

## **II-512 - DESENVOLVIMENTO DE ORGANO-MATERIAIS DESTINADOS A SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

**Rochelia Silva Souza Cunha<sup>(1)</sup>**

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina - PB (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química na UFCG.

**Joseane Damasceno Mota**

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina - PB (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química na UFCG.

**Elaine Lopes da Silva**

Química licenciada pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela UEPB. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

**Meiry Gláucia Freire Rodrigues**

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Doutora pela Universidade de Poitiers, França. Professora da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX, Campina Grande-PB, Brasil, CEP: 58109-970, Fone: (83) 3310-1115: [rocheliachel@hotmail.com](mailto:rocheliachel@hotmail.com)

### **RESUMO**

A contaminação do meio ambiente pelos compostos orgânicos é de grande preocupação. A água contaminada com o óleo é prejudicial à vida aquática, e por esse motivo, remover o óleo da água representa um aspecto importante no controle da poluição provenientes das diversas atividades industriais. A argila modificada por sais quaternários de amônio denominada de argila organofílica remove de maneira eficiente os compostos orgânicos de baixa solubilidade da água, como óleos. Este trabalho investigou o potencial da argila nacional Bofe, modificada quimicamente com sais quaternários de amônio (Cloreto de cetil trimetil amônio - Genamin) como adsorvente no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, em banho finito, como também avaliou os efeitos da incorporação da argila organofílica em membranas poliméricas a base de PEUAPM sinterizadas para serem aplicadas também na separação de emulsões óleo/água em fluxo contínuo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Contaminação, argila Bofe organofílica, remoção de óleo, membranas poliméricas.

### **INTRODUÇÃO**

Um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição de natureza química, nos quais possuem compostos orgânicos ou inorgânicos, provenientes das diversas atividades industriais, estes derivados são considerados poluentes nocivos, porque são tóxicos e prejudiciais para os organismos vivos, mesmo em baixas concentrações (1).

Dentre essas atividades a mais preocupante é a emissão de efluentes aquáticos (a poluição de óleos e graxas em corpos aquáticos) provenientes de refinarias de petróleo, que durante o processo de extração do petróleo geram um subproduto preocupante, a água de produção. Sua principal aplicação está na própria extração de petróleo, que a mesma serve para ser injetada nos poços e manter a pressão auxiliando o fluxo do petróleo para a superfície aumentando a produção (2). Porém, para esta aplicação, faz-se necessário o tratamento dessas correntes líquidas, para que fiquem dentro dos limites estabelecidos pela Resolução 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que especifica uma média aritmética de 29 mg/L, por mês, com um valor máximo diário de 42 mg/L de óleos e graxas na água produzida, em plataformas marítimas de petróleo e gás natural (3).

Estima-se que a geração deste efluente seja por volta de 250 milhões de barris por dia, comparada com a produção de 80 milhões de barris de petróleo por dia, ou seja, a cada barril produzido de petróleo são gerados três barris de água de produção (4)

Apesar de existirem tecnologias para tratamentos de efluentes já consagrados, como filtração em meios porosos, tais como areia, carvão ativado e tratamentos biológicos (lodos ativados de aeração biológica, filtros biológicos, entre outros) ou tratamentos físicos, como separação por centrífugas, tanques de decantação. Algumas destas tecnologias possuem um alto custo e são mais restritos a serem utilizadas na indústria química (5-9).

A fim de aumentar as alternativas de tecnologias para tratamento de efluentes industriais que visam reduzir as concentrações do óleo, o processo de adsorção utilizando as argilas incorporadas em membranas poliméricas tem ganhado destaque como uma nova classe de materiais, devido a sua grande disponibilidade nas reservas mundiais e serem extremamente barato (por exemplo, 20 vezes mais barato do que o carvão ativado) (10).

As argilas possuem a possibilidade de modificação química que permite seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, resultando grande valor científico e industrial, as químicas, quando modificada por sais quaternários de amônio remove de maneira eficiente os compostos orgânicos de baixa solubilidade da água como óleos. Apesar de existirem outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura gerada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas quimicamente modificadas são utilizadas como cargas em materiais poliméricos destinados a remoção de óleo (10,11).

Dentre as tecnologias avançadas temos, as econômicas e eficazes em diversos setores industriais que são os processos de separação por membranas (PSM), com elevadas vantagens sobre os métodos clássicos na remoção de emulsão estáveis óleo/água em relação ao custo e à facilidade de operação (12).

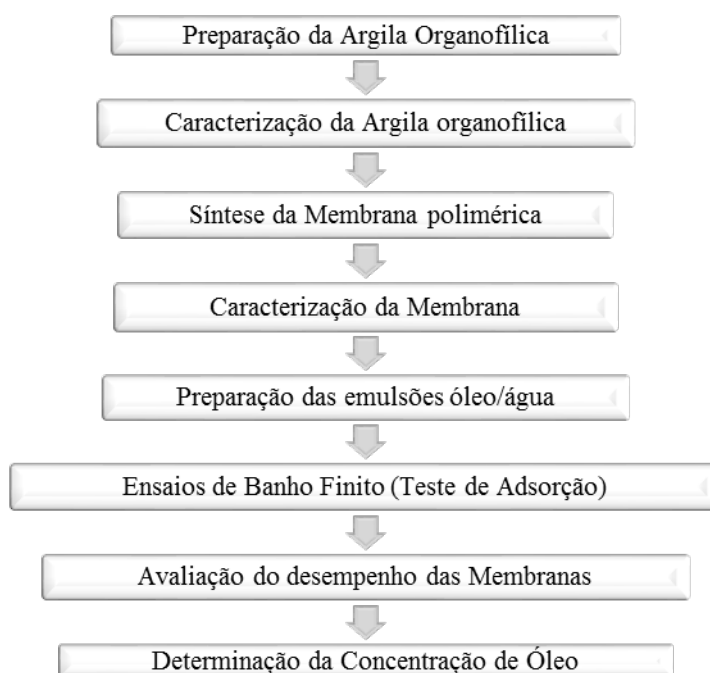
O objetivo deste trabalho é foi investigar o potencial da argila nacional Bofe, modificada quimicamente com sais quaternários de amônio (Cloreto de cetil trimetil amônio - Genamin) como adsorvente no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água em banho finito, como também avaliou os efeitos da incorporação da argila organofílica em membranas poliméricas a base de Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) sinterizadas para serem aplicadas também na separação de emulsões óleo/água em fluxo contínuo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

Foram utilizados: a argila Bofe, fornecida pela Bentonisa, o Sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio-CTAC (Genamin) fornecido pela Clariant e o Polietileno de ultra alto peso molecular (UTEC 3041) fornecido pela Braskem.

A Figura 1 ilustra o fluxograma das etapas da pesquisa, que teve início no preparo da argila Bofe organofílica, prosseguindo-se com técnicas de caracterização, síntese da membrana polimérica e a remoção de óleo no efluente sintético.



**Figura 1: Fluxograma das etapas desenvolvidas na pesquisa**

## Métodos

### Organofilização da Argila

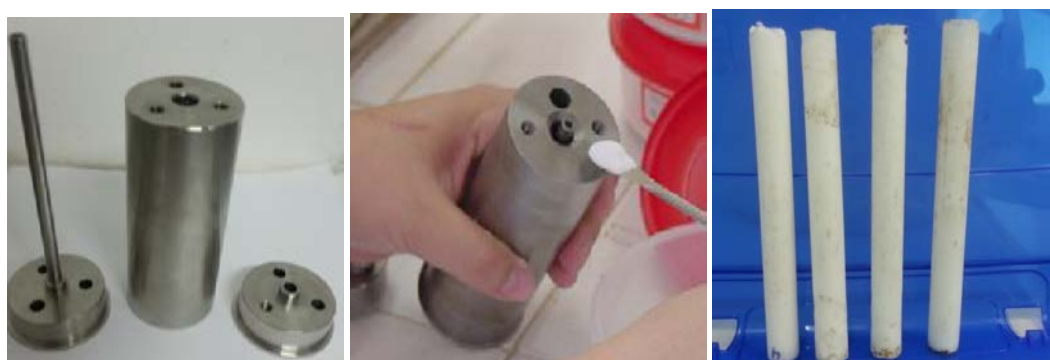
A argila natural Bofe policatiónica fornecida pela Bentonisa foi peneirada em malha ABNT #200. A fim de uma organofilização eficaz, a argila passou por um processo sódico antes da organofilização. Foi preparada uma dispersão aquosa a uma concentração de 4%, em peso de argila, com agitação mecânica constante, onde a argila foi adicionada gradualmente. Após adição completa a agitação foi continuada durante 20 minutos e o sistema foi aquecido a 95°C sob agitação constante. Uma vez que foi obtida a temperatura de aquecimento foi deixado arrefecer até à temperatura ambiente. A organofilização foi realizada através da adição do sal de amônio quaternário Genamin (100 meq/100g de argila), e agitado o sistema durante 30 minutos. A dispersão foi filtrada a vácuo, lavado com água destilada, e secou-se a 60°C ± 5°C durante 24 horas e caracterizada. O processo de organofilização pode ser visualizado na Figura 2, onde a Figura 2 (a) representa a argila antes do processo, com características de caráter hidrofílico e a Figura 2 (b) com caráter hidrofóbico.



**Figura 2: Comportamento da argila Bofe: (a) Hidrofílica e (b) Organofílica.**

### Preparação das Membranas

O Polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM (UTEC 3041) e a argila organofílica foram peneirados em malha (#200). Foram sinterizadas membranas contendo o PEUAPM e 5% de argila organofílica. Os moldes de aço tubulares como os das Figuras 3 (a) e (b) foram preenchidos e submetidos a vibrações na bancada para compactação. O procedimento foi repetido até que os moldes fossem completamente cheios e em seguida o conjunto foi levado a um forno pré-aquecido a 210°C/90 min. Após a sinterização, os moldes foram retirados do forno e deixados arrefecer até à temperatura ambiente ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ). As membranas cilíndricas produzidas (Figura 3 (c)) foram removidas, catalogadas e armazenadas para caracterizações futuras. As extremidades das membranas foram impermeabilizadas utilizando epóxi (Araldite 24 h).



(a) Molde de inox (b) Preenchimento do molde (c) membranas tubulares poliméricas  
Figura 3. (a), (b) e (c): Processo de confecção das membranas tubulares polímero/argila.

### Caracterização

A Caracterização da argila Bofe Natural e Organofilizada foram realizadas por meio das técnicas de Difração de raios X (DRX), enquanto que as membranas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

DRX: para análise o material foi peneirado em malha ABNT N°200 (abertura de 0,075 mm) em que uma porção do pó foi colocada em suporte de alumínio para análise. Os dados foram coletados utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em  $2\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $5^{\circ}$  a  $50^{\circ}$ .

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.

### Preparação das Emulsões óleo/água

Para a realização dos ensaios de banho finito, foram produzidas emulsões óleo/água com concentrações de 100  $\text{mg.L}^{-1}$ , 300  $\text{mg.L}^{-1}$  e 500  $\text{mg.L}^{-1}$ . O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Foi adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000  $\text{mg.L}^{-1}$ . As emulsões são preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos.

### Planejamento Experimental Para Ensaios de Banho Finito

Neste trabalho foi adotado o planejamento fatorial, no qual são levadas em consideração 2 variáveis quantitativas (concentração e agitação) e como a influência de cada variável é estudada entre dois limites, a matriz corresponde a um planejamento fatorial  $2^2$ , no qual apenas 4 ensaios são necessários para avaliar todas as combinações possíveis, porém, para verificar a tendência de linearidade e cálculo do erro experimental, um ponto central ensaiado em triplicata foi incluído neste estudo, tendo como finalidade avaliar a influência de dois fatores sobre as respostas: percentagem de remoção (% Rem) e capacidade de remoção total ( $q_{eq}$ ).

### Preparação e Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção)

Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento. Adicionou-se 0,5 g de argila organofílica a 50 mL das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>. Após adicionar, levou-se o conjunto (emulsão óleo/água + argila organofílica) para a agitação mecânica, variando entre 100 e 300 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras sem agitação.

### Avaliação do desempenho das Membranas

Foram determinados, em sistema de escala laboratorial, por meio de medições de fluxo de permeado de emulsões óleo/água, como avaliados os rendimentos de remoção de óleo pelas membranas. O sistema consiste de um reservatório de água (20L) e de uma bomba centrífuga com uma velocidade de fluxo de 600 L/h; um suporte de metal para segurar e manter a membrana perpendicular à bancada, um reator com vedação de silicone para a colocação da membrana, beakers para recolher o permeado, uma balança digital (Marte, modelo AS2000C), e um relógio digital para medir a massa do permeado em função do tempo, de modo a determinar a taxa de fluxo do permeado.

### Determinação da Concentração de Óleo (Método do Clorofórmio)

A concentração de óleo presente na fase aquosa após os testes foram determinados através de análises de absorbância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 500 mg.L<sup>-1</sup> e o solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. Para determinar a quantidade de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 mL da amostra a ser analisada e adicionou-se 5 mL de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação da fase, foi feita a coleta da fase solvente (clorofórmio+óleo). Foi realizada a leitura da absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro.

A percentagem de remoção total de óleo (%Rem) e a Capacidade de Remoção de óleo em equilíbrio ( $q_{eq}$ ) foram obtidos por meio das Equações (1) e (2), respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que: %Rem é a percentagem total de remoção de óleo;  $C_0$  é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg.L<sup>-1</sup>; C é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg.L<sup>-1</sup>.

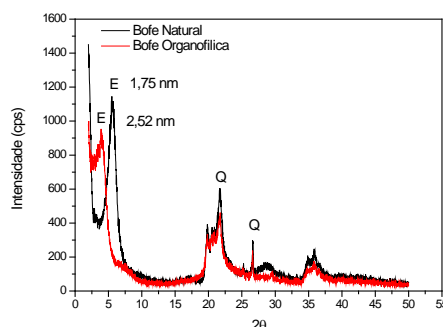
$$q_{eq} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (2)$$

Em que:  $q_{eq}$  é a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g de adsorvente;  $C_0$  é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg.L<sup>-1</sup>; C é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg.L<sup>-1</sup>; V é o volume do adsorbato, em mL; m é a massa do adsorvente, em g.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4 estão apresentados os difratogramas das Argilas Bofe Natural e Organofilizada com o sal quaternário amônio (Genamin).



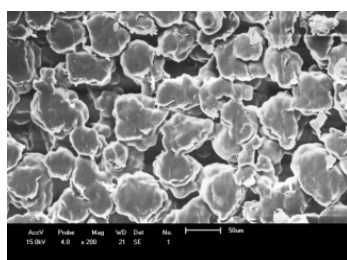


**Figura 4: Difratomogramas das argilas Bofe Natural e Organofílica.**

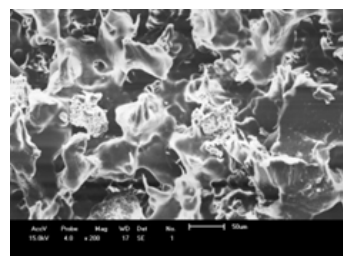
As argilas mostram uma reflexão do grupo da esmectita (E) a cerca de  $5,6^\circ$ , o que corresponde ao espaço entre as camadas (d001) de 1,75nm que é característico de uma montmorilonita hidratada. Observam-se também outros picos que não são relacionados ao mineral esmectita, como o quartzo, presente como uma impureza (13-15).

A modificação da argila com o sal quaternário de amônio levou a um aumento no espaçamento basal para 2,52 nm, como pode ser visto aproximadamente em  $3,9^\circ$ , o que indica que os cátions do sal quaternário foram intercalados nas camadas da argila. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado na metodologia de preparação (16).

As Figuras 5a-b mostram, respectivamente, as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das faces internas das membranas de PEUAPM sinterizadas a  $210^\circ\text{C}/90$  minutos, em função da composição.



**(a) PEUAPM**



**(b) PEUAPM + 5% Bofe Organofílica**

**Figura 5: Micrografias com aumento de 200x da superfície das membranas.**

As Figuras 5 a-b mostram os poros bem distribuídos como também a heterogeneidade da superfície e poros com tamanhos diferentes quando incorporado com o percentual de argila.

Na Tabela 1 encontram-se os resultados referentes à percentagem de remoção de óleo/água de acordo com o planejamento fatorial  $2^2$  com três pontos centrais no total de 7 experimentos.

Para avaliar o potencial de remoção de óleo ( $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) das membranas sinterizadas, as amostras foram coletadas em dois intervalos de tempo (30 e 60 minutos de operação). Na Tabela 2 observa-se os resultados obtidos dos percentuais de seletividade de cada membrana.

Tabela 1: Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial  $2^2$  para Argila Organofílica.

| Argila Bofe (Genamin) |                                    |          |          |                            |
|-----------------------|------------------------------------|----------|----------|----------------------------|
| Ensaio                | $C_o(\text{mg.L}^{-1})$<br>Teórica | Agitação | %<br>Rem | $q_{eq}(\text{mg.g}^{-1})$ |
| 1                     | 100                                | 100      | 58,53    | 5,85                       |
| 2                     | 100                                | 300      | 55,99    | 5,60                       |
| 3                     | 500                                | 100      | 89,59    | 45,69                      |
| 4                     | 500                                | 300      | 90,36    | 46,08                      |
| 5                     | 300                                | 200      | 96,55    | 29,93                      |
| 6                     | 300                                | 200      | 96,62    | 29,95                      |
| 7                     | 300                                | 200      | 96,49    | 29,91                      |

A interpretação dos resultados apresentados na Tabela 1 conduz aos seguintes resultados: O melhor resultado em relação à percentagem de remoção total de óleo foi observado no ensaio 6 (300  $\text{mg.L}^{-1}$  e 200 rpm) com 96,62 % e verificou-se também que para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 4, onde 46,08 mg de óleo são removidos para cada grama de argila organofílica.

A Figura 6 mostra as medidas de fluxo da emulsão óleo/água por meio das membranas sinterizadas com PEUAPM e incorporada com argila organofílica.

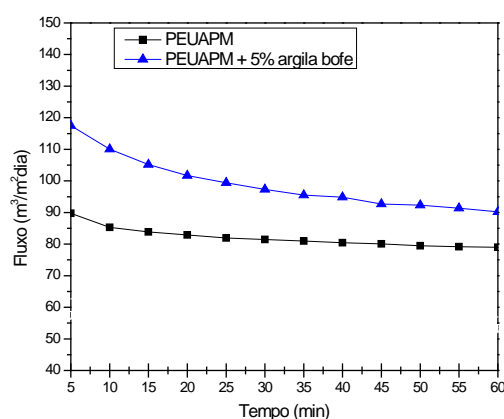


Figura 6: Medições de Fluxo de emulsão óleo/água nas Membranas de PEUAPM e incorporada com argila Bofe.

As curvas seguem um padrão relativamente constante durante o processo, sem variações significativas. Observou-se que as curvas das amostras apresentam uma tendência de fluxo constante de 35 minutos de operação. As amostras apresentaram uma obstrução dos poros causada pelas partículas de óleo presentes na emulsão ocasionando obstruções na interface das membranas. Este fato pode ser observado através da redução do fluxo nos estágios iniciais de operação.

Tabela 2: Concentração de óleo após a filtração através de membranas de PEUAPM sinterizado a  $210^\circ\text{C}/90 \text{ min.}$

| Membrana    | $C_o(\text{mg.L}^{-1})$<br>Teórica | Concentração de óleo – $C_p(\text{mg.L}^{-1})$ |          |           |       |
|-------------|------------------------------------|--|----------|-----------|-------|
|             |                                    | 30<br>min                                      | %<br>Rem | 60<br>min | % Rem |
| PEUAPM      | 100                                | 20,6   | 79,4     | 23,3      | 76,7  |
| PEUAPM + 5% | 100                                | 9,6  | 90,4     | 23,2      | 76,8  |

Os dados indicam que o percentual de remoção de óleo é bastante satisfatório e que o desempenho dos sistemas é melhorado quando a argila é incorporada na estrutura da membrana de PEUAD. Apresentando uma eficiência de pelo menos 96% do óleo presente na emulsão. A tendência à redução do fluxo com o tempo é

atribuída ao fenômeno de *fouling* ou polarização de concentração, ou seja, ao acúmulo e coalescência das partículas de óleo sobre a superfície das membranas, causando entupimento e a redução do tamanho da superfície dos poros da membrana levando a aumentos na sua seletividade. A quantidade de óleo remanescente no permeado foi inferior ao valor mínimo exigido pela Resolução n. 430/11 (2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA que afirma valores máximo de 20 mg.L<sup>-1</sup> para óleos minerais e até 50 mg.L<sup>-1</sup> para os óleos de origem animal vegetal são permitidos em águas a serem descartados no meio ambiente (17).

## CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos a partir da caracterização por DRX a argila organofílica foi efetivamente obtida. Por meio do MEV fica evidente a incorporação da argila na membrana tubular sinterizada com PEUAPM. Por meio dos testes de remoção utilizando a argila organofílica em sistema de banho finito foi possível observar que o processo de organofilização se mostra eficiente na remoção da emulsão óleo/água. Quando testadas as membranas em fluxo contínuo nas mesmas condições de concentração inicial do banho finito a remoção demonstrou ser bem mais eficiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. F. A. Banat, V; Al-Bashir; S. Al-Asheh; O. Hayajneh. *Environ. Pollut.* 2000, 107, 391-398.
2. Manual de injeção de água, Petrobras, Brasil, 1998.
3. Conama, Resolução 393. 2007.
4. F. Ahmadun. F.R; A. Pendashteh; I. Abdullah. C.; D. Biak. R. A; S. Madaeni. S, *J. Haz. Mat*, 170, 530–551. 2009.
5. A. Nordvik. B. *Spill Sci. Tech. Bull.* 1996, 3, 107-122, 1996.
6. K. E. Arnold; M. Stewart. *Surface production operations-Design of Oil Handling Systems and Facilities*, Ed.; Third, Houston,Texas , Vol. 1. 2008.
7. N.Owens; D. Lee. W. in Anais do 5th Produced Water Workshop Aberdeen,Scotland, 2007.
8. M. Bader. S. H. *Desalinat*, 208, 159-168. 2007
9. Y. Zhou. Y; X. Jin; H. Lin; Z. Chen. L, *J. Chem. Eng.* 166, 176-183, 2011
10. G. Lagaly; F. Bergaya; B.K.G. THENG, *Els. Sci. Amst. I*, 2006
11. Ruthven, D. M. *Principals of Adsorption and Adsorption Processes*, 1984.
12. E. P. Oliveira; R. E. Santelli; R. J. Cassela. 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, *An. Chimic. Acta*, volume 545, 85-91, 2005.
13. Wang, C.C.; Juang, L.C.; Lee, C.K.; Hsu, T.C.; Lee, J.F.; Chao, H.P. *J. Col. Int. Sci*, v.280, p.27-35, 2004.
14. Xi, Y.; Mallavarapu, M.; Naidu, R. *App. Clay Sci*, v.48, p.92-96, 2010.
15. Souza, R.S.; Mota, J. D.; Rodrigues, M.G.F. In Anais 7<sup>th</sup> International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Foz do Iguaçu , 2012.
16. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cer*, v.54, p. 213-226, 2008.
17. Conama 430/11, Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA N° 430, 2011.