

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Desempenho de membranas tubulares de PEUAPM/Biomassas na: separação de emulsões água/óleo

AUTORES:

Eder Henrique Coelho Ferreira¹, Juan Carlos Fernandes Belo¹, 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 a 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.

DESEMPENHO DE MEMBRANAS TUBULARES DE PEUAPM/BIOMASSAS NATURAIS: SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO

Abstract

The world consumes billion cubic meters per year of mineral oil. Part of this oil is discarded into water bodies, causing major environmental damage and removing effluent oil is an important aspect in controlling pollution from industries. Several traditional technologies are used for the treatment of industrial effluents and one alternative that has been widespread for treating oily wastewaters are membrane separation processes (PSM). Stimulated to solve the problem of water pollution by oily fluids, this study aims to evaluate the effect of biomass incorporation in the performance of UHMWPE tubular membranes. The UHMWPE membranes were sintered at 200 °C for 120 min. The biomass was characterized by FTIR and TGA, SEM and MO and the membranes by SEM and OM. Membrane permeability was determined by water and water/oil emulsion flux, and membrane selectivity at was determined by the oil concentration in the permeate after 30 and 60 minutes of operation. The results show that the membranes filled with biomass have a better performance than unfilled membranes, displaying a high potential for the treatment of oily wastewaters asan economical and efficient alternative to existing traditional technologies.

Introdução

Diversas são as fontes que poluem a água com óleo; desde vazamentos de navios petroleiros como o Amoco Cadiz (1978) ou o Exxon Valdez (1989), que causaram grandes catástrofes ecológicas, até atividades do dia a dia como algumas gotas de óleo de motor que caem na rua e são carregadas pela chuva para o corpo d'água mais próximo [1]. A poluição da água por fluidos oleosos, sendo de grande ou baixa intensidade, é extremamente nociva à vida aquática, reduzindo a penetração de luz e perturbando o mecanismo de transferência de oxigênio com sérias consequências à flora e fauna aquáticas [2]. Para resolver esta problemática, várias tecnologias são usadas para separação óleo/água. Segundo a NBR 14.063 (ABNT, 1998) a separação ocorre através de uma série de processos tradicionais, tais como: tratamento termoquímico, elétrico e químico. Nos últimos anos novas tecnologias alternativas têm sido desenvolvidas para o tratamento de efluentes industriais como micro, nano e ultrafiltração por membranas, osmose reversa, ozonização e muitas outras que gradativamente buscam o seu lugar no mercado [1].

A tecnologia por separação por membranas (PSM) tem sido desenvolvida para se tornar um método mais promissor, econômico e eficaz para separação óleo/água. A PSM vem sendo bastante difundida e empregada nos diversos segmentos industriais para o tratamento desses efluentes [3]. Uma membrana é uma estrutura fina que separa duas fases, controlando seletivamente o transporte de massa entre elas [4]. O material que forma a membrana e as condições de operação são os principais fatores envolvidos na separação. O preparo da membrana determina sua morfologia e é fundamental para a otimização das propriedades de transporte [5]. Membranas produzidas a partir do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) por sinterização têm se destacado devido à alta resistência química e pouca polaridade desse polímero, além de permitir a obtenção de membranas microporosas [6].

A utilização da biomassa seca, como adsorvente, tem sido uma nova perspectiva para o tratamento de efluentes oriundos de refinarias, adsorvendo metais pesados, óleos e outros compostos orgânicos a baixo custo, com eficiência superior à de muitos materiais importados, empregados comercialmente. Logo é interessante verificar a combinação de biomassa com membranas tubulares de PEUAPM para aumentar a eficiência na separação óleo/água [7]. O presente trabalho visa desenvolver uma tecnologia alternativa por membranas tubulares de PEUAPM combinadas com biomassa para separação óleo/água.

Metodologia

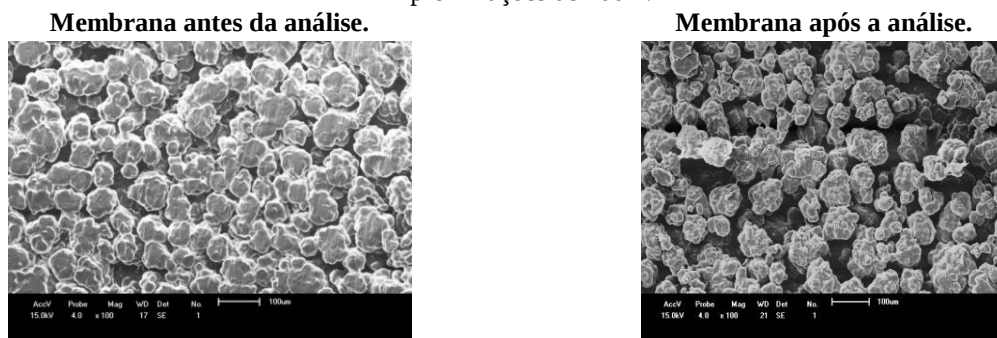
Preparo das Membranas (Sinterização): O polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM (Braskem UTEC 3041) foi peneirado em malha # 200 antes da utilização. O pó de PEUAPM foi colocado em moldes metálicos tubulares untados com desmoldante. Os moldes cheios foram submetidos a vibrações na bancada, completados com o polímero, fechados e o conjunto levado a um forno pré-aquecido a 200 °C/120 min. Após a sinterização, os moldes foram resfriados à temperatura ambiente e as membranas cilíndricas produzidas foram removidas, catalogadas e armazenadas para caracterizações futuras. Antes de serem acopladas ao sistema de filtração, as extremidades das membranas foram impermeabilizadas com adesivo epóxi (araldite 24 h). **Adição da Biomassa:** As fibras de sisal e cana-de-açúcar foram colocadas no interior (área útil) das membranas 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 obtida mantendo-se o sistema 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. **Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)** - Espectrofotômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . **Análise Termogravimétrica (TGA)** - Shimadzu modelo TGA-50. Nas condições de: rampa de temperatura de 10°C/min até 600 °C, sob atmosfera de N_2 , com fluxo de 50 mL/min. **Avaliação do desempenho das membranas** – no que se refere ao fluxo do permeado com água destilada e emulsões água/óleo e 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; 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), com comprimento de onda de 239 nm para as concentrações de 10 e 200 mg/L.

Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – A Figura 1 mostra uma vista da superfície interna da membrana de PEUAPM, antes e após a análise de fluxo de emulsão.

Figura 1: MEV da superfície interna da membrana de PEUAPM, antes e após a análise do fluxo de emulsão. Aproximações de 100 x.

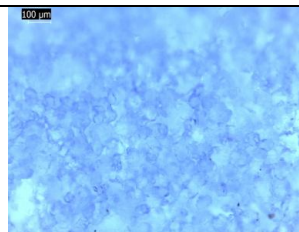
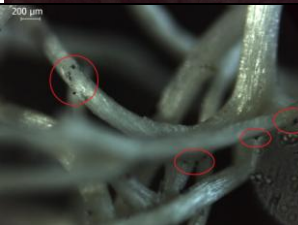


A Figura 1 evidencia que a obtenção das membranas de PEUAPM por sinterização possibilita obter uma estrutura microporosa, com poros variando em tamanho (grande e pequeno). Observa-se também

que na membrana após a análise não houve alteração significativa em sua morfologia, mostrando que a mesma possui alta resistência química ao efluente oleoso utilizado, mas que, aparentemente, a pressão exercida durante a operação causou separação parcial dos grãos e aumento no tamanho médio de poros [6, 8]. Essa afirmação só pode ser confirmada e quantificada através de ensaio de porosimetria de mercúrio, o que está sendo providenciado.

Microscopia Ótica (MO) – Na Figura 2 é apresentada uma vista da superfície interna da membrana e da superfície das fibras de epicarpo e da bucha natural, antes e após a análise de fluxo de emulsão.

Figura 2: MO's da superfície interna da membrana e da superfície das fibras de epicarpo e da bucha natural, antes e após a análise de fluxo de emulsão.

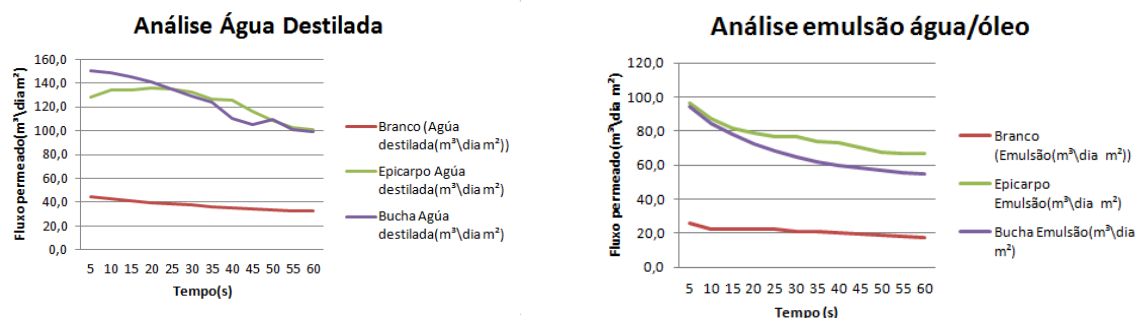
	Antes da análise.	Após a análise
Membrana de PEUAPM		
Superfície da “Bucha”		
Superfície da fibra de epicarpo		

Após a análise observou-se que a membrana se comportou de forma hidrofóbica, sorvendo óleo em sua estrutura porosa e em sua superfície, o que é confirmado pela coloração escura da micrografia [6]. Quanto às fibras, verificou-se que suas superfícies apresentaram-se mais brilhosas após a análise, o que foi atribuído à sorção de óleo, que é capaz de refletir a luz. Segundo [9], a incidência da luz sobre um material de superfície lisa e com alto índice de refração, resulta em uma alta refletância especular, dando ao material um aspecto brilhoso.

Permeabilidade e Seletividade das Membranas – As Figuras 3 e 4 ilustram respectivamente os resultados das medidas de fluxo de água destilada e de emulsão água/óleo permeados através das membranas de PEUAPM, sem e com preenchimento das fibras.

Figura 3: Representação gráfica das medidas de fluxo de água destilada através das membranas, sem e com adição das fibras.

Figura 4: Representação gráfica das medidas de fluxo de emulsão água/óleo através das membranas, sem e com adição das fibras.



Os resultados indicam que tanto o fluxo de água destilada através das membranas (Figura 3) quanto o de emulsão água/óleo (Figura 4), diminuíram levemente durante os 60 minutos de avaliação. Observa-se também, em ambos os casos, que a introdução das fibras causou aumento no fluxo do permeado, o que foi atribuído a um aumento na pressão interna causada pela incorporação da fibra, já que a vazão da bomba foi mantida constante. Observa-se também que, para as membranas contendo fibra vegetal, a queda no fluxo da emulsão permeada em função do tempo de operação foi mais acentuada do que a observada para a água, o que foi atribuído à maior pressão desenvolvida e ao fenômeno de *fouling*, isto é, a formação de uma crosta de óleo na superfície da membrana (Figura 2), que se comporta como barreira restringindo a passagem do fluxo permeado [6, 8].

Análise Termogravimétrica (TGA) – A Tabela 1 ilustra as perdas de massa, entre 159 a 482,91 °C, obtidas pela TGA das fibras, antes e após a análise de emulsão, assim como a TGA do óleo.

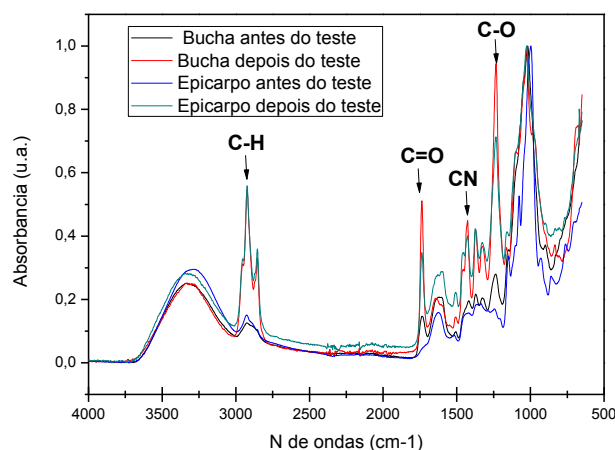
Tabela 1: Resultados de perda de massa, entre 159 a 482,91 °C, na Análise Termogravimétrica.

Amostras	Porcentagem de perda de massa
Óleo	99,31%
Bucha antes análise	53,90%
Bucha após análise	78,89%
Epicarpo antes análise	65,93%
Epicarpo após análise	77,55%

O óleo utilizado na emulsão água/óleo volatiliza quase completamente entre 159 a 482,91°C. As fibras após análise de emulsão, para essa mesma faixa de temperatura, apresentaram uma maior perda de massa, o que foi atribuído à volatilização do óleo sorvido pelas fibras. A diferença de perda de massa entre as fibras, antes e após a análise, permite concluir que a bucha natural e o epicarpo sorveram respectivamente 25% e 11,6% da sua massa de óleo, o que permite estimar que, 0,1700 g de bucha natural e de epicarpo são capazes de sorver 0,0425 e 0,01975 g, respectivamente, de óleo da emulsão, desconsiderando a área superficial de cada uma das fibras.

Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) – A Figura 5 mostra os picos referentes aos grupos funcionais da bucha natural e do epicarpo antes e após análise de emulsão, obtidas pelo FTIR.

Figura 5: FTIR's das fibras de epicarpo e da bucha natural, antes e após a análise de fluxo de emulsão.



Vários dos grupos funcionais das fibras vegetais estão presentes no óleo lubrificante, motivo pelo qual vários picos são sobrepostos. Porém, o surgimento de alguns picos após a passagem do óleo evidenciam que este foi adsorvido pelas fibras. A presença de picos fortes e agudos, identificados na Figura 5, que não estavam presentes ou não são característicos de componentes celulósicos, confirmam a adsorção do óleo pelas fibras.

Determinação da Concentração de óleo (Método do Clorofórmio) – As medidas das concentrações de óleo são ilustradas na Tabela 2. A concentração inicial da emulsão 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 minutos.

Tabela 2: Concentração de óleo após filtragem através das membranas de PEUAPM, sem e com preenchimento de fibras. Os tempos de coleta das emulsões para análise de 30 e 60 minutos ($C_a = 100$ mg/L).

Membranas	Concentração de Óleo (mg/L)			
	Tempo de 30 min	Coefficiente de rejeição R (%)	Tempo de 60 min	Coefficiente de rejeição R (%)
Sem fibra	52,9	47,1	17,7	82,3
Com Bucha	6,9	94,9	5,1	93,1
Com epicarpo	10,4	89,6	4,6	95,4

Segundo a Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA [10], 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 durante os primeiros 30 min de operação, a membrana sem fibra não foi eficiente para atender a legislação, enquanto com a adição das fibras permitiu a adequação à referida norma. Para os 60 min de operação as três membranas avaliadas obtiveram expressiva redução na concentração de óleo, adequando-se à legislação. Essa redução pode ser atribuída ao efeito da polarização da concentração, causando a obstrução superficial e a redução do tamanho dos poros das membranas. Destacaram-se as membranas com fibra, por obterem as menores concentrações de óleo [6, 8]. Apesar dos dados de TGA indicarem que a bucha é capaz de adsorver mais óleo do que o epicarpo, essa diferença em capacidade de adsorção só se manifestou em tempos curtos de operação. Em tempos mais longos de operação, a seletividade das membranas de UMWPE contendo fibras vegetais no seu interior foi equivalente e superior à da membrana sem enchimento..

Conclusões

Membranas tubulares porosas de PEUAPM com morfologia e distribuição de poros relativamente homogênea foram obtidas. A adição de fibra de epicarpo ou de bucha no interior das membranas de PEUAPM promoveu um aumento significativo no fluxo do permeado e uma maior seletividade na

separação de emulsões óleo/água. Tais características são fortemente desejáveis na obtenção de sistemas rápidos, eficientes e econômicos na separação de emulsões óleo/água.

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] Waelkens, B. E. Tratamento de Efluentes Industriais Mediante a Aplicação de Argila Organofílica e Carvão Ativado Granular, Monografia de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.
- [2] Srifaroonrat, P., Julien, E., Aurelle, Y., Journal of Membrane Science, 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] Mulder, M., Basic Principles os Membranas Technology. U. S. A: Kluwer Academic Plubishers, 1-564, 1991.
- [5] 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.
- [6] Ferreira, E. H. C.; Lira, I. N.; 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. I Congresso Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustível, Campina Grande-PB, Brasil, p. 3-6, 2015.
- [7] 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.
- [8] Ferreira, E. H. C.; Pontes Jr, A. L.; 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. XIV Latin American Symposium on Polymers/XII Ibero American Congresso n Polymers, Porto de Galinhas, Brazil, p. 1-4, 2014.
- [9] Shackelford, J. F, Ciência dos Materiais, Ed. Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2008.¹
- [10] Conama 430/11, 2011, Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA N° 430.