



ESTUDO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE PEUAPM/PEAD DESTINADAS À SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO

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

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais –
juanfb41@gmail.com

RESUMO

Um dos maiores desafios da indústria no novo milênio é conviver pacificamente com o meio ambiente em tempos de escassez de recursos hídricos. A descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente requer considerável atenção. Portanto, remover óleo de efluentes é um importante aspecto no controle de poluição de várias indústrias. Membranas de PEUAPM formam um material microporoso que possibilita a separação parcial do óleo presente nesses efluentes. Este trabalho tem por objetivo investigar os efeitos da adição do PEAD em pó e do tempo de sinterização das membranas tubulares de PEUPAM no desempenho dessas membranas. Tais membranas foram obtidas por sinterização e aplicadas na separação de emulsões água/óleo. O fluxo de água e de emulsão água/óleo com concentração de óleo inferior a 100 mg/L através das membranas foram determinados. A seletividade desses sistemas na separação do óleo emulsificado na água também foi avaliada. Resultados de análise de fluxo mostraram que a condição de síntese mais favorável para o aumento da seletividade das membranas foi temperatura de 200 °C por 90 minutos com a adição de 20% de PEAD em pó. Estas modificações têm por objetivo provocar uma redução do tamanho de poros do sistema e, conseqüentemente, torná-lo mais seletivo e mais adequado aos fins propostos.

Palavras-chave: Polietileno, membranas tubulares, agente modificador, separação de emulsão, sinterização.

1. INTRODUÇÃO

A expansão industrial, a geração de enorme quantidade de efluentes industriais e as conseqüências do descarte destes efluentes nos recursos naturais têm sido devastadoras e têm obrigado governos e indústrias a adotarem novas políticas ambientais [AL-READHWAN, 2005]. Isto vem se tornando uma preocupação constante no tocante à diminuição de emissões e riscos ao meio ambiente [HARADA, 2004]. A descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente requer atenção, uma vez que a poluição da água por óleo é nociva à vida aquática, diminuindo a penetração de luz e perturbando o mecanismo de

transferência de oxigênio. Portanto, remover óleo de efluentes é um importante aspecto no controle de poluição de várias indústrias [SRIFAROONRAT, JULIEN, AURELLE, 1999].

Os processos de separação por membranas (PSM) de efluentes oleosos em água são uma tecnologia promissora, econômica e eficaz para a separação de óleo/água, bastante difundida e empregada nos diversos segmentos industriais. Uma membrana é uma estrutura fina, tipicamente plana, capaz de separar duas fases, controlando seletivamente o transporte de massa entre as fases. Os principais fatores envolvidos na separação por membranas



são o material que as forma e as condições de operação [HABERT, BORGES, NOBREGA, 1997]. Quanto aos métodos de obtenção de membranas existem várias técnicas experimentais, incluindo sinterização, estiramento, gravação e inversão de fases [MULDER, 1991].

A sinterização é utilizada na produção de membranas poliméricas e cerâmicas, consistindo na fusão incipiente de materiais na forma de pó, com granulometria controlada em um molde. A porosidade final da membrana e o tamanho médio de poros dependem, entre outros fatores, do material, da granulometria do pó, da temperatura e do tempo de residência nesta temperatura [MULDER, 1991]. O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero hidrofóbico, de massa molar muito elevada, bastante resistente e de baixo custo, com características de processamento muito especiais, podendo ser sinterizado em condições controladas para gerar um material microporoso, capaz de atuar como membrana de separação de emulsões. O tamanho controlado dos poros é importante na seletividade de separação. Quanto menor o poro, mais seletiva a separação. Porém, a obtenção de poros muito pequenos é dificultada na sinterização, obrigando o uso de tratamentos superficiais ou alterações de formulação dos sistemas.

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 *Idealis*, provocar uma redução no tamanho médio de poros e aumentar seletividade de membranas sinterizadas de PEUAPM [SANTOS, LEAL, CARVALHO, 2011a; SANTOS, LEAL, CARVALHO, 2011b; SANTOS, 2012].

Este trabalho tem por objetivo investigar os efeitos do percentual (0 e 20%) do modificador de pó de PEAD adicionado e do tempo de sinterização (60 e 90 minutos) no desempenho membranas tubulares sinterizadas de PEUAPM na separação de emulsões água/óleo.

2. METODOLOGIA

A metodologia desse trabalho baseia-se nos estudos de [LEAL, 2007; SANTOS, 2012].

2.1. Preparo das membranas (sinterização)

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 à vibrações, para a sedimentação dos pós, completados com a mistura, fechados e o conjunto levado a um forno pré-aquecido a 200 °C por 60 e 90 minutos, respectivamente. Após a sinterização, 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 horas) antes de serem acopladas ao sistema de ensaio. A Tabela 1 apresenta a composição e a codificação das membranas poliméricas produzidas.



Tabela 1: Membranas obtidas a 200 °C, com 0 e 20% de PEAD *Idealis* nos tempos de 60 e 90 minutos.

Membrana	Tempo de Sinterização (minutos)
M60	60
M60/20%	60
M90	90
M90/20%	90

Onde: **M60 e M90** se referem às membranas sem PEAD sinterizada por 60 e 90 minutos, respectivamente e **M60/20 e M90/20** referem-se às membranas contendo 20% de PEAD *Idealis* sinterizadas durante 60 e 90 minutos, respectivamente.

2.2. 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 por 3 horas antes de ser utilizada.

2.3. 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** – 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 litros; bomba centrífuga com vazão de 600 litros/hora; 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.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 1 ilustra as micrografias das superfícies internas das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD sinterizadas por 60 e 90 minutos a 200°C.

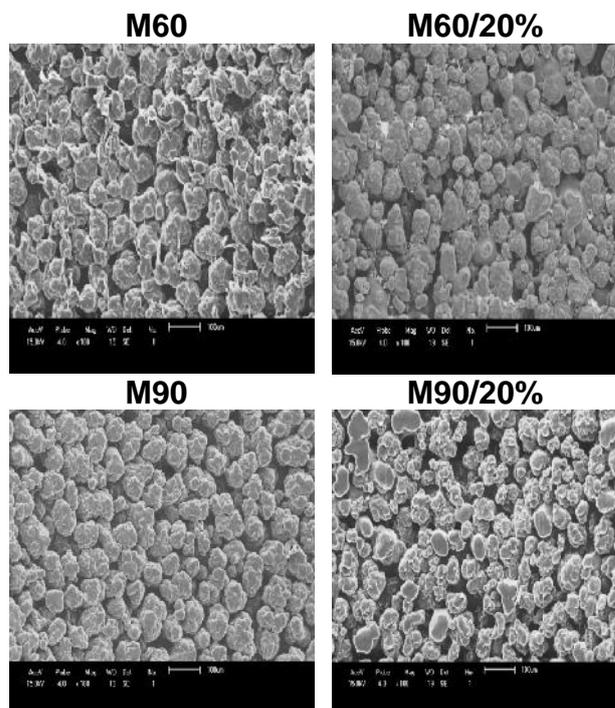


Figura 1: MEV's das Membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD nos tempos de 60 e 90 minutos.

Na Figura 1 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 µm. Os poros, porém, se mostraram com tamanhos grandes e pequenos, mostrando uma estrutura heterogênea



[GOMES, LEITE, 2013; PONTES JÚNIOR et.al., 2013; GOMES, LEITE, 2014].

Idealis sinterizadas 60 e 90 minutos a 200°C.

3.2. Microscopia ótica (MO)

A Figura 2 apresenta as microscopias óticas das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD sinterizadas por 60 e 90 minutos a 200°C.

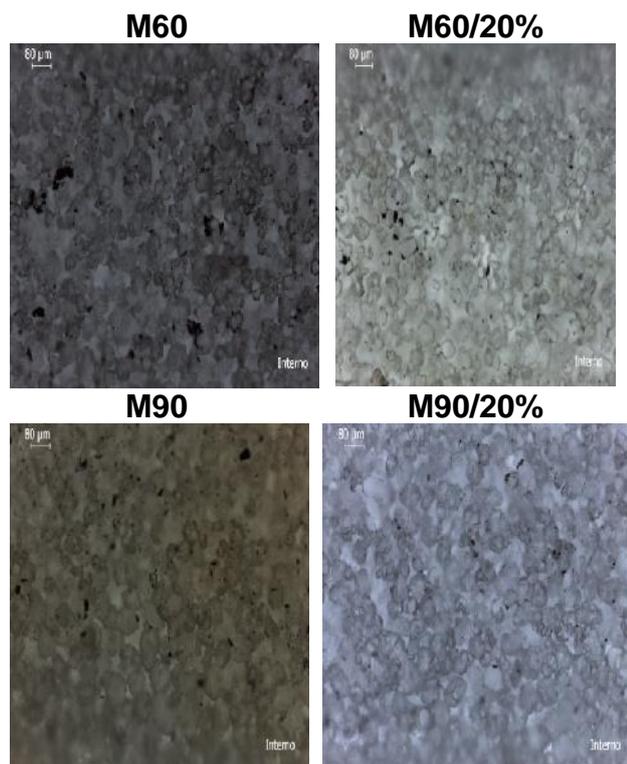


Figura 2: MO's das Membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD nos tempos de 60 e 90 minutos.

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, heterogêneos e estão distribuídos ao longo de toda a parede das membranas. Resultados semelhantes foram reportados por [GOMES, LEITE, 2013; PONTES JÚNIOR et.al., 2013; GOMES, LEITE, 2014] em sistemas afins.

3.3. Avaliação da permeabilidade

A Figura 3 ilustra os resultados das medidas de fluxo de água destilada permeada através das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD

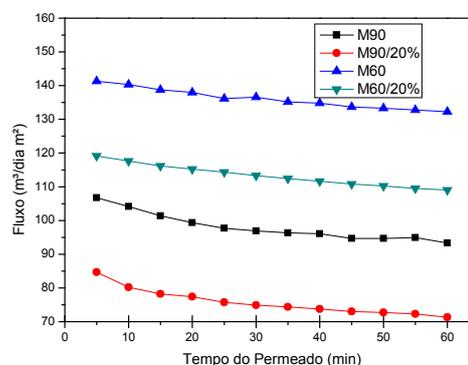


Figura 3: Medidas de fluxo de água destilada através das membranas obtidas contendo 0 e 20% de PEAD *Idealis* sinterizadas por 60 e 90 minutos a 200°C.

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* de do tempo de sinterização. 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 carreamento 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.

No decorrer do tempo de análises a quantidade de fluxo permeado tende a cair, tornando-se praticamente constante a partir de 20 minutos de operação que está relacionado à hidratação das membranas [LEAL, 2007; SANTOS, 2012].

3.4. Avaliação do desempenho

Na Figura 4 são ilustrados os resultados das medidas de fluxo de emulsão água/óleo permeada através das



membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD nos tempos de 60 e 90 minutos.

[GOMES, LEITE, 2013; PONTES JUNIOR et.al., 2013; GOMES, LEITE, 2014].

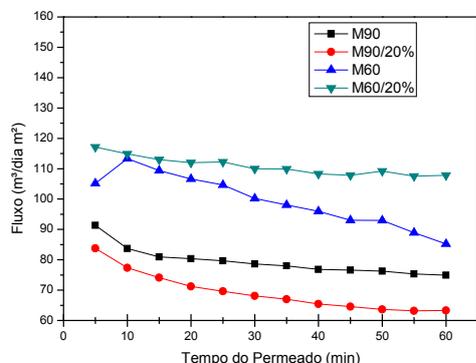


Figura 4: Medidas de fluxo de emulsão água/óleo permeada através das membranas obtidas com 0 e 20% de PEAD nos tempos de 60 e 90 minutos.

O ensaio de permeabilidade da emulsão de água/óleo seguiu a mesma tendência apresentada para o fluxo de água através das membranas e mostrou uma tendência à redução no fluxo com o tempo de sinterização [LEAL, 2007; SANTOS, 2012]. A inclusão do PEAD *Idealis*, claramente afetou a seletividade e desempenho quando comparadas amostras não modificadas. O menor fluxo de permeado foi obtido para a amostra M90/20%.

Acredita-se que esse decréscimo observado no fluxo do permeado através das membranas esteja associado à redução da do tamanho médio de poros na superfície das membranas e ao fenômeno de fouling, ou seja, entupimento dos poros provocado pelo aumento da concentração de gotículas de óleo na interface membrana/solução. Quanto à incorporação do agente modificador e do tempo de sinterização, o esperado acontece para a membrana sinterizada a 90 minutos, visto que com a incorporação do PEAD *Idealis* o tamanho médio dos poros tendem a diminuir de forma significativa, e o fluxo é reduzido

3.5. Concentração de óleo

Foram realizados ensaios de seletividade para avaliar o desempenho das membranas 0 e 20% de PEAD e sinterizadas por 60 e 90 minutos a 200°C. As medidas das concentrações de óleo são ilustradas na Tabela 2. 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 2: Concentração de óleo após filtragem através das membranas obtidas com 0 e 20% PEAD sinterizadas por 60 e 90 minutos a 200°C. Os tempos de coleta das emulsões para análise de 30 e 60 minutos ($C_a = 100$ mg/L).

Membranas	Concentração de Óleo (mg/L)			
	30 min	R (%)	60 min	R (%)
M90	12,10	87,90	24,20	75,80
M90/20%	14,55	85,45	17,49	82,51
M60	10,43	89,57	7,90	92,10
M60/20%	11,90	88,10	11,42	88,58

R(%) = Percentual de remoção de óleo.

Conforme demonstrado na Tabela 2, praticamente 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. Todas as amostras analisadas apresentaram percentuais de seletividade acima 76%, destacando-se a boa seletividade desses materiais [GOMES, LEITE, 2013; NUNES, LEITE, 2013; PONTES JUNIOR et.al., 2013; GOMES, LEITE, 2014].

Consideradas as incertezas experimentais, não foram verificadas fortes influências do tempo de sinterização e da adição de modificador



Idealis na seletividade das membranas produzidas nesse trabalho.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que:

- Foram obtidas membranas tubulares sinterizadas a 200 °C com 60 e 90 minutos de sinterização e teores de agente modificador (0 e 20% de PEAD Idealis);

- 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;

- Os dados obtidos nas análises tanto de água quanto de emulsão, constata-se que a adição do modificador estrutural PEAD e um maior tempo de sinterização resultaram num reduções dos fluxos permeados;

- Constatou-se que as membranas apresentaram seletividade superior a 76%, com valores abaixo do valor mínimo exigido pela Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA.

- Em que pese o fluxo ter diminuído com o tempo de sinterização e incorporação do modificador, a seletividade das membranas foi relativamente pouco afetada por esses fatores.

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

AL-READHWAN, S. A. **Wastewater minimization under uncertain operational conditions**. Computer and Chemical Engineering, v. 29, p.1009-1021, 2005.

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.

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.

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.

HARADA, F.H. **Produção mais limpa e estação de tratamento de efluentes industriais**. Exame de qualificação EPUSP, 2004.

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.

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

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/Oleo.*** In: 7º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás - PDPETRO 2013, Aracaju, SE.

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, 2011a.

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.

SANTOS, T. T.; LEAL, T. L.; CARVALHO, L. H. ***Influência da adição de PEAD na morfologia e no desempenho de membranas tubulares a base de PEUAPM.*** In: XI Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP. Anais do 11 CBPOL, v. 1. p. 1358-1363, 2011b.

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