

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



## TÍTULO DO TRABALHO:

Efeito da adição de um modificador estrutural (PEAD) e do recobrimento interno com filme PEBD/argila no desempenho de membranas tubulares de PEUAPM destinadas à separação de emulsões

## AUTORES:

Juan Carlos Fernandes Belo<sup>1</sup>, Eder Henrique Coelho Ferreira<sup>1</sup>, Italo Nathan de Lira Lima<sup>1</sup>, Romulo Charles Nascimento Leite<sup>1</sup>, Laura Hecker de Carvalho<sup>1</sup>

## INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-25 ANP, eder-henrique2011@hotmail.com, <sup>1</sup>Departamento 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 UM MODIFICADOR ESTRUTURAL (PEAD) E DO RECOBRIMENTO INTERNO COM FILME PEBD/ARGILA NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS TUBULARES DE PEUAPM DESTINADAS À SEPARAÇÃO DE EMULSÕES**

**Abstract**

Millions of liters of water/oil emulsions are discarded daily in water bodies causing serious risks to public health and other living organisms dependent on these bodies. To remove oils from these effluents is of great importance and one way to treat these waste waters is via membrane separation processes. The production of ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) membranes has been shown 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 the treatment of various polluting sectors, since its pore size and porosity is suitable for the membrane separation process. In this work inexpensive hydrophobic membranes of UHMWPE, capable of ensuring the treatment of effluents containing a low level of oil were developed. The effect of the incorporation of HDPE in the membrane formulation and the internal surface coating of the membrane with a HDPE/organoclay film in the preparation and performance of UHMWPE based membranes was investigated. UHMWPE has special flow characteristics which combined the sintering conditions, creates a microporous material, capable of acting as a separation membrane. The addition of HDPE in the formulation and the internal coating of the UHMWPE membranes aim to reduce the average size of the pores formed during sintering and to increase its selectivity in separating emulsions of water/oil. The membranes were tested for their water flow properties and water/oil emulsion flow and selectivity. The results indicate that the water flow decreased with the increase of amount of HDPE Idealis and with internal coating, which is taken as an indication of reduced average pore size increasing the selectivity of the membrane and improving its ability separation water/oil emulsion. It is expected that the obtained membranes provide another solution to environmental problems and will reduce pollution caused by the contamination caused by small amounts of oil present in in water/oil emulsions.

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

**Introdução**

Problemas causados pelo descarte de resíduos industriais têm aumentado significativamente nos últimos anos já que milhões de galões de líquidos contaminados são descartados diariamente no meio ambiente [1]. Considerável atenção tem sido dada para a descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente [2]. As refinarias de petróleo são, em 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 [3]. Os efluentes que contêm estas emulsões são tratados quimicamente com floculantes e polímeros, mas este tipo de procedimento leva à contaminação por metais (Fe, Al), e à necessidade de sua remoção, elevando assim os custos operacionais [4]. 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 micro-organismos e partículas [5]. 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 [6]. A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas

constitui uma área em constante expansão nas ciências dos materiais [7]. Foi comprovado que o recobrimento interno de membranas de PEUAPM sinterizadas, com filme de PEBD (polietileno de baixa densidade), com ou sem a adição de argila organofílica, aumentou efetivamente a retenção de óleo [8, 9]. 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 [10]. O PEAD Idealis, por sua vez, apresenta massa molar e viscosidade bastante elevadas, porém, muito menores do que a do PEUAPM. Sua estrutura química equivale à do PEUAPM, o que garante sua compatibilidade, e, sob a ação do calor, é capaz de fluir lentamente, ocupando parte dos espaços entre os grãos de PEUAPM. Espera-se com a adição de PEAD *Idealis*, provocar uma redução no tamanho médio de poros e aumentar seletividade de membranas sinterizadas de PEUAPM [11-13]. Este trabalho tem por objetivo investigar o desempenho de membranas tubulares de PEUAPM sinterizadas e modificadas durante a síntese pela adição de 20% de PEAD *Idealis* e por deposição de filme de PEBD/argila organofílica na sua superfície interna, na separação de emulsões de óleo em água.

## Metodologia

A metodologia desse trabalho baseia-se nos estudos de [6, 8, 9, 13]. **Preparo das membranas:** O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM – Braskem UTEC 3041) e o polietileno de alta densidade (PEAD – Braskem *Idealis* 500) 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). As composições foram colocadas em moldes metálicos tubulares untados com desmoldante para a produção das membranas. 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 até a temperatura ambiente e as membranas cilíndricas produzidas 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. **Organofilização da argila:** Uma dispersão aquosa a 1% em peso de argila em água destilada foi mantida sob agitação e aquecida 80 °C. O sal orgânico na proporção de 110% da CTC da argila foi adicionado à dispersão e o sistema agitado (~3000 rpm/30 min). O aquecimento foi interrompido, o recipiente fechado e o sistema deixado em repouso por 24 h na temperatura ambiente. A dispersão foi centrifugada, lavada com água destilada para remover o excesso de sal, filtrada, seca em estufa a 60 °C/48 h e a argila desagregada em almofariz e passada em peneira ABNT # 200 (0,074mm) antes de ser utilizada. **Modificação das Membranas:** Uma solução (10% m/v) de polietileno de baixa densidade (PEBD - Braskem LD5000A) em tolueno foi aquecida a 104-106 °C e mantida sob agitação até dissolver o polímero. 5% em massa da argila Brasgel organofilizada (sobre a massa do polímero) foi adicionada à solução. A solução preparada foi deixada esfriar até à temperatura ambiente antes de ser vertida no interior da membrana tubular tendo uma das suas extremidades fechadas. Decorridos 15 s, a extremidade fechada foi liberada, a solução escoou e a membrana foi deixada secar na temperatura ambiente até a evaporação total do tolueno (70 h). 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 revestimento interno.

| Código     | Significado                                                            |
|------------|------------------------------------------------------------------------|
| M          | Membrana de PEUAPM sem adição de PEAD                                  |
| M20%       | Membrana de PEUAPM com 20% de PEAD                                     |
| M/filme    | Membrana sem adição de PEAD, com revestimento (filme PEBD + 5% argila) |
| M20%/filme | Membrana com de 20% de PEAD, com revestimento (filme PEBD + 5% argila) |

**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: Difração de Raios X (DRX):** Temperatura ambiente em um difratômetro Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação Cu K $\alpha$ , corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, varredura de 2 $\theta$  de 2 a 12° com  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  e velocidade de varredura de 1°/min. Para calcular a distância interplanar basal  $d_{(001)}$  foi utilizada a Lei de Bragg.

**Espectroscopia no Infravermelho (FTIR):** Espectrofotômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

**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.

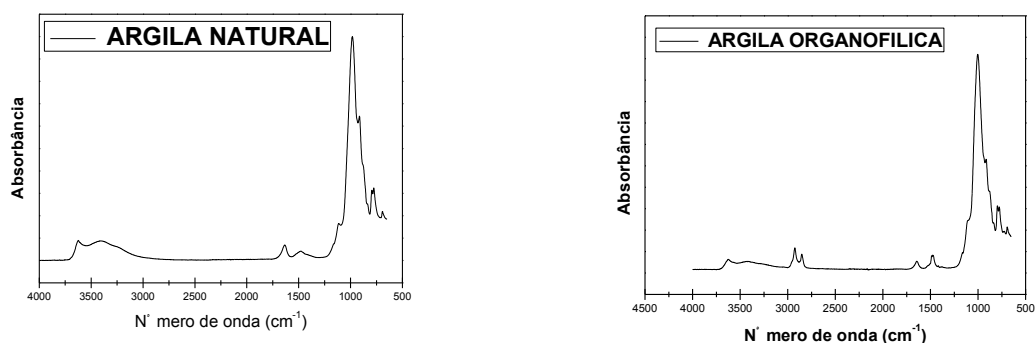
**Avaliação da seletividade e do desempenho das membranas:** No que se refere ao fluxo do permeado com água destilada e emulsões água/óleo, o rendimento foi analisado num sistema em escala de laboratório. O sistema consiste de um reservatório de água com capacidade máxima para 20 L; bomba centrífuga 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.

## Resultados e Discussão

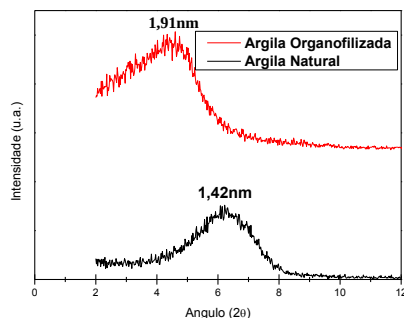
**Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR):** A Figura 1 apresenta os espectros na região do infravermelho das argilas natural e organofílica.

**Figura 1:** Espectros no infravermelho das argilas: Natural e Organofílica.



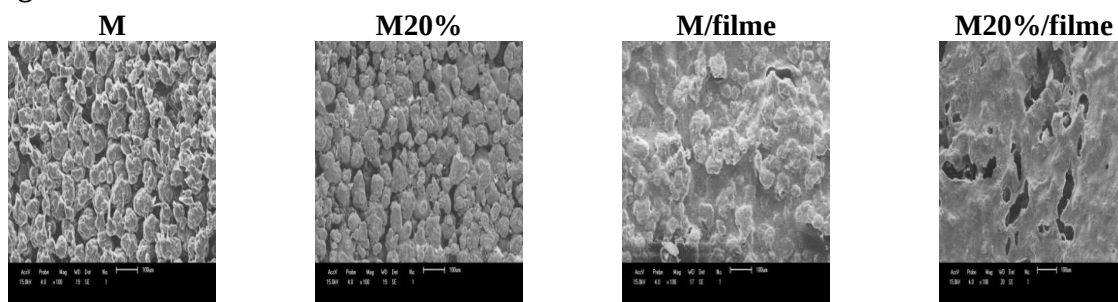
A organofilização das argilas levou ao surgimento de novas bandas de absorção nas regiões entre 2924-2851  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra natural, correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações CH referentes aos grupos orgânicos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  do sal orgânico. Este fato evidencia a intercalação de moléculas do sal entre as galerias da argila durante a organofilização [8, 9, 14].

**Difração de raios X (DRX):** Os difratogramas das amostras de argilas analisadas (natural e organofilizada) são representados na Figura 2, para a comprovação da efetividade do método de organofilização da argila bentonita, uma vez que a forma organofilizada da argila é a adicionada às soluções de PEBD para confecção dos filmes de revestimento interno das membranas.

**Figura 2:** Difratogramas das argilas: natural e organofilizada.

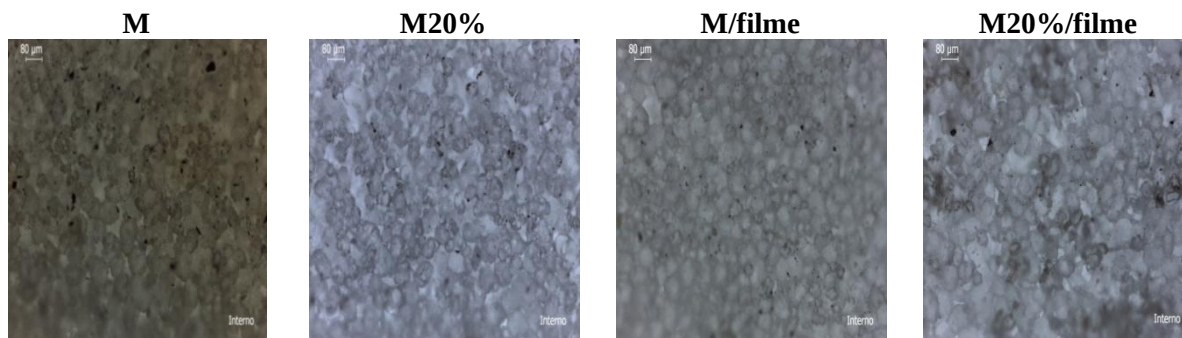
Após a organofilização da argila natural ocorreu um significativo deslocamento do pico característico da montmorilonita para valores menores de  $2\theta$ , o seu espaçamento basal ( $d_{001}$ ) teve um aumento de 35% passando de 1,42 para 1,91 nm. Estes resultados evidenciam a efetiva organofilização da argila bentonita [15, 16].

**Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** A Figura 3 ilustra as micrografias das superfícies internas das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD, sem e com revestimento interno.

**Figura 3:** MEV's das Membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD, sem e com revestimento interno.

Na Figura 3 são mostradas 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  $\mu\text{m}$ . Os poros, porém, se mostraram com tamanhos grandes e pequenos mostrando uma estrutura heterogênea. Os filmes foram depositados nas superfícies internas das membranas, pode-se observar que na membrana com 0% de PEAD houve uma redução da quantidade de poros, mas o mesmo não se observa na membrana com 20% de PEAD, onde o filme se encontra todo rasgado, apresentando assim poros muito maiores [8, 9, 17].

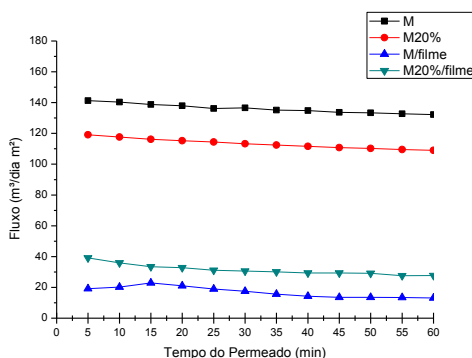
**Microscopia ótica (MO):** A Figura 4 apresenta as microscopias óticas das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD, sem e com revestimento interno.

**Figura 4:** MO's das Membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD, sem e com revestimento interno.

A análise das imagens acima, de modo geral, mostra que ocorreu de forma bem sucedida a formação de poros nas membranas, além disso, a distribuição desses poros segue de forma homogênea ao longo de toda a parede das membranas. Tais observações encontram-se de acordo com o trabalho relatado por [8, 9, 17].

**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 revestimento interno.

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

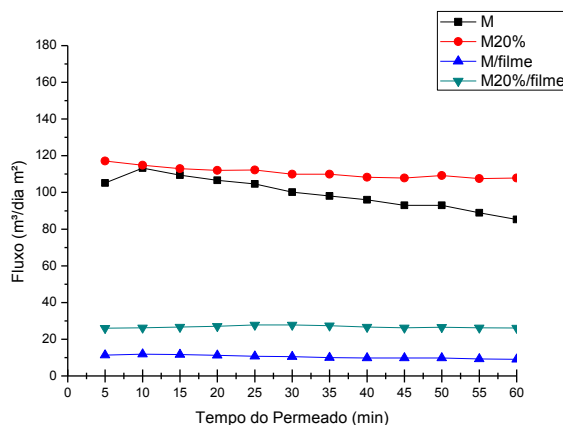


Os dados evidenciam que ocorreu um decréscimo considerável da quantidade de fluxo de água permeada através das membranas com a introdução do agente modificador PEAD *Idealis* assim como do revestimento interno. Esse comportamento é atribuído a uma menor quantidade de poros ou a formação de poros menores. 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, a adição do revestimento interno contribui ainda mais para a redução do tamanho médio dos poros formados.

Quando comparamos (M/filme) com a (M20%/filme) vemos um aumento do fluxo, isso ocorreu provavelmente pelo fato do filme se encontrar todo rasgado como se pode observa na imagem do MEV o que ocasiona em poros maiores. No decorrer do tempo de análises a quantidade de fluxo permeado tende a cair, tornando-se praticamente constante a partir de 20 min de operação que está relacionado à hidratação das membranas [6, 13].

**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.

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



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, quando se coloca 20% de *Idealis*, por um lado se fecham alguns poros, mas por outro se deslocam outros grãos e o resultado são alguns poros maiores que os originais [6, 13]. O menor fluxo de permeado foi obtido para a amostra sem adição de PEAD e com revestimento interno (M/filme) o que evidencia a eficiência do revestimento interno.

**Rejeição de óleo:** Foram realizados ensaios de seletividade para avaliar o desempenho das membranas 0 e 20% de PEAD, sem e com revestimento interno. 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 filtração através das membranas obtidas com 0 e 20% PEAD. Os tempos de coleta das emulsões para análise de 30 e 60 min ( $C_a = 100$  mg/L).

| Membranas         | Concentração de óleo – $C_p$<br>(mg/L) |                                |                 |                                |
|-------------------|----------------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
|                   | Tempo de 30 min                        | Coefficiente de rejeição R (%) | Tempo de 60 min | Coefficiente de rejeição R (%) |
| <b>M</b>          | 10,43                                  | 89,57                          | 7,90            | 92,10                          |
| <b>M20%</b>       | 11,90                                  | 88,10                          | 11,42           | 88,58                          |
| <b>M/filme</b>    | 16,51                                  | 83,49                          | 14,62           | 85,38                          |
| <b>M20%/filme</b> | 30,06                                  | 69,94                          | 30,09           | 69,91                          |

Conforme demonstrado na Tabela 2, praticamente todas as membranas analisadas com exceção da **M20%/filme** 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 70%, destacando-se a boa seletividade desses materiais [8, 9, 17, 18].

## 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 revestimento interno. Por MEV pôde-se notar que as estruturas são porosas e heterogêneas, e que com a aplicação do revestimento boa parte dos poros da membrana sem o modificador *Idealis* foram preenchidos, porém o MEV da membrana com o 20% de *Idealis* nos mostra um filme todo rasgado formando assim poros bem maiores e isso é o motivo do fluxo maior e da baixa seletividade. A partir dos MO's observa-se que ocorreu de forma bem sucedida à formação de poros nas membranas, além disso, a distribuição desses poros segue de forma homogênea. 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 revestimento, já quanto ao de emulsão ocorre o inverso. Constatou-se que as membranas apresentaram seletividade superior a 70%, com valores abaixo do valor mínimo exigido pela Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Em tese o fluxo ter diminuído 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] Schulz, C. K. Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas. Tese de doutorado, UFRJ, 2005.
- [2] Ellis, M. M., Fischer, P. W. Journal of Petroleum Technology, v.1 p. 426-430, 1973.
- [3] Oliveira, E. P., Santelli, R. E., Cassela, R. J., Analytica Chimica Acta, v. 545, p. 85-91, 2005.
- [4] Kitao, S.; Ishizaki, M.; Asaeda, M. Key Engineering materials, v. 61, p 175-180, 1991.
- [5] Lonsdale, H.K. Journal of Membrane Science, v. 10, p. 81-106, 1982.
- [6] 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.
- [7] Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 1989.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Mantuano, R. A. T., Gomes, A. S. *Polímeros*, v1, p. 15-22, 1994.
- [11] Santos, T. T.; Leal, T. L.; Carvalho, L. H. 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.
- [12] Santos, T. T.; Leal, T. L.; Carvalho, L. H. In: XI Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP. Anais do 11 CBPOL, v. 1. p. 1358-1363, 2011.
- [13] 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.
- [14] Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Diaz, F. R. V. Applied Clay Science, v. 42, p. 8-24, 2008.
- [15] E. M. Silva, M. G. F.; Coutinho, R. B. Costa and L. H. Carvalho. *Polímeros*, Vol. 23, n. 1, pp 1-7, 2013.
- [16] E. M Silva. "Obtenção e caracterização de filmes planos PEBDL/bentonita". Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, p. 100, Campina Grande, 2012.
- [17] Pontes Junior, A. L.; Gomes, N. D. Silva; Leite, R. C. N.; Carvalho, L. H. In: 7º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás - PDPETRO 2013, Aracaju, SE.
- [18] Nunes, R. A.; Leite, R. C. N. *Obtenção e caracterização de membranas planas PEBDL/Argila*. X Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. PIBIC/CNPq/UFCG-2013.