



AVALIAÇÃO DE PROCESSOS COMBINADOS (MEMBRANAS DE PEUAPM/FIBRA DE COCO) DESTINADOS À SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO

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

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – eder-henrique2011@hotmail.com

RESUMO

Estimulado a solucionar o problema da poluição da água por fluidos oleosos, esse trabalho objetiva avaliar o efeito da incorporação de biomassa natural (fibra de coco), no desempenho de membranas tubulares de PEUAPM. Tais membranas foram obtidas por sinterização a 200 °C/120 minutos, e algumas preenchidas com 0.170 g da biomassa. Para aferir a seletividade das membranas com e sem biomassa foram utilizadas as seguintes caracterizações: MEV, MO, permeabilidade e seletividade das membranas através da determinação da concentração de óleo (método do clorofórmio) no permeado. Os resultados indicam que a adição da biomassa no interior da membrana de PEUAPM promoveu elevação no fluxo do permeado e maior seletividade das membranas. Este pode ser um método simples, eficiente e econômico para incrementar o desempenho de membranas de PEUAPM utilizadas na separação óleo/água.

Palavras-chave: membranas de PEUAPM, biomassa, fibra de coco, seletividade, poluição, fluidos oleosos.

1. INTRODUÇÃO

Atividades em poços de petróleo no mar (off-shore) representam grandes riscos de poluição ambiental nas fases de perfuração e produção. Essas atividades implicam em impactos ambientais resultantes do descarte de fluidos e cascalhos na fase de perfuração. Onde pode-se citar o descarte de “água inibida”, revolvimento do assoalho oceânico, emissões atmosféricas, entre outros [PONS & OLIVEIRA, (2005)].

A poluição da água por fluidos oleosos é especialmente 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. Consequentemente, remover o óleo dos efluentes de forma eficaz e econômica é

uma grande busca de várias empresas [SRIFAROONRAT *et al.*, 1999].

Várias tecnologias alternativas têm sido desenvolvidas para o tratamento de efluentes industriais, sendo elas mais promissoras do que as tecnologias tradicionais. De acordo com NBR 14.063 (ABNT, 1998) a separação óleo/água se dá através de uma série de processos tradicionais, tais como: tratamento termoquímico (aquecimento na faixa de 45 – 60 °C), elétrico (aplicação de alta voltagem) e químico (uso de demulsificantes). No entanto, uma tecnologia mais promissora, econômica e eficaz que vem sendo bastante difundida e empregada nos diversos segmentos industriais para o tratamento desses efluentes, são os processos de separação por membranas (PSM) [OLIVEIRA *et al.*, 2005]. Uma membrana é uma estrutura fina que separa dois ambientes ou fases,



controlando seletivamente o transporte de massa entre as fases ou ambientes [MULDER, 1991]. 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 [HABERT *et al.*, 1997]. Membranas produzidas a partir do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) por sinterização tem se destacado devido alta resistência química e pouca polaridade desse polímero, além de permitir a obtenção de membranas microporosas.

Segundo Schneider [2003] 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 e com eficiência superior à de muitos materiais importados, empregados comercialmente. Logo é interessante verificar a combinação de biomassa com membranas tubulares de PEUAPM para minimizar a poluição de água por óleo.

O presente trabalho visa avaliar o fluxo e seletividade da combinação membranas tubulares de PEUAPM/biomassa, quando destinadas à separação óleo/água.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparo das Membranas (Sinterização)

O polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM (Braskem UTEC 3041) foi peneirado através de 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 a mistura, fechados e o conjunto levado a um forno pré-aquecido a 200 °C durante 120 minutos. 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).

2.2. Adição da Biomassa

A fibra de coco foi colocada no interior (área útil) da membrana tubular de PEUAPM, atuando como “recheio”. A quantidade de biomassa adicionada foi de 0,170 g. Após a colocação da fibra foi fixada com adesivo plástico uma tela nas extremidades da membrana, para evitar sua perda durante os ensaios de medida de fluxo e seletividade.

2.3. 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 por 3 horas.

2.4. 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 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,

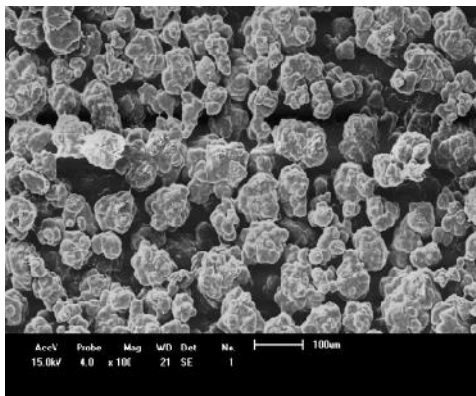


modelo AS2000C), um cronômetro para medir intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado pela membrana e o tempo decorrido entre as coletas. **Determinação da concentração de óleo (Método do Clorofórmio)** – Espectrofotômetro de UV – Visível (UV-VIS Spectrophotometers SHIAMDZU), com comprimento de onda de 239 nm para as concentrações de 10 e 200 mg/L.

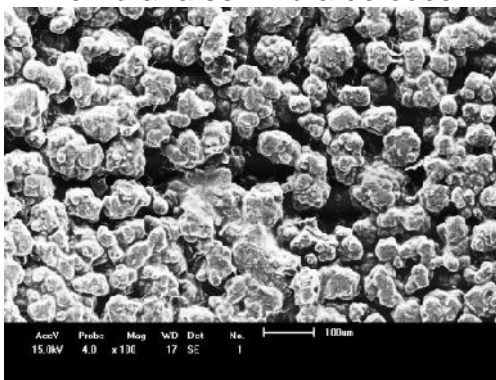
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 1 mostra uma vista da superfície interna das membranas de PEUAPM, sem e com a adição da fibra de coco, após a análise de fluxo de emulsão água/óleo.



Membrana sem fibra de coco.



Membrana com fibra de coco.

Figura 1: MEV's das membranas de PEUAPM, com e sem a adição de fibra de coco, após análise do fluxo de emulsão.

As aproximações de 100 x para superfícies internas das membranas.

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 [FERREIRA *et al.*, 2014a].

Observa-se também que nas membranas, com ou sem a adição da fibra de coco, não houve alteração em suas morfologias, pois as mesmas não apresentaram inchamento e não reagiram com o óleo.

Na Figura 2 é apresentada uma vista de topo da fibra de coco.

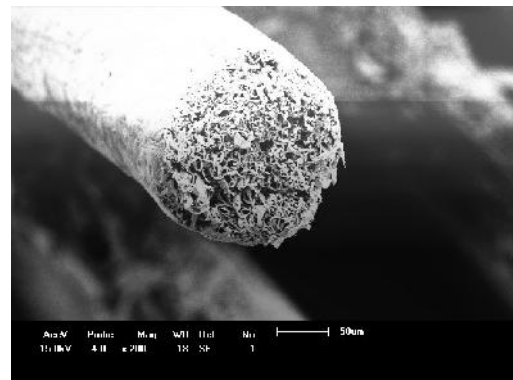
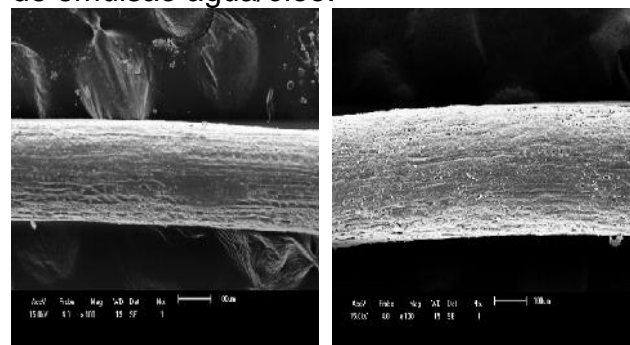


Figura 2: Micrografias com aproximação de 200x das regiões de topo da fibra de coco.

A Figura 2 mostra que a fibra de coco apresenta uma estrutura porosa com um potencial esperado de absorção e armazenagem de óleo [FERREIRA *et al.*, 2014b].

Na Figura 3 é mostrado um comparativo da vista da superfície da fibra de coco, antes e após a análise do fluxo de emulsão água/óleo.



Antes da análise.

Após a análise.

Figura 3: Micrografias com aproximação de 100x da região de superfície da fibra de coco, antes e após a análise do fluxo de emulsão água/óleo.



Ainda segundo Ferreira *et al.*, [2014b], observa-se que na fibra de coco após análise de fluxo de emulsão água/óleo, ocorreu inchamento da estrutura. Atribuindo a isso a capacidade de absorção da estrutura porosa presente na fibra.

3.2. Microscopia Ótica (MO)

Na Figura 4 é apresentada uma vista das regiões internas das membranas, sem e com adição de fibra de coco, assim como da região superficial da fibra. Ambas avaliadas antes e após a análise do fluxo de emulsão água/óleo.

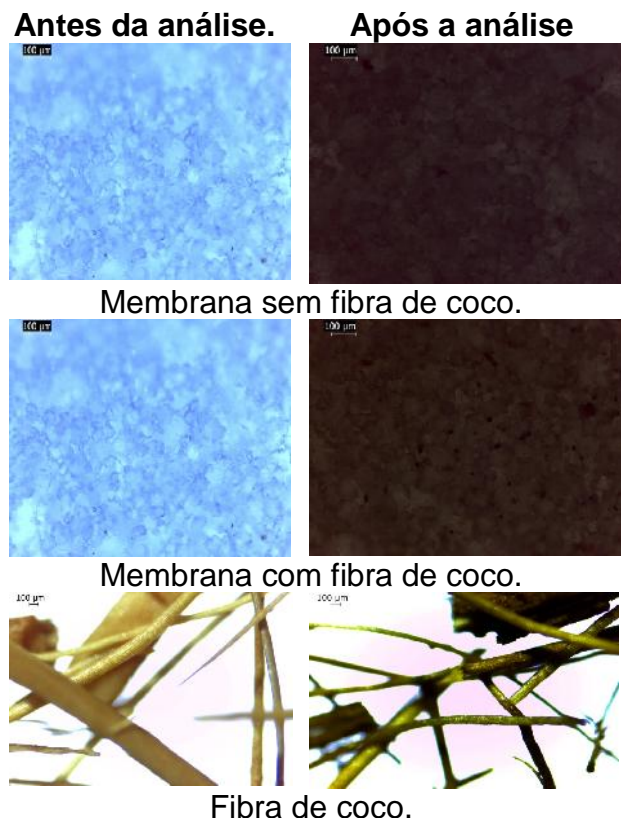


Figura 4: MO's das regiões internas das membranas, sem e com adição de fibra de coco, assim como da região superficial da fibra. Ambas avaliadas antes e após a análise do fluxo de emulsão água/óleo.

Após a análise observou-se que tanto as membranas como a fibra de coco se comportaram de forma hidrofóbica, sorvendo óleo pelas suas estruturas porosas e pelas superfícies após a

análise de emulsão água/óleo. Nota-se também que não houve diferenças muito significativas nos MO's das membranas com e sem adição de fibra de coco após a referida análise Ferreira *et al.*, [2014b]. Quando a fibra de coco foi adicionada, esta tendeu a sorver mais óleo e a superfície interna da membrana ficou menos impregnada.

3.3. Avaliação da Permeabilidade e do Desempenho das Membranas

A Figura 5 ilustra os resultados das medidas de fluxo permeados de água destilada através das membranas de PEUAPM, sem e com preenchimento de fibra de coco.

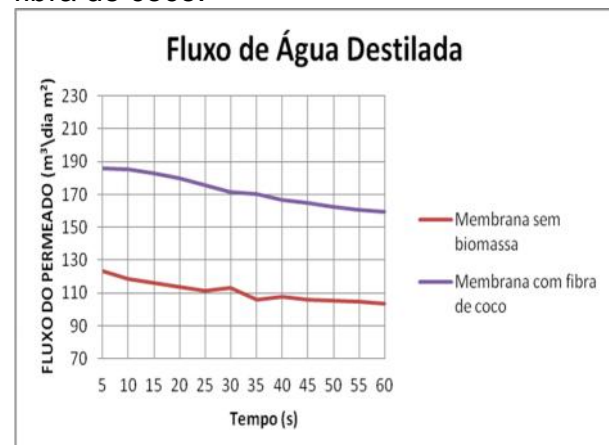


Figura 5: Representação gráfica das medidas de fluxo de água destilada através das membranas, sem e com adição de fibra de coco.

Pode-se observar que o fluxo de água destilada através das membranas apresentou uma pequena tendência à redução durante os 60 minutos de avaliação. Observa-se também que a introdução da fibra de coco 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 [FERREIRA *et al.*, 2014b].

A Figura 6 ilustra os resultados das medidas de fluxo de permeados para a emulsão água/óleo através das



membranas de PEUAPM, sem e com preenchimento fibra de coco.

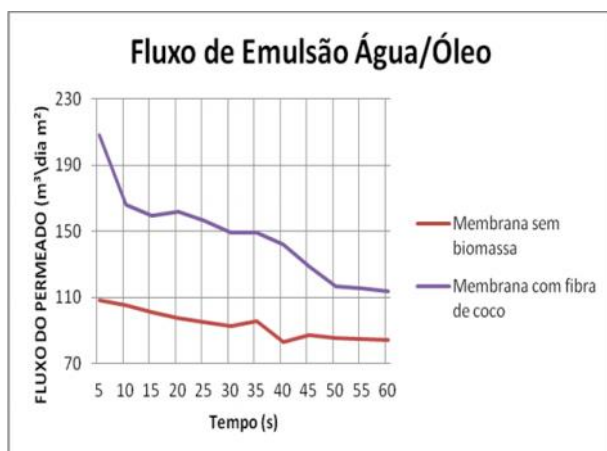


Figura 6: Representação gráfica das medidas de fluxo de emulsão através das membranas, sem e com preenchimento de biomassa .

O comportamento do fluxo permeado foi similar ao observado para o fluxo de água destilada, sendo maior para a membrana com fibra de coco e diminuindo durante os 60 minutos de teste. A queda no fluxo é atribuída à formação de uma crosta de óleo na superfície da membrana (Figura 4), conhecido como *fouling*, essa crosta se comporta na avaliação como barreira impedindo a passagem do fluxo permeado (Ferreira et al. [2014b]).

3.4. Determinação da Concentração de óleo (Método do Clorofórmio)

Foram realizados ensaios de seletividade para avaliar o desempenho das membranas de PEUAPM, sem e com preenchimento de fibra de coco. As medidas das concentrações de óleo são ilustradas na Tabela 1. A concentração inicial 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 minutos.

Tabela 1: Concentração de óleo após filtragem através das membranas de PEUAPM, sem e com preenchimento de fibra de coco. Os tempos de coleta das emulsões para análise de 30 e 60 minutos ($C_a = 100 \text{ mg/L}$).

Membranas	Concentração de Óleo (mg/L)			
	30 min	R (%)	60 min	R (%)
Sem fibra	52,9	47,1	17,7	82,3
Com fibra	6,23	93,8	23,01	77,0

$R(\%) = \text{Percentual de remoção de óleo.}$

Segundo a Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, a concentração máxima de óleo permitida para que águas oleosas sejam descartadas é de 20 mg/L para óleos de origem mineral. A Tabela 1 mostra que em tempos de até 30 minutos de operação, a membrana contendo fibra de coco atendem a essas exigências. Em tempos de até 60 minutos de operação, destacaram-se a membrana sem fibra.

Quanto à coleta realizada a 60 minutos, pode-se observar que houve uma expressiva redução na concentração de óleo da amostra sem fibra, devido ao efeito da polarização de concentração, causando obstrução superficial e redução do tamanho dos poros da membrana. Como a amostra com fibra apresentou, a partir de 30 minutos, um expressivo acréscimo na concentração de óleo permeado. [GOMES & LEITE, 2013; NUNES & LEITE, 2013]. Acredita-se que a fibra absorveu o óleo e depois, começou a liberar o mesmo. Tal fato pode está relacionado a alta pressão no interior da membrana devido a presença de fibra, ocasionando um maior fluxo permeado, arrastando o óleo sorvido no início da avaliação.

4. CONCLUSÕES

Membranas tubulares porosas de PEUAPM com morfologia e distribuição



de poros relativamente homogênea foram obtidas por sinterização.

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.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes/PNPD pela bolsa concedida a Leite, ao PRH-25 ANP pela concessão de bolsa a Ferreira, 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.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, October 12-16th, Porto de Galinhas, Brazil, p. 1-4, 2014a.

FERREIRA, E. H. C.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Processos combinados de separação de emulsões água/óleo por meio de membranas tubulares de PEUAPM/Biomassa**. Monografia em desenvolvimento junto programa de recursos humanos da agência nacional do petróleo para o setor de petróleo e gás (PRH/ANP/MCT-PFRH/PETROBRAS) e ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, p. 56, Campina Grande, 2014b.

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

PIBIC/CNPq/UFCG, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, p. 1-20, 2013.

HABERT, A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R., **Processos de Separação com Membranas**, Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ- Programa de Engenharia Química, 1997.

MULDER, M. **Basic Principles os Membranas Technology**. U. S. A: Kluwer Academic Plubishers, 1991.

NUNES, R. A.; LEITE, R. C. N. **Obtenção e caracterização de membranas planas PEBDL/Argila**. X, Congresso de Iniciação Científica PIBIC/CNPq/UFCG, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, p. 1-18, 2013.

OLIVEIRA, E. P., SANTELLI, R. E., CASSELA, R. J., **“Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by eletrothermal atomic absorption spectrometry x-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluric acid”**, AnalyticaChimicaActa, v. 545, p. 85-91, 2005.

PONS, A., OLIVEIRA, I. **Derramamentos de petróleo e conseqüências para o meio ambiente**. Disponível em <http://www.arvore.com.br>. Acesso novembro de 2005.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas**. XIX Prêmio Jovem Cientista - Água: Fonte de Vida, 2003.

SRIFAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y., **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 11-20, 1999.