

SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA USANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS (PEUAPM) E COMPÓSITA (ARGILA ORGANOFÍLICA BRASGEL/PEUAPM)

Maria Eduarda B. Araújo; Rochélia S. S. Cunha; Antonielly dos S. Barbosa; Meiry G. F. Rodrigues

Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: mariaeduardaba@hotmail.com

Resumo: Este trabalho teve como objetivo preparar membranas tubulares polimérica de polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAPM) e compósita a base de PEUAPM adicionando argila brasgel organofílica e avaliar estas membranas no processo de separação emulsão óleo/água. A argila e as membranas foram caracterizadas por difração de raios x (DRX). As membranas foram avaliadas no processo de separação emulsão óleo/água e os testes foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo 100 mg.L^{-1} , temperatura igual a 25°C e pressão atmosférica. A membrana compósita foi obtida com sucesso a partir do polímero PEUAPM e argila Brasgel organofílica. Baseado nos resultados obtidos por processo de separação por membranas (PSM) pode-se concluir que a inserção da argila Brasgel organofílica à membrana polimérica melhorou o seu desempenho, consequentemente aumentando a percentagem de rejeição.

Palavras-chave: PEUAPM; membrana; argila Brasgel; separação emulsão óleo/água.

Introdução

Nos últimos anos, a poluição ambiental vem sendo, sem dúvidas nenhuma, apontada como um dos grandes problemas no mundo. Essa preocupação é decorrente não apenas de um fator, mas de uma série de fatores, um deles pode ser atribuído a descarga de efluentes oleosos (YU, HAN e HE, 2017).

Muitas dessas águas residuárias apresentam misturas de hidrocarbonetos, metais pesados e outros componentes derivados do petróleo. A toxicidade de óleos presentes na água é amplamente estudada, podendo-se destacar algumas características que é relacionada a hidrofobicidade, ou seja, partículas de óleos em contato com a água, forma-se uma película superficial diminuindo a penetração de luz e consequentemente impede a transferência de oxigênio (LEWIS e PRYOR, 2013).

Visando toda esta problemática, muitos pesquisadores têm se concentrado em métodos adequados para obter água purificada e própria para reutilização. A purificação da água é o processo de remoção de agentes contaminantes desagradáveis, tais como produtos químicos, orgânicos e biológicos (MADAENI, GHESHLAGHI e REKABDAR 2013).

Atualmente o uso de membranas aplicadas aos processos de purificação de água tem ganhado destaque. Geralmente, as membranas são produzidas por materiais poliméricos ou não poliméricos, denominadas como sendo densas ou

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

porosas, as quais podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (GOMES *et al.*, 2015). O material que forma a membrana e as condições de operação são os principais fatores envolvidos na separação, enquanto o preparo da membrana determina sua morfologia e é fundamental para a otimização das propriedades de transporte (MULDER, 1991). As membranas compósitas (material orgânico/inorgânico) quando desenvolvidas com percentuais de massa inorgânica nanoestrutura pode melhorar significativamente as propriedades térmica, mecânica e química como também proporcionar novas funcionalidades aos materiais poliméricos, que dependem, sobretudo da natureza química, estrutura, tamanho, forma e cristalinidade da nanocarga (JEONG *et al.*, 2007).

Este trabalho tem por objetivo produzir membranas tubulares polimérica PEUAPM e híbrida (argila Brasgel Organofílica/PEUAPM) por sinterização para serem aplicadas no processo de separação de emulsão óleo/água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Organofilização

Como a argila Brasgel natural possui características hidrofílicas, e essa característica não é interessante para o processo de adsorção de óleo, pois o objetivo é adsorver óleo e não à água, sendo assim é necessário submetê-la ao processo de organofilização, realizando-se as trocas catiônicas com sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), para assim obter afinidade com compostos orgânicos. Foi utilizado o método direto de organofilização, utilizado por Pereira, Rodrigues e Valenzuela-Díaz, (2007).

Produção das Membranas

Polimérica (PEUAPM)

O Polietileno de ultra alto peso molecular (UTEC 3041 - Braskem) foi peneirado em malha (#200). Para a síntese da membrana tubular foi utilizado o método de fusão incipiente de materiais na forma pó, com granulometria controlada em molde pelo processo de sinterização (MULDER, 1991). Esta técnica elimina a utilização de solventes evitando problemas ambientais, além de reduzir o custo de produção. A membrana foi referenciada como membrana em branco. O molde foi preenchido, compactado para acomodação dos grãos com vibrações, que consistiu em efetuar 10 batidas no molde a 5 cm de altura da bancada. Em seguida, o molde foi fechado e conduzido ao forno previamente aquecido na temperatura de 210°C e mantido pelo tempo de sinterização de 120 min. Após o término do tempo de sinterização, o molde foi resfriado e assim removida a membrana tubular polimérica.

Compósita (argila Brasgel organofílica/PEUAPM)

A argila organofílica foi peneirada em malha (#200). Inicialmente foi realizada uma mistura dos materiais (argila Brasgel organofílica) e polímero (polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM) com composição de 5%. Após a mistura entre os materiais o molde foi preenchido e seguida a metodologia conforme detalhado na seção membrana polimérica, conforme descrito anteriormente. Após o término do tempo de sinterização, o molde foi resfriado e assim removida a membrana tubular híbrida (argila Brasgel organofílica/PEUAPM).

Caracterização

Difração de raios X (DRX) - método do pó, em difratômetro Shimadzu XRD-6000 radiação CuK α , tensão de 40kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 graus e tempo por passo de 1,000 s, ângulo 2 θ percorrido de 3 a 50°.

Avaliação das Membranas no processo de separação emulsão óleo/água

Preparação das Emulsões óleo/água

As emulsões foram preparadas utilizando-se água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SL SAE 20W/50 – API SL que possui em sua composição, aditivos antidesgastes, antioxidantes, base mineral, detergentes/dispersantes, inibidor de espuma, aumentador do índice de viscosidade. Foi utilizado um agitador mecânico de alta rotação (17000 rpm), rotação esta suficiente para a formação das emulsões estáveis.

Na preparação das emulsões foram adicionados 0,1 g do óleo lubrificante, para cada litro de água, ou seja, 100 ppm de óleo em água. Este valor foi selecionado por representar cinco vezes a concentração que o CONAMA (2011) de resolução N° 430, permite para o lançamento de óleos minerais, que é de até 20 mg. L⁻¹. A mistura passará 20 minutos em agitação mecânica intensa, para que aconteça a solvatação do óleo na água.

Na Figura 1 está ilustrado o sistema que foi utilizado para avaliação das membranas.

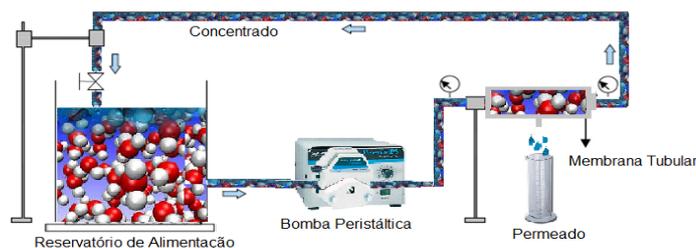


FIGURA 1. Representação esquemática do sistema de separação emulsão óleo/água por membrana.

O sistema consiste dos seguintes componentes: reservatório de alimentação (água destilada ou emulsão óleo/água) com capacidade de 2000 mL; bomba de circulação peristáltica com motor elétrico de 37 W (0,05 HP); módulo de permeação em aço inox com vedações de silicone, para colocação das membranas tubulares em seu interior, dois manômetros para controle de pressão da corrente de alimentação e da corrente do concentrado, provetas para coleta do fluxo de permeado; suportes metálicos para sustentar o sistema.

Determinação da Concentração de Óleo

A concentração da emulsão do permeado após passar pelo sistema de fluxo, foi determinada pelo método do clorofórmio, em que por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível, será possível encontrar a concentração da amostra. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração de absorvância *versus* concentração, utilizando concentrações conhecidas de óleo variando de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado, foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água e de águas produzidas. Este procedimento de execução tem como finalidade padronizar a determinação da concentração da emulsão realizada com o óleo lubrificante. Para quantificação do percentual de rejeição de óleo pela membrana tubular compósita foram coletadas amostras antes da permeação (Concentração inicial - C_i) com 30 e 60 minutos de operação. O percentual de rejeição de óleo da membrana tubular polimérica e compósita foi calculados utilizando a Equação 2:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (2)$$

em que: R: Rejeição (%); C_p : Concentração do permeado (mg. L^{-1}); C_f : Alimentação (mg. L^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSAO

Os difratogramas do polímero PEUAPM, da membrana polimérica, da argila Brasgel organofílica, e da membrana compósita estão apresentados nas Figuras 2a, 2b, 2c e 2d.

Pode-se verificar a partir do difratograma apresentado na Figuras 2 (a) presença de dois picos bastante intensos em 2θ , que corresponde as reflexões em $21,3^\circ$ e $23,7^\circ$, nos planos (110) e (200), picos de difração relacionados à estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno. Essa estrutura cristalina apresenta geometria dos cristais com ângulos axiais iguais a 90 graus mais ordenados. Verificam-se bandas amorfas com

intensidade em 2θ entre os ângulos 25° e 29° , observam-se, também, outros picos de baixa intensidade em 2θ , que aparecem em 30° , $36,5^\circ$ e 39° . O que indica a redução da intensidade cristalina do material nessa região (BEZERRA *et al.*, 2014).

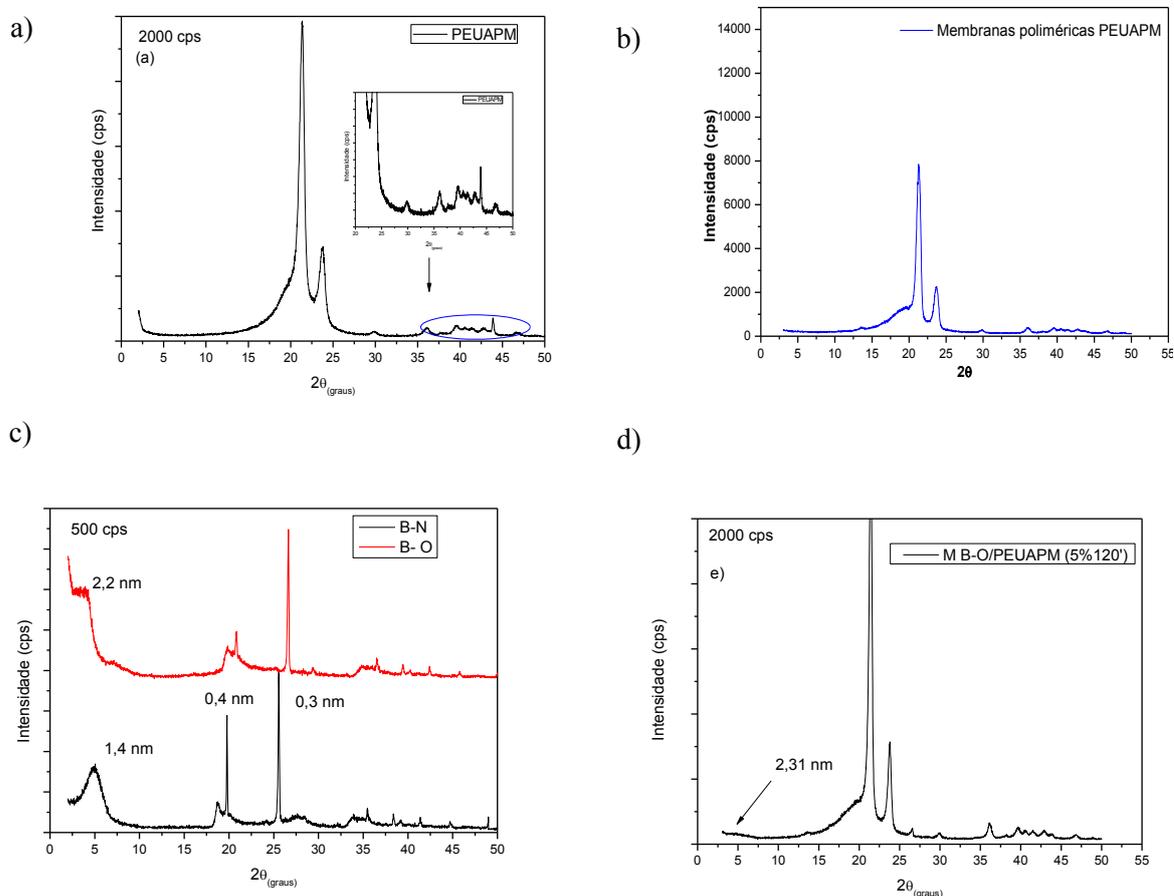


Figura 2. Difratoogramas de raios X: (a) polímero (b) membrana polimérica (c) argila Brasgel natural e organofílica e (d) membrana composta.

Essa alternância de picos largos, é característico da natureza amorfa do polímero (DEVIKALA, KAMARAJ e ARTHANAREESWARI, 2013), já que o mesmo possui cristalinidade de 45% sendo considerado semicristalino, apresentando uma combinação de zonas amorfas e zonas cristalinas (COUGHLAN e HUG, 1986). Os difratogramas apresentados na Figura 2(b), ilustram que as membranas produzidas não alteraram a estrutura semi-cristalina do polímero permanecendo inalterada, ocasionando uma pequena diminuição na intensidade dos picos (BEZERRA *et al.*, 2014).

De acordo com difratograma de raios X apresentados na Figura 2(c) é possível verificar que a argila Brasgel natural (B-N) apresenta reflexões

características do argilomineral esmectita (E), com um espaçamento basal (d_{001}) de 1,4 nm, que corresponde a reflexão em $5,09^\circ$, característica de uma montmorilonita hidratada conforme à biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), de carta cristalográfica JCPDS (29-1497) (EREN, 2008). É possível verificar também um deslocamento do primeiro pico e um aumento do espaçamento basal de 2,2 nm da argila Brasgel organofílica (B-O), ao comparar com o difratograma da argila Brasgel natural (B-N). Esse aumento confirma a hipótese da efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin[®]) nas camadas interlamelares da argila (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

No difratograma apresentado na Figura 2(d), referente à membrana compósita é possível observar a presença de dois picos bastante intensos, picos característicos do PEUAPM, que corresponde as reflexões em $21,3^\circ$ e $23,7^\circ$. Estes picos permanecem com a mesma intensidade, isto pode indicar que o processo de mistura e formação da membrana não alteraram a estrutura cristalina dos componentes e que a cristalização de cada fase ocorre independentemente (SALMORIA, LEITE e PAGGI, 2009).

Com a introdução da argila é possível perceber diferenças no difratograma, ou seja, ocorre um ombro no intervalo de 4 a $5,5^\circ$, havendo um leve deslocamento na intensidade do pico característico da argila brasgel. Esse decaimento da intensidade do pico principal da argila pura em relação às membranas sugere uma desorganização das lamelas da argila presente nas amostras. Esses fatos indicam uma provável formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas para as amostras.

Avaliação do Desempenho das Membranas

As concentrações de óleo nos permeados estão apresentados nas Tabelas 1 e 2. A concentração de óleo no permeado foi determinado após 30 e 60 minutos de operação.

Tabela 1 - Coeficientes de rejeição da membrana polimérica tubular.

Membrana	C_o Teórica	C_o Real	$C_{(Final)}$ (mg.L ⁻¹)		%R	
	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	30 (min)	60 (min)	30 (min)	60 (min)
PEUAPM	100	108	23,54	21,79	78,21	79,82

Verifica-se que os dados apresentados indicam que o maior coeficiente de rejeição foi obtido em 60 min, rejeitando 79,82% da concentração de óleo inicial presente na corrente de alimentação do sistema. Observa-se também que para

a membrana com composição 100% polímero a concentração final de óleo presente na amostra de permeado obtiveram uma redução ao longo do processo de separação nos 60 minutos, no entanto, a concentração ainda encontra-se acima do estabelecido pelos padrões e exigências da Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina para óleos e graxas de origem mineral, só serão permitidos ser descartados no meio ambiente quando apresentarem concentração máxima de 20 mg.L⁻¹.

Tabela 2 - Coeficientes de rejeição da membrana compósita.

Membrana	C _o teórica	C _o Real	C _(Final) (mg.L ⁻¹)		%R	
	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	30 (min)	60 (min)	30 (min)	60 (min)
Compósita	100	105	7,75	6,41	92,62	93,89

Constata-se que a membrana compósita obteve um bom desempenho, apresentado um resultado de 93,89% de rejeição em 60 minutos de operação do sistema. Resultados semelhantes relacionados ao tempo de sínteses foram encontrados por Gomes *et al.*, (2015). Resultados demonstraram que a composição de argila organofílica atribui uma maior compatibilidade da membrana com as gotículas de óleo, esse resultado é ainda mais evidente quando aliado com um maior tempo de sinterização, que pode estar associado a redução dos poros na camada seletiva da membrana, e partículas maiores que o tamanho médio de poros da membrana sejam incapazes de permear a membrana (SINGH, 2015). Constata-se também que a membrana compósita obteve uma redução significativa da concentração inicial de óleo, atendendo aos padrões limite do Conselho Nacional do Meio ambiente.

CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos por processo de separação por membranas (PSM) da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção da argila organofílica Brasgel à membrana polimérica melhorou o seu desempenho, conseqüentemente aumentando a percentagem de rejeição. Como conclusão geral, a performance da membrana compósita foi superior aos resultados das membranas poliméricas evidenciando que a incorporação da argila organofílica afeta positivamente.

REFERÊNCIAS

- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G., Handbook of clay science, Ed. Elsevier. v. 1, 2006.
- BEZERRA, E. B.; LEITE, A. M.D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T.J.M. Caracterização de Membranas Obtidas a partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6. *Polímeros*, v. 24, n. 3, p. 381-387, 2014.
- DEVIKALA, S.; KAMARAJ P.; ARTHANAREESWARI M. Conductivity and Dielectric Studies of PMMA Composites. *Chemical Science Transactions*. p129-134. v.2, 2013.
- EREN E., Removal of copper ions by modified Unye clay, *Turkey Journal of Hazardous Materials*. v.159, p.235–244, 2008.
- GOMES, N. D. S.; PONTES JUNIOR, A.L.; LEITE, R.C.N.; CARVALHO, L.H.; Evaluation of Organoclay Addition in Surface Modified Sintered UHMWPE Membranes for Oil Separation. *Materials Science Forum*, v. 820, p.349-354. 2015.
- JEONG, B. H.; HOEK, E. M. V.; YAN, Y.; SUBRAMANI, A.; HUANG, X.; HURWITZ, G.; GHOSH, A. K.; JAWOR, A. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes. In: *Journal of membrane science*, v. 294, p. 1-7, 2007.
- LEWIS M.; PRYOR R. Toxicities of oils, dispersants and dispersed oils to algae and aquatic plants: Review and database value to resource sustainability. *Environmental Pollution*, v. 180 p. 345-367, 2013.
- MADAENI, S.S.; GHESHLAGHI, A.; REKABDAR, F. Membrane treatment of oily wastewater from refinery processes. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v.8, p. 45–53, 2013.
- MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. 1st Ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 75, 1991.
- PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, p. 1-8, 2007.
- SALMORIA, G.V.; LEITE, J.L.; PAGGI, R.A. The microstructural characterization of PA6/PA12 blend specimens fabricated by selective laser sintering. *Polymer Testing*, v.28, p.746-751, 2009.
- SINGH, R. *Introduction to Membrane Technology*. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, 2ª Ed, cap. 1, p.1-80, 2015.
- YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, v.10, p.1913-1922. 2017.