

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Efeito da adição de biomassa no desempenho de membranas tubulares de PEUAPM/PEAD destinadas à separação de emulsões água/óleo

AUTORES:

Juan Carlos Fernandes Belo¹, Eder Henrique Coelho Ferreira¹, Italo Nathan de Lira Lima¹, Romulo Charles Nascimento Leite¹, Laura Hecker de Carvalho¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-25 ANP, eder-henrique2011@hotmail.com, ¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba-PR. 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 8ºPDPETRO.

EFEITO DA ADIÇÃO DE BIOMASSA NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS TUBULARES DE PEUAPM/PEAD DESTINADAS À SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO

Abstract

The generation and discharge of huge amounts of oily industrial wastes into water bodies cause pollution and lead to severe environmental problems. Several processes to remove and/or minimize this kind of contamination are investigated and applied and one of these is the separation process which uses membranes to achieve its goal. Studies on the use of various kinds of membranes, to obtain useful and profitable products have been conducted. And the production of ultra-high molecular weight polyethylene base (UHMWPE) membranes has proven to be a good strategy for the removal of emulsified oil in water. The physical and mechanical properties of UHMWPE allows for the production of sintered membranes which can be used in various polluting sectors, since the pore size and porosity obtained is suitable for the separation process employed. In this work UHMWPE hydrophobic membranes, capable to ensure the treatment of effluents containing a low level of oil were developed. The influence of modifying the membrane by adding HDPE to its composition prior to sintering as well as the effect by adding sugar cane fiber to its interior on the performance of the sintered UHMWPE membranes was investigated. UHMWPE has special flow characteristics which, combined the sintering conditions, leads to a microporous material, capable to act as a separation membrane. The addition of HDPE to UHMWPE aims to reduce the average size of the pores formed during sintering while the addition of sugar cane fiber aims to further increase membrane selectivity in water/oil emulsion separation. The membranes were tested for their water flow properties and water/oil flow and selectivity. Although the performance of all membranes investigated were satisfactory (oil rejection > 80%), best overall performance was displayed by those modified with HDPE and having sugar cane fiber in its interior, where oil rejection as high as 93% was achieved. It is expected that these membranes will provide another solution to environmental problems and for reducing the pollution caused by oil in water emulsions.

Keywords: Polyethylene, tubular membranes, modifying agent, fiber, emulsion separation, sintering.

Introdução

O descarte dos efluentes industriais no meio ambiente tem sido devastador e tem obrigado governos e indústrias a adotarem novas políticas ambientais [1]. Considerável atenção tem sido dada para a descarga de efluentes oleosos e seu impacto nos corpos aquáticos. Remover óleo de efluentes é um importante aspecto no controle de poluição de várias indústrias [2]. Os processos de separação por membranas (PSM) de efluentes contendo óleo em água são uma tecnologia promissora, econômica e eficaz para a separação de óleo/água que vem sendo bastante difundida e empregada nos diversos segmentos industriais [3]. Uma membrana é uma estrutura fina capaz de separar duas fases. Os principais fatores envolvidos na separação por membranas são o material que as forma e as condições de operação [4]. A sinterização, fusão incipiente de materiais em pó, é um dos métodos de obtenção de membranas poliméricas e cerâmicas [5].

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) é um polímero hidrofóbico, que tem sido utilizado com sucesso em vários tipos de aplicações em função de sua combinação única de propriedades físicas e mecânicas [6]. O polietileno de alta densidade (PEAD *Idealis*) apresenta massa molar e viscosidade bastante elevadas, porém, menores do que a do PEUAPM [7]. É interessante verificar a viabilidade do preenchimento das membranas tubulares de PEUAPM, para minimizar a poluição de águas por óleo, utilizando biomassas naturais [8]. As biomassas apresentam baixo custo, baixa densidade, flexibilidade no processamento e uso de sistemas simples quando o tratamento de superfície é necessário [9]. A utilização da biomassa, como adsorvente, é uma nova perspectiva para o tratamento

de efluentes oriundos de refinarias, adsorvendo metais pesados, óleos e outros compostos orgânicos a baixo custo e com eficiência superior à de muitos materiais importados, empregados comercialmente [11]. Este trabalho objetiva investigar o desempenho de membranas tubulares de PEUAPM sinterizadas e modificadas pela adição de 0 e 20% de PEAD *Idealis* e por deposição da fibra da cana-de-açúcar ao seu interior, na separação de emulsões de óleo em água.

Metodologia

A metodologia desse trabalho baseia-se nos estudos de [8, 11, 12]. **Sinterização das membranas:** O PEUAPM (UTEC 3041, Braskem) e o PEAD (*Idealis* 500, Braskem) foram peneirados em peneira ABNT malha #200. O PEUAPM foi misturado mecanicamente com 20% em massa do PEAD (modificador de estrutura). Foram produzidas duas composições: a) PEUAPM e b) PEUAPM/*Idealis* (8:2), que foram colocadas em moldes metálicos tubulares untados com desmoldante. Os moldes cheios foram sujeitos a vibrações, para a sedimentação dos pós, completados com a mistura, fechados e o conjunto levado a um forno pré-aquecido a 200 °C/90 min. Os moldes foram resfriados a temperatura ambiente e as membranas foram removidas, catalogadas e armazenadas para caracterizações futuras. Para evitar vazamentos, as extremidades das membranas foram impermeabilizadas com adesivo epóxi (Araldite 24 h) antes de serem acopladas ao sistema de ensaio. **Adição da Biomassa:** As fibras de cana-de-açúcar foram colocadas no interior (área útil) da membrana de PEUAPM. As quantidades de biomassas adicionadas foram de 0,170 g. Após a colocação da fibra foi fixada com adesivo plástico uma tela nas extremidades das membranas, evitando sua perda durante os ensaios de desempenho. **Preparo da emulsão água/óleo:** Uma emulsão de 100 ppm de óleo lubrificante automotivo (Lubrax SL SAE 20W/50 - API SL) em água foi mantida em agitação constante a 2500 rpm/3 h. **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. **Avaliação da seletividade e do desempenho das membranas:** Quanto ao fluxo do permeado com água destilada e emulsões água/óleo, o rendimento foi analisado num sistema em escala de laboratório. O sistema consiste de um reservatório de água com capacidade máxima para 20 L; bomba centrífuga com vazão de 600 L/h; um reator de cobre, com vedações de silicone, para colocação da membrana polimérica em seu interior; beakers para coletar a água permeada pela membrana polimérica em função do tempo; uma balança digital Marte, modelo AS2000C, um cronômetro para medir intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado pela membrana e o tempo decorrido entre as coletas. **Determinação da concentração de óleo (método do clorofórmio):** Espectrofotômetro de UV – Visível (UV-VIS Spectrophotometers SHIAMDZU), operando com comprimento de onda de 239 nm para concentrações de 10 e 200 mg/L de óleo em água. A Tabela 1 apresenta a composição e a codificação das membranas poliméricas produzidas.

Tabela 1: Membranas obtidas a 200 °C a 90 min, com 0 e 20% de PEAD *Idealis*, sem e com fibras.

Código	Significado
M	Membrana de PEUAPM, sem fibra.
M20%	Membrana de PEUAPM com 20% de PEAD, sem fibra.
M/fibra	Membrana de PEUAPM, com fibra.
M20%/fibra	Membrana de PEUAPM com 20% de PEAD, com fibra.

Resultados e Discussão

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A Figura 1 ilustra as micrografias das superfícies internas das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD.

Figura 1: MEV's das Membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD.

M

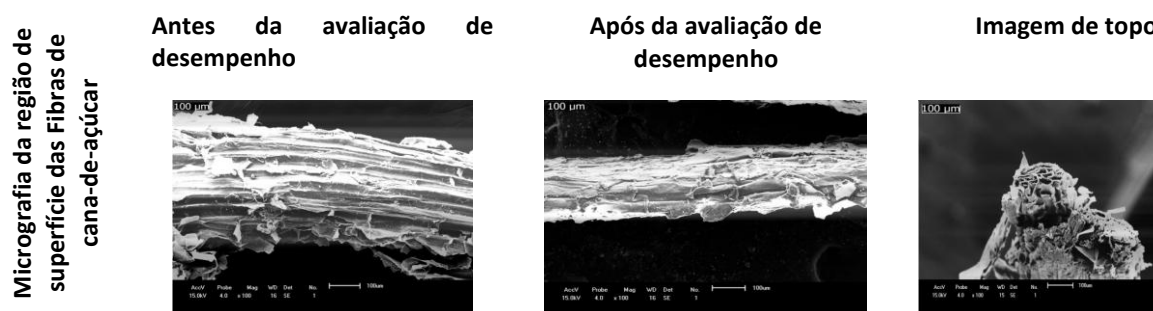
M20%



São apresentadas as superfícies internas das membranas obtidas, cujas estruturas são porosas e relativamente regulares com tamanho de grão variando em uma faixa relativamente pequena, entre 120,54 e 122,35 μm . Os poros, porém, se mostraram com tamanhos grandes e pequenos mostrando uma estrutura heterogênea [13 – 15].

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias das fibras de cana-de-açúcar, antes e após da avaliação de desempenho.

Figura 2: Micrografias com aproximação de 100x das regiões de superfície das fibras de cana-de-açúcar, antes e após a análise do fluxo de emulsão água/óleo.



A fibra de cana-de-açúcar apresenta uma estrutura porosa, com um esperado potencial de absorção e armazenagem de óleo. Verifica-se a presença de rugosidade superficial e porosidade. Ao comparar as fibras, antes e após a avaliação, observa-se uma diminuição da espessura das fibras de cana-de-açúcar. As fibras apresentaram alta resistência química aos componentes (água e óleo) presentes no efluente, permanecendo intactas suas estruturas após a avaliação de desempenho [16].

Microscopia ótica (MO): A Figura 3 apresenta as microscopias óticas das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD.

Figura 3: MO's das Membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD.



A análise das imagens mostra que, de modo geral, houve a formação de um grande número de poros nas membranas, e que esses poros apresentam tamanho e forma, heterogênea e estão distribuídos ao longo de toda a parede das membranas. Resultados semelhantes foram reportados por [13 -15] em sistemas afins.

Na Figura 4 são apresentados os MO's da região de superfície das fibras de cana-de-açúcar, antes e após a análise do fluxo de emulsão água/óleo.

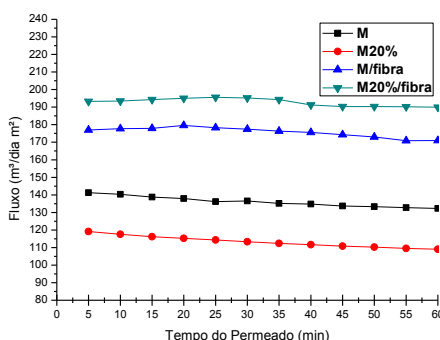
Figura 4: MO's das regiões internas das superfícies das fibras de cana-de-açúcar avaliadas antes e após a análise do fluxo de emulsão água/óleo.



Após a avaliação do desempenho de emulsão água/óleo, a fibra de cana-de-açúcar se comportou de forma hidrofóbica, absorvendo boa quantidade de óleo por meio de suas estruturas porosas [12].

Avaliação da permeabilidade: A Figura 5 ilustra os resultados das medidas de fluxo de água destilada permeada através das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD, sem e com fibra de cana de açúcar.

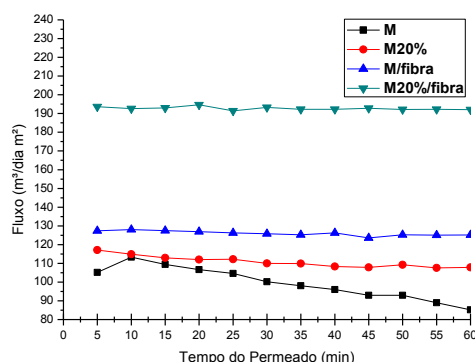
Figura 5: Medidas de fluxo de água destilada através das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD, sem e com fibras.



Os dados evidenciam que ocorreu um decréscimo considerável da quantidade de fluxo de água permeada através das membranas com a introdução do agente modificador PEAD *Idealis*. O inverso ocorreu ao adicionar às membranas as fibras de cana-de-açúcar. Esse comportamento antes da introdução das fibras é atribuído a uma menor quantidade de poros ou a formação de poros menores. A adição deste PEAD, associada à temperatura e tempo de sinterização, facilita o carregamento e a aproximação dos grãos de PEUAPM, formando um “pescoço” que ocupa parte dos espaços entre os grãos de PEUAPM, contribuindo para a redução do tamanho médio dos poros formados. Com a introdução das fibras de cana-de-açúcar observa-se que houve um aumento no fluxo do permeado, o que foi atribuído a um aumento na pressão interna causada pela incorporação das fibras, já que a vazão da bomba foi mantida constante [8, 16].

Avaliação do desempenho: Na Figura 6 são ilustrados os resultados das medidas de fluxo de emulsão água/óleo permeada através das membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD, sem e com fibras.

Figura 6: Medidas de fluxo de emulsão água/óleo permeada através das membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD, sem e com fibras.



A inclusão do PEAD *Idealis*, claramente afetou a seletividade e desempenho quando comparadas amostras não modificadas. O ensaio de permeabilidade da emulsão de água/óleo para as membranas (M) e (M20%) não seguiu a mesma tendência apresentada para o fluxo de água através destas membranas, apresentando assim um aumento no fluxo [11, 14, 15]. O menor fluxo de permeado foi obtido para a amostra sem adição de PEAD e sem fibras (M). O comportamento do fluxo permeado para as membranas com fibras foi similar ao observado para o fluxo de água destilada, sendo maior para a membrana com PEAD e fibras. O menor fluxo exibido pelas membranas sem fibras é atribuída à formação de uma crosta de óleo na superfície da membrana, conhecido como *fouling*, essa crosta se comporta na avaliação como barreira impedindo a passagem do fluxo permeado [8].

Rejeição de óleo: Foram realizados ensaios de seletividade para avaliar o desempenho das membranas 0 e 20% de PEAD, sem e com fibras. As medidas das concentrações de óleo são ilustradas na Tabela 2. A concentração inicial (C_a) da emulsão água-óleo foi de 100 mg/L. A coleta para avaliar a concentração de óleo, após passagem de emulsão através das membranas, foi realizada em dois tempos experimentais, 30 e 60 min.

Tabela 2: Concentração de óleo após filtragem através das membranas obtidas com 0 e 20% PEAD, sem e com fibra. Os tempos de coleta das emulsões para análise de 30 e 60 min ($C_a = 100$ mg/L).

Membranas	Concentração de óleo – C_p (mg/L)			
	Tempo de 30 min	Coeficiente de rejeição R (%)	Tempo de 60 min	Coeficiente de rejeição R (%)
M	10,43	89,57	7,90	92,10
M20%	11,90	88,10	11,42	88,58
M/fibra	18,78	81,22	12,39	87,61
M20%/fibra	7,44	92,56	6,93	93,07

Conforme demonstrado na Tabela 2, todas as membranas analisadas mostraram valores abaixo ao mínimo exigido pela Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, que é de 20 mg/L para óleos de origem mineral. Essas amostras apresentaram percentuais de seletividade acima 80%, destacando-se a boa seletividade desses materiais [8, 14-16].

Conclusões

Foram obtidas membranas tubulares sinterizadas a 200 °C com 90 min de sinterização e teores de agente modificador (0 e 20% de PEAD *Idealis*), sem e com fibras de cana-de-açúcar. Por MEV pôde-se notar que as estruturas são porosas e heterogêneas. A partir dos MO's observa-se que ocorreu a formação de poros nas membranas. A partir dos dados obtidos nas análises de água constatou-se que a

adição do modificador estrutural PEAD resultou nas reduções dos fluxos permeados das membranas sem fibras, já quanto ao de emulsão ocorre o inverso.

A adição de fibras no interior da membrana de PEUAPM promoveu um aumento significativo no fluxo do permeado e uma maior seletividade na separação óleo/água. Tais características são fortemente desejáveis na obtenção de sistemas rápidos, eficientes e econômicos na separação de emulsões óleo/água.

Constatou-se que as membranas apresentaram seletividade superior a 80%, com valores abaixo do valor mínimo exigido pela Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. A adição de fibra de coco no interior da membrana de PEUAPM promoveu um aumento significativo no fluxo do permeado e uma maior seletividade na separação óleo/água. Tais características são fortemente desejáveis na obtenção de sistemas rápidos, eficientes e econômicos na separação de emulsões óleo/água. Em tese o fluxo ter apresentado uma variação considerável com as modificações, não afetou relativamente à seletividade da membrana.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-25 ANP pela concessão de bolsa a Ferreira, à Capes/PNPD pela bolsa concedida a Leite, à Capes/PNPD pela bolsa concedida a Belo, ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa a Carvalho e à Braskem pela doação do PEUAPM.

Referências Bibliográficas

- [1] Al-Readhwan, S. A., Crittenden, B. D., Lababidi, H. M. S. *Comput. and Chem. Eng.*, v. 29, p. 1009-1021, 2005.
- [2] Srijaroonrat, P., Julien, E., Aurelle, Y. J. *Membr. Sci.*, v. 159, p. 11-20, 1999.
- [3] Oliveira, E. P., Santelli, R. E., Cassela, R. J. *Analytica Chimica Acta*, v. 545, p. 85-9, 2005.
- [4] Habert, A. C., Borges C. P., Nobrega, R., *Processos de Separação com Membranas*, Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ- Programa de Engenharia Química, Brasil, 1997.
- [5] Mulder, M., *Basic Principles os Membranas Technology*. U. S. A: Kluwer Academic Plubishers, 1-564, 1991.
- [6] Mantuano, R. A. T., Gomes, A. S. *Polímeros*, v1, p. 15-22, 1994.
- [7] Santos, T. T.; Leal, T. L; Carvalho, L. H. Efeito da adição de PEAD Idealis 500 no desempenho de membranas tubulares à base de PEUAPM. In: 6º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás - PDPETRO 2011, Florianópolis, SC. *Anais do 6º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás*. v. 1. p. 1-8, 2011.
- [8] Ferreira, E. H. C.; Junior, A. L. P.; Gomes N. D. S.; Lima, I. N. L.; Leite, R. C. N.; Carvalho, L. H. Avaliação de Processos Combinados (Membranas Tubulares/Biomassa) para a Separação de Emulsões Água/Óleo. In *Anais do XIV Latin American Symposium on Polymers/XII Ibero American Congresso n Polymers*, Porto de Galinhas, v. 1, p. 1-4, 2014.
- [9] Canché-Escamilla, G.; Cauich-Cupul, J. I.; Mendizábal, E.; Puig, J. E.; Vázquez-Torres, H.; Herrera-Franco, P. J. *Composites: Part A*, v. 30, p.349-359. 1999.
- [10] Schneider, I.A.H.; Rubio, J. *Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas*. In XIX Prêmio Jovem Cientista - Água: Fonte de Vida, 2003.
- [11] Leal, T. L. Preparação e modificação de membranas tubulares de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) sinterizadas. TESE apresentada ao Departamento de Engenharia de Processos da UFCG, p. 104, Campina Grande, 2007.
- [12] Santos, T. T. Desenvolvimento e caracterização de membranas tubulares a base de PEUAPM/PEAD para separação água/óleo. MONOGRAFIA apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, p. 64, Campina Grande, 2012.
- [13] Pontes Junior, A. L.; Gomes, N. D. Silva; Leite, R. C. N.; Carvalho, L. H. Efeito da Adição de Argilas Organofílicas no Desempenho de Membranas Tubulares Sinterizadas de PEUAPM para

Separação de Emulsões de Água/Óleo. In: 7º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás - PDPETRO 2013, Aracaju, SE.

[14] Gomes, D. S.; Leite, R. C. N. Síntese e caracterização de membranas tubulares de PEUAPM/PEAD destinadas a separação de emulsões água/óleo. XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. PIBIC/CNPq/UFCG-2014.

[15] 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 da Universidade Federal de Campina Grande. PIBIC/CNPq/UFCG-2013.

[16] Ferreira, E. H. C.; Lima, I. N. L.; Belo, J. C. F.; Leite, R. C. N.; Carvalho, L. H. Avaliação de processos combinados (membranas de PEUAPM/fibra de coco) destinados à separação de emulsões água/óleo. In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis/III Workshop de Engenharia de Petróleo, p. 1-6, 2015.