couro, petroquímica e metais geram milhões de galões de líquidos contaminados (de base aquosa e oleosa) que são liberados no meio ambiente diariamente. Este tipo de descarte causa contaminação do solo e dos mananciais aquáticos, gerando sérios riscos para a população em geral. Considerando que a quantidade de poluentes recuperada é desprezível, é imprescindível envidar esforços no sentido de minimizar a contaminação causada por este tipo de descarte. Os tratamentos convencionais para recuperação de águas contaminadas tais como, separação por gravidade, coagulação e floculação, tratamentos térmicos como evaporação e incineração, são métodos tradicionais, largamente utilizados e limitados (VARIDHAR *et al*, 1987).

As tecnologias de membranas tais como: micro, ultra e nanofiltração, além da osmose reversa têm sido bastante difundidas e vêm sendo empregadas em setores industriais que incluem áreas de aplicações tão diversas quanto as de separação de gases, dessalinização de águas, controle da emissão e poluição no tratamento de líquidos contaminados derivados da indústria de alimentos, fabricação de metais de produtos têxteis e das indústrias químicas e petroquímica (DUMOUN *et al*, 1984).

Vários estudos sobre o uso de membranas poliméricas para fins de tratamento de emulsões 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 *et al*, 1999). Foi observado que na ausência de surfactantes, acontece a permeação de óleo e de material orgânico que poderiam ser recuperados por meio de uma membrana hidrofóbica (GOLDMAN *et al*, 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.

Neste sentido, é interessante verificar a viabilidade da utilização de membranas a base de PEUAPM, um polímero hidrofóbico, de peso molecular muito elevado, bastante resistente e de baixo custo que apresenta características de fluxo muito especiais e que pode ser sinterizado em condições controladas para gerar um material microporoso, capaz de atuar como membrana de separação. Neste trabalho propõe-se verificar o efeito da adição de pequenas quantidades (<10%) de pó de polietileno de alta densidade (PEAD), no desempenho de membranas a base de PEUAPM sinterizado. O motivo desta adição é que umas das características do PEUAPM é justamente sua elevadíssima viscosidade, o que praticamente impede seu fluxo e processamento por vias normais, o que, por outro lado, permite sua sinterização. O PEAD, por sua vez, é um polímero de estrutura química equivalente ao do PEUAPM - o que garante sua compatibilidade – mas, apresenta viscosidade muito menor e que, sob a

ação do calor, é capaz de fluir. Portanto, espera-se que, durante a sinterização das membranas a base de PEUAPM, o PEAD presente na formulação seja capaz de fluir e ocupar parte dos espaços entre os grãos de PEUAPM, reduzindo o tamanho médio dos poros formados, dessa forma, aumentando a seletividade das membranas produzidas.

Metodologia

Fabricação das Membranas Poliméricas

Membranas tubulares foram confeccionadas a base de PEUAPM e misturas de PEUAPM com PEAD, resultando em membranas híbridas (PEUAPM/PEAD), foram utilizadas amostras de Polietileno de Ultra Alta Massa Molar de nome comercial UTEC catalogada como 3041 e Polietileno de alta densidade com alto peso molecular IDEALIS500, na forma de pó, esta última usada em pequeno percentual, 2% em peso. Estas amostras foram fornecidas pela empresa Braskem S/A. As especificações destes materiais estão apresentadas nas Tabelas 1.

Tabela 1 – Especificações das principais propriedades do PEUAPM e do PEAD.

Amostra	Peso Molecular (g/mol)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Temperatura de fusão (°C)
PEUAPM			
UTEC 3041	3,0 x 10 ⁶	> 0,4	136
PEAD			
IDEALIS 500	5,5 x 10 ⁵	0,45	136

Obtenção das membranas

O método utilizado para a fabricação das membranas de PEUAPM e das híbridas foi o método de sinterização, ou seja, da fusão incipiente de pós. Após ser peneirado, o PEUAPM foi misturado com 2% PEAD (Idealis) sobre o peso do PEUAPM. Em seguida, esta mistura foi colocada em moldes metálicos tubulares que foram levados ao forno pré-aquecido na temperatura de 200 e 220°C e mantidos no mesmo por tempos de 60 e 90 minutos. Imediatamente após o término do tempo de sinterização, os moldes foram retirados do forno e deixados resfriar naturalmente até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, os moldes foram abertos e as membranas cilíndricas produzidas com medidas ilustradas na Figura 1, foram removidas.

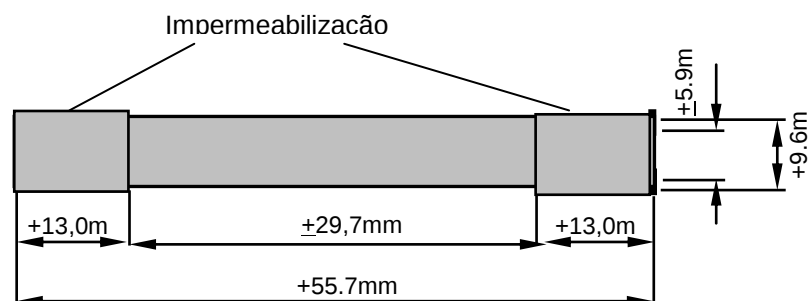


Figura 1. Dimensões das membranas, PEUAPM e híbridas PEUAPM/PEAD.

Como forma de obter maior controle da área interna de filtragem, foi feita a impermeabilização nas duas extremidades das membranas, utilizando adesivo epóxi (araldite 24horas).

Avaliação do desempenho das membranas

O desempenho das membranas selecionadas no que se refere ao fluxo do permeado com água destilada e rendimento foi analisado num sistema em escala de laboratório, ilustrado na Figura 2. O rendimento está relacionado com a capacidade de retenção de óleo presente na água ou efluente a ser tratado. O sistema é composto por um reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros (1) que contém o efluente a ser tratado. Através a bomba de alimentação (2), o efluente passa pelo reator de cobre com vedações de silicone (3) contendo a membrana tubular que promove a separação de partículas, em seguida o permeado é coletado (4) e o concentrado retorna ao tanque de alimentação (1), onde o ciclo é reiniciado.

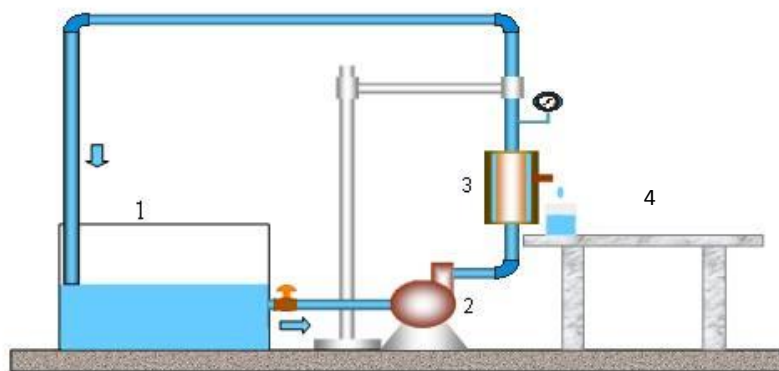


Figura 2. Sistema utilizado nos testes de tratamento de água, em escala de laboratório.

Preparação da emulsão água/óleo

A emulsão foi preparada utilizando água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SL SAE 20W/50 - API SL. Na preparação da emulsão foram colocados 10 litros de água em um reservatório e para cada litro de água foi adicionado 0,1g do óleo, esta mistura permaneceu em agitação constante em 2500 rpm pelo tempo de 03 horas até que parte deste óleo ficasse completamente solvatado. Durante este processo, observou-se a formação de uma fase menos densa, caracterizada como uma borra de coloração branca, formada provavelmente pelos aditivos componentes. Estes foram retirados por remoção mecânica utilizando-se uma espátula plástica, permanecendo apenas a parte solvatada.

A seguir foi realizada a análise de fluxo do permeado água/óleo que seguiu o mesmo procedimento descrito acima para a análise do fluxo de permeado de água destilada.

Determinação da concentração de óleo

As análises de seletividade foram realizadas no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) do DEQ/CCT/UFCG, para medir as concentrações iniciais e as dos permeados foi utilizado o

equipamento HORIBA 350. Cujo solvente empregado foi um a base de cloro-fluor-carbono (CFC), S-316, por ser menos volátil e por apresentar menor toxidez.

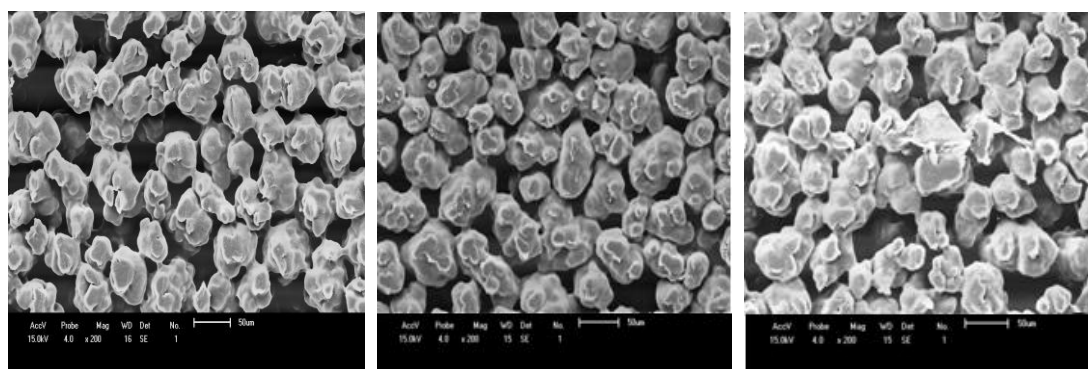
Microscopia eletrônica de varredura

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado para avaliar os efeitos da adição de 2% em massa de PEAD (Idealis) na forma de pó, na morfologia das mesmas. A análise foi realizada em equipamento Shimadzu Superscan SSX-550.

Resultados e Discussão

Caracterização das membranas

A Figura 3 ilustra a imagem obtida por MEV da membrana de PEUAPM sem adição e com adição do PEAD.



(a)

(b)

(c)

Figura 3. Fotomicrografia de MEV (tamanho 200x), da membrana: a) PEUAPM puro, sinterizado a 200°C por 90 min; b) PEUAPM/PEAD, sinterizado a 200°C por 90 min; c) PEUAPM/PEAD 220°C por 60min.

De uma maneira geral, observa-se que a adição do PEAD promoveu maior aproximação dos grãos do PEUAPM e uma maior redução no tamanho de poros, provavelmente devido à fusão do PEAD que age como ponte unindo e reduzindo o espaçamento entre os grãos de PEUAPM e, portanto, reduzindo o tamanho médio de poros da membrana, conforme observado na Figura 3c.

Efeito das variáveis de processamento e da adição do PEAD no fluxo do permeado

Os efeitos da adição de 2% em peso de PEAD em pó e das variáveis de processamento (tempo e temperatura) no fluxo de água permeada através de membranas são apresentados nas Figuras 4 e 5.

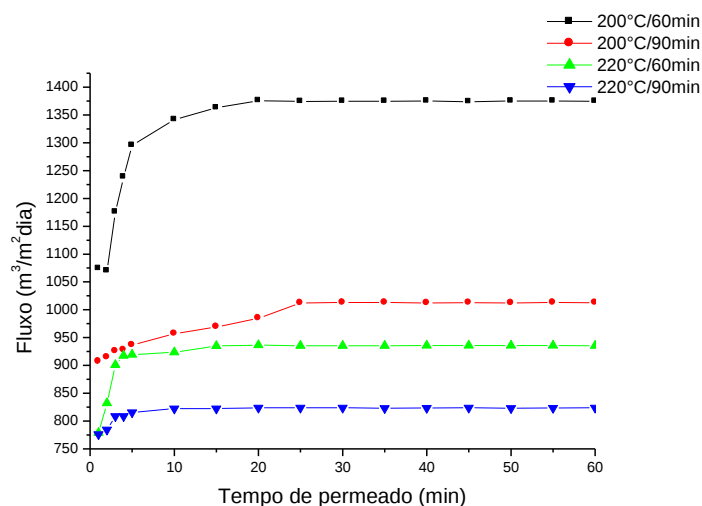


Figura 4. Medidas de fluxo através das membranas de PEUAPM obtidas, sem a adição do PEAD.

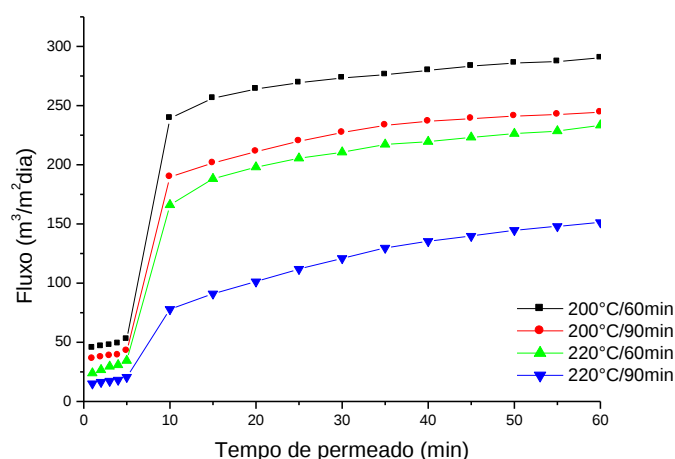


Figura 5. Medidas de fluxo através das membranas híbridas de PEUAPM/2%PEAD obtidas.

Os resultados indicam que, aumentos no tempo e temperatura de sinterização tenderam a reduzir o fluxo permeado nas membranas. Este resultado era esperado já que, na sinterização, as partículas são submetidas a uma determinada temperatura durante um tempo pré-determinado e entram em fusão parcial, criando uma ligação física entre as partículas com a formação de um “pescoço”. Assim, as partículas ficam mais próximas umas das outras produzindo poros menores e, por conseguinte, menores fluxos.

A combinação da adição do PEAD com maior tempo e temperatura de sinterização promoveu redução de fluxo para todas as membranas investigadas. A redução de fluxo mais expressiva foi observada para a membrana contendo PEAD em sua composição e preparadas a 220°C por 90 minutos onde se observou uma redução de fluxo de 82% em relação à membrana confeccionada nas mesmas condições de sinterização e sem adição de PEAD. Este comportamento é atribuído ao fato de que, apesar do PEAD Idealis apresentar alta massa molecular ($5,5 \times 10^5$ g/mol) ele flui, e que associado a temperatura, tempo de sinterização e formação de pescoço, o PEAD facilita o carregamento, a

aproximação dos grãos de PEUAPM e ocupa parte dos espaços entre os grãos de PEUAPM, contribuindo na redução do tamanho médio dos poros formados.

Concentração de óleo

Foram realizados ensaios de seletividade para avaliar o desempenho das membranas em três amostras para cada condição de tempo, temperatura e adição de PEAD Idealis. Os resultados médios da concentração de óleo estão apresentados na Tabela 2. A concentração inicial da emulsão foi de 155 mg/l. A coleta para avaliar a concentração de óleo, após passagem de emulsão através das membranas, foi realizada em dois tempos de experimento: 20 e 40 minutos.

Tabela 2 – Concentração de óleo após filtragem através das membranas híbridas de PEUAPM/PEAD 2% .

Membranas de PEUAPM sinterizadas:	Concentração de óleo (mg/l)	
	20 min	40 min
200 °C / 60 min	92,16	85,5
200 °C / 90 min	57,7	51,2
220 °C / 60 min	27	22
220 °C / 90 min	13,1	11,8

Através da Tabela 2 pode-se observar que todas as membranas avaliadas mostraram-se eficientes quanto à separação óleo/água. Eficiência mais expressiva foi obtida pelas membranas manufaturadas a 220°C por 90 minutos, que se mostraram abaixo do valor mínimo exigido pela Resolução n. 357/05 (2005) do CONAMA, que é de 20 mg/L para os óleos de origem mineral e de 30mg/L para os óleos de origem vegetal e/ou animal. Este resultado é indicativo de que a adição de PEAD levou a uma redução no tamanho de poros das membranas, aumentando sua seletividade. A redução na concentração do óleo permeado obtida em tempos de coleta de 20 e 40 minutos de operação do sistema pode estar associada a um efeito da concentração da fase dispersa próxima à superfície da membrana, aumentando, a possibilidade de coalescência, acúmulo e obstrução superficial dos poros, o que leva a redução dos mesmos e a uma melhor seletividade. Ou seja, a eficiência de filtração dessas membranas foi controlada pela camada de óleo formada em sua superfície.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que a adição do PEAD à formulação da membrana em combinação de tempo e temperatura de sinterização foi capaz de promover maior redução de fluxo para todas as membranas. A redução de fluxo mais expressiva e maior seletividade foi observada para membranas contendo PEAD em sua formulação e preparadas em tempos e temperaturas experimentais mais elevados (220°C por 90 minutos). Neste caso, até 92,4% do óleo

presente na emulsão aquosa pode ser separado aos 40 minutos de experimento. Os comportamentos observados foram associados a uma redução do tamanho médio dos poros formados provocados pela adição do PEAD Idealis na formulação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/CTpetro pela bolsa PROSET concedida a Leal, PRH-25 ANP pela concessão de bolsa a Santos, e a Braskem pela concessão de PEUAPM e PEAD Idealis500.

Referências Bibliográficas

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

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

M.M. Dumoun, L.A. Utracki, J. Lara – Polymer Eng. & Sci., v.24, 117-126, 1984.

P. Varidhar & T. Kyu – Polymer Eng. & Sci. v. 27, p. 202-210, 1987.