

IV-149 - MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE ÓLEO PROVENIENTE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Keila Machado de Medeiros⁽¹⁾

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Química Industrial e Licenciada em Química pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB. Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Sociedade de Ensino Superior e Assessoria Técnica - SESAT. Mestre e Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG. Professora da UEPB.

Diego de Farias Lima

Químico Industrial e Licenciado em Química pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela UEPB.

Carlos Antônio Pereira de Lima

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutor em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Edcleide Maria Araújo

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR. Professora da UFCG.

Hélio de Lucena Lira

Químico Industrial pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia de Processos pela UFPB. Doutor em Química pela University of Glasgow, Escócia. Professor da UFCG.

Endereço⁽¹⁾: Rua João Gomes, 361 – Bodocongó – Campina Grande - PB - CEP: 58.430-495 - Brasil - Tel: (83) 3066-2179 - e-mail: keilamm@ig.com.br

RESUMO

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente simples e fáceis de serem operados, são energeticamente econômicos, práticos e produzem um efluente de boa qualidade, facilitando seu reuso no processo industrial. Esses processos se apresentam como uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida/argila com 1, 3 e 5% de argila sem tratamento (AST) e com tratamento (ACT). As membranas na forma de filmes finos foram preparadas por meio da técnica de inversão de fases, através da precipitação por imersão, com um tempo de reação pré-determinado de 2h, conduzindo a barreiras seletivas microporosas planas. As amostras de argila AST e ACT, e os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX). Enquanto que, as membranas foram analisadas por DRX e ensaios de permeabilidade a água, na pressão de 2 bar. Os resultados mostram que por meio dos difratogramas das argilas (tratada e não-tratada) foi possível a verificação da modificação na estrutura da argila bentonita pelo processo de organofilização e aumento da distância interplanar basal. Os difratogramas de DRX dos nanocompósitos e das membranas de PA 66 com 1, 3 e 5% de AST e ACT sugerem uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Por meio das medidas de fluxo, foi possível perceber que as membranas com 3 e 5% de AST e ACT apresentaram maiores fluxos de permeado com água, indicando a viabilidade das mesmas para separação de óleo proveniente de águas residuárias da indústria petrolífera.

PALAVRAS-CHAVE: Membranas, Águas Residuárias, Emulsões Oleosas.

INTRODUÇÃO

O petróleo é um poluente orgânico composto por uma mistura de várias substâncias com diferentes taxas de biodegradabilidade. Muitos compostos orgânicos não são biodegradáveis ou sua taxa de biodegradação é muito lenta. Tais compostos também recebem a denominação de recalcitrantes ou refratários. O petróleo e seus derivados podem acidentalmente atingir corpos de água nas fases de extração, transporte, aproveitamento industrial e consumo. Entre os principais efeitos danosos impostos ao meio ambiente estão a formação de uma película superficial que dificulta as trocas gasosas entre o ar e a água, a vedação dos estômatos das plantas e

órgãos respiratórios dos animais, a impermeabilização das raízes de plantas e a ação de substâncias tóxicas nele contidas para muitos organismos (BRAGA et al., 2005).

Independente do tipo de emulsão que se obtenha, o descarte da solução oleosa só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos. A concentração máxima autorizada de óleo e sólidos nos efluentes depende da legislação de cada país. No Brasil, as condições e padrões de lançamento de efluentes são regulamentados pela Resolução nº 430, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina que óleos e graxas de origem mineral, proveniente do petróleo, só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentar uma concentração máxima de até 20 mg/L (CONAMA, 2011).

Membrana são meios filtrantes que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares (MULDER, 1997).

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente simples e fáceis de serem operados, são energeticamente econômicos, práticos e produzem um efluente de boa qualidade, facilitando seu reuso no processo industrial. Esses processos se apresentam como uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis (HABERT et al., 2006).

O objetivo desta pesquisa foi produzir membranas sintéticas a partir de nanocompósitos de poliamida 66 com argila bentonítica regional modificada organicamente, com características adequadas para separação de óleo proveniente de águas residuárias geradas pela indústria petrolífera.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais Utilizados

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a argila BRASGEL PA (sódica ativada), fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN). Para produção das argilas organofílicas foi realizado o sal Cetremide® (brometo de hexadeciltrimetil amônio), fabricado pela Vetec, São Paulo/SP. A matriz polimérica utilizada foi a Poliamida (PA), comercialmente conhecida como Technyl A216, fornecida em grânulos pela Rhodia/SP. Para a preparação das membranas, foi utilizado o ácido fórmico a 99%, como solvente, fabricado pela Vetec. A glicerina PA com 99% de pureza, fabricada pela Vetec, foi utilizada no processo de armazenamento das membranas.

Preparação da Argila Organofílica

Na primeira etapa do trabalho foi realizada a preparação da argila organofílica, a argila bentonítica sódica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio Cetremide® e de acordo com a capacidade de troca de cátions (CTC) da argila. O tipo de sal utilizado exige um procedimento diferenciado. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem expandir em meio orgânico. Neste caso, são denominadas de argilas organofílicas. Para efeito de comparação, foram utilizadas 1, 3 e 5% de argila tratada (organofílica) e não-tratada.

Preparação dos Nanocompósitos e das Membranas

Depois de realizada a modificação orgânica da argila, partiu-se para a preparação dos nanocompósitos pelo método de intercalação por solução, que se baseia na preparação de uma solução de polímero ou pré-polímero e outra de silicato. Utilizou-se como solvente o ácido fórmico. Para efeito de comparação, foi utilizada argila tratada (organofílica) e não-tratada. A produção das membranas foi realizada utilizando a técnica de inversão de fase através da precipitação por imersão, com um tempo de reação de 2 horas, conduzindo a barreiras seletivas microporosas planas.

Realização do Ensaio de Permeabilidade

Para os ensaios de permeabilidade contínua da água destilada, foi utilizada uma célula de filtração perpendicular com uma área efetiva de aproximadamente 13,0 cm². As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade na pressão de 2,0 bar para evitar a deformação das membranas. As coletas do permeado foram realizadas num intervalo de 1 em 1 minuto, por um período total de 60 min para cada membrana totalizando 60 coletas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das Argilas

Pela análise do difratograma de raios-X da amostra, argila sem tratamento (AST) e argila com tratada (ACT) (Figura 1), pode-se verificar a eficiência do processo de organofilização através do aumento da distância interplanar basal (d_{001}) da argila tratada em relação à argila sem tratamento (SANTOS, 1989).

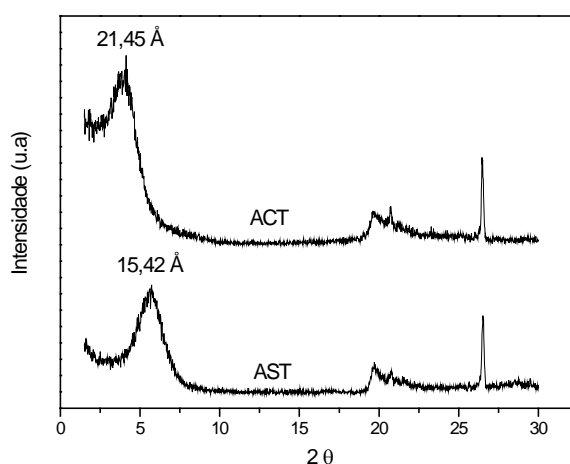


Figura 1: Difratograma da argila sem tratamento (AST) e tratada (ACT).

Caracterização dos Nanocompósitos

Os resultados da análise de difração de raios-X (DRX) da poliamida 66 (PA 66) pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% de AST e ACT podem ser vistos na Figura 2 (a) e (b).

De acordo com os difratogramas ilustrados na Figura 2 (a) e (b), pode-se perceber a presença de dois picos, cujos valores são de aproximadamente 20° e 24°, para todas as composições dos nanocompósitos preparados com a poliamida 66. O aparecimento de ambos os picos deve-se à formação de uma fase cristalina característica das poliamidas, denominada de fase α_1 e α_2 (alfa). Os planos cristalinos de difração (100) e (010)/(110) são referentes as fases α_1 e α_2 da poliamida 66 (KOHAN, 1995).

A poliamida 66 é um polímero semicristalino e o alargamento dos picos indica a existência de regiões amorfas. Como pode ser observada, a introdução da argila, independente do percentual, altera um pouco o formato e a intensidade dos picos característicos da cristalinidade da poliamida 66 na faixa de aproximadamente 20° e 24° (MEDEIROS, 2014).

Foi possível observar para todos os nanocompósitos obtidos, o desaparecimento do pico característico do espaçamento basal na reflexão d_{001} das argilas AST em $2\theta = 5,74^\circ$ e, ACT em $2\theta = 4^\circ$. Isso pode indicar a possível formação de uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada (KAEMPFER et al., 2002).

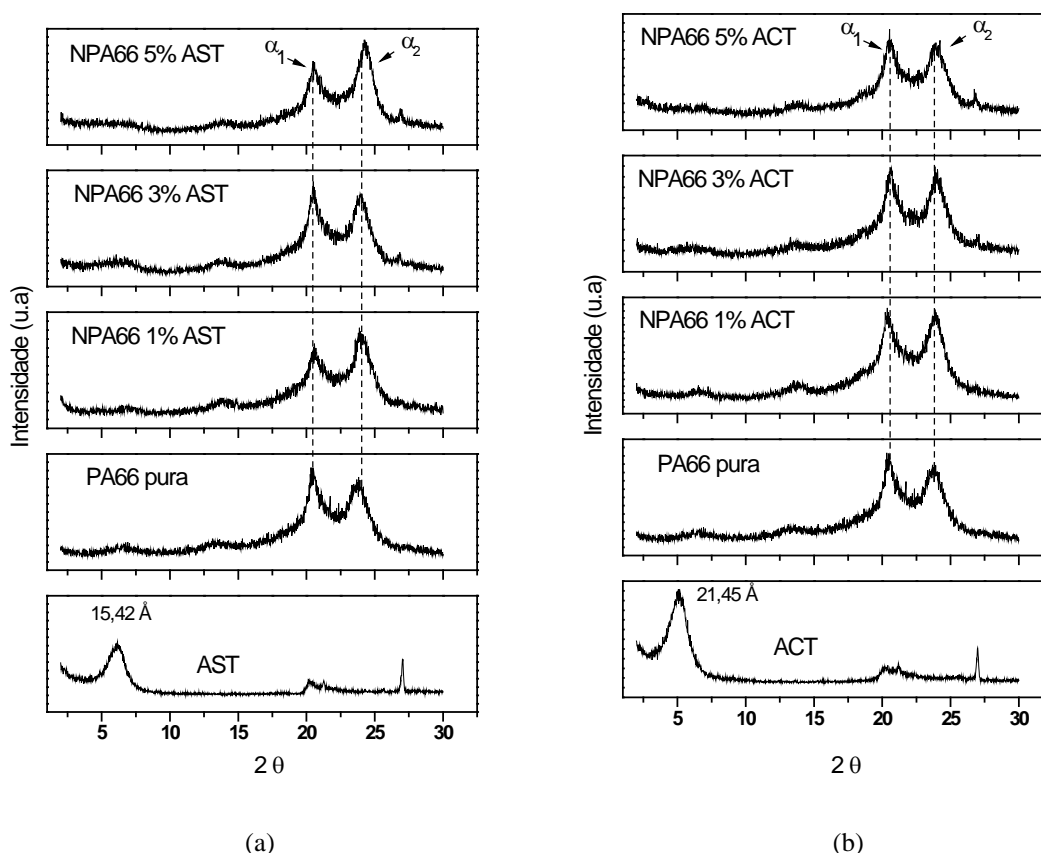


Figura 2: Difratomogramas de DRX de PA 66 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% de: (a) AST e (b) ACT.

Caracterização das Membranas

A Figura 3 (a) e (b) ilustra os resultados de DRX das membranas de PA 66 pura e seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% de AST e ACT.

De acordo com os difratogramas ilustrados na Figura 3 (a) e (b), pode-se perceber que os dois picos característicos da fase α (α_1 e α_2), mantiveram-se nas membranas de poliamida 66. É possível observar ainda nas membranas obtidas, a ausência dos picos característicos das AST e ACT, indicando a possível esfoliação e/ou esfoliação parcial.

A reflexão de $2\theta = 21,8^\circ$ e $2\theta = 13,6^\circ$ do plano cristalino, pode ser atribuída à fase γ_2 (gama) da PA 66. Mas, apesar de ter aparecido a fase cristalina γ_2 referente ao plano de difração (002) na PA 66 pura, e com maior intensidade nos nanocompósitos com 3 e 5% de AST e ACT, a fase cristalina predominante é a α (MEDEIROS, 2014).

Verificou-se nas membranas de PA 66 com 1 e 3% de ACT, o aparecimento de um pequeno ombro 17° , que pode estar relacionado à recristalização da PA 66 como resultado do processo de dissolução no ácido fórmico utilizado na preparação das membranas.

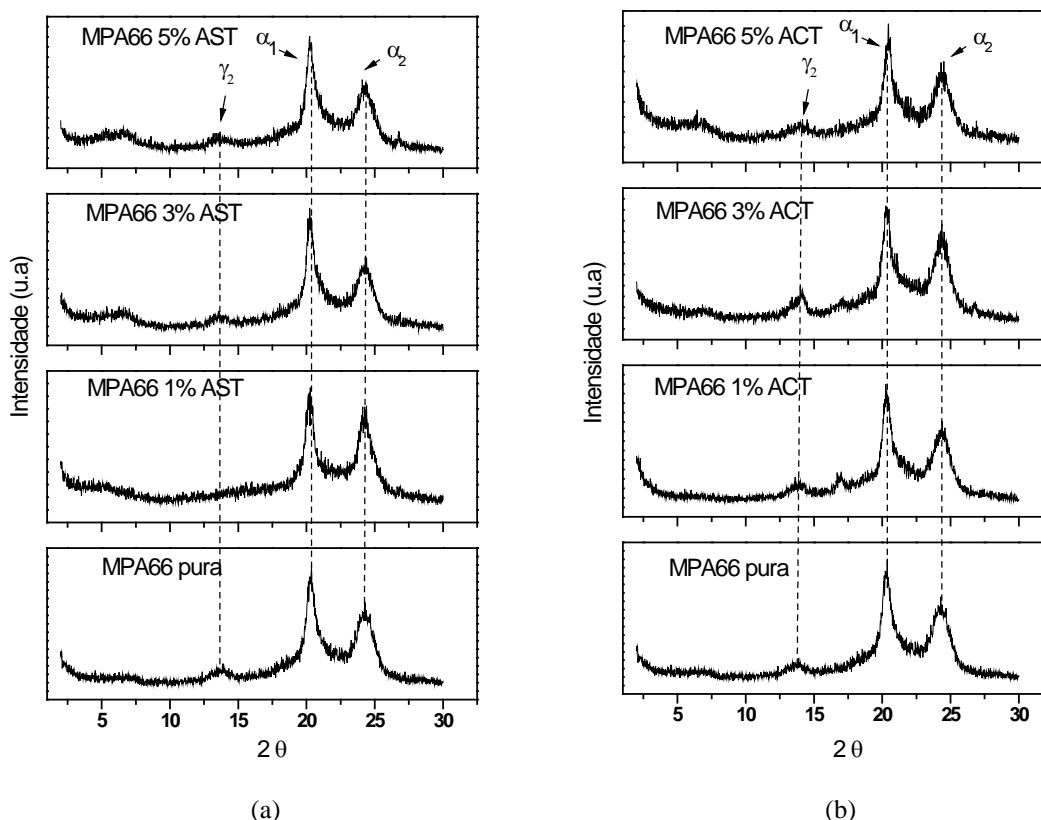


Figura 3: Difrátogramas de DRX das membranas de PA 66 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% de: (a) AST e (b) ACT.

As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada em uma célula de filtração para todas as membranas de PA 66 pura e PA 66 com 1, 3, 5% de argila AST e ACT na pressão de 2 bar.

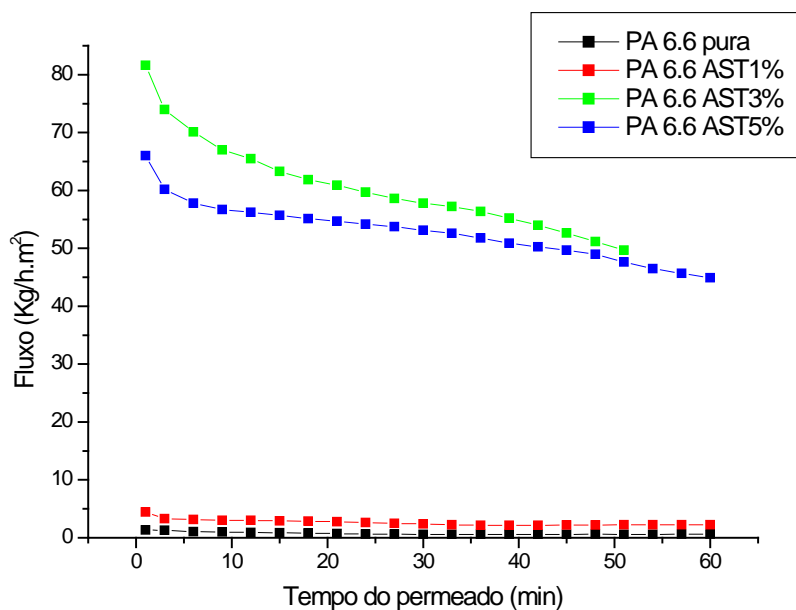


Figura 4: Curvas de fluxo de água na pressão de 2,0 bar para a membrana de PA 66 pura e PA 66 com 1, 3 e 5% de AST.

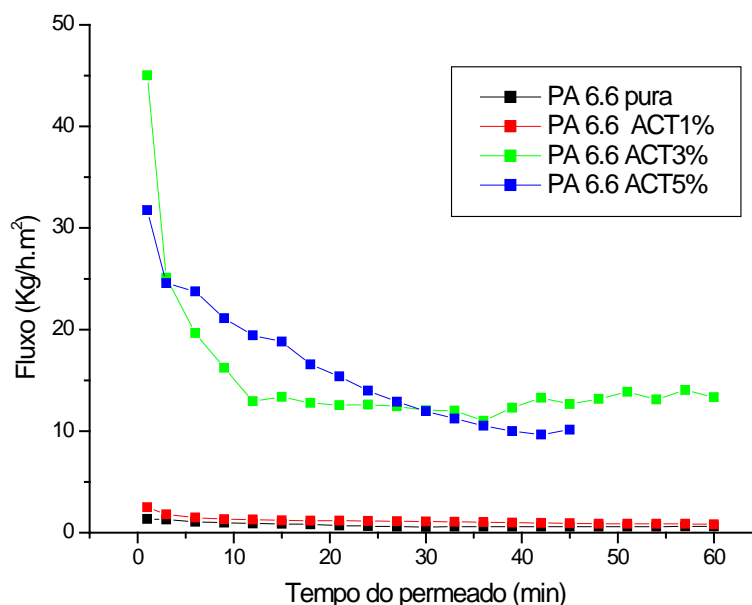


Figura 5: Curvas de fluxo de água na pressão de 2,0 bar para a membrana de PA 66 pura e PA 66 com 1, 3 e 5% de ACT.

Analisando as medidas de fluxo das Figuras 4 e 5, pode-se verificar que as membranas de PA66 pura e as membranas com 1% de AST e ACT apresentaram um baixo fluxo de permeado com água. Enquanto que, as membranas com 3 e 5% de AST e ACT, apresentaram um alto fluxo de permeado com a água, em decorrência de espessuras de peles menos densa.

De maneira geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e em seguida ao longo de 60 min ocorreu uma estabilidade deste, devido a uma compactação ou a um inchamento ocorrido nas membranas. A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca das membranas, decorrente da técnica utilizada na preparação das mesmas (inversão de fases).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os resultados mostram que por meio dos difratogramas das argilas (tratada e não-tratada) foi possível a verificação da modificação na estrutura da argila bentonita pelo processo de organofilização e aumento da distância interplanar basal.

Os difratogramas de DRX da poliamida pura e dos nanocompósitos de PA 66 com 1, 3 e 5% de AST e ACT sugerem uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Além disso, pode-se perceber a presença de dois picos, cujos valores são de aproximadamente 20° e 24° referentes à formação de uma fase cristalina característica das poliamidas, denominada de fase α_1 e α_2 (alfa).

Nos DRX das membranas de poliamida pura e das membranas de nanocompósitos de PA 66 com 1, 3 e 5% de AST e ACT pode-se perceber a presença dos dois picos característicos da fase α (α_1 e α_2) e a ausência dos picos característicos das AST e ACT, indicando a possível esfoliação e/ou esfoliação parcial. Apesar do aparecimento na PA 66 da fase γ_2 (gama), a fase cristalina predominante é a α .

De maneira geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e em seguida ao longo de 60 min ocorreu uma estabilidade deste, devido a uma compactação ou a um inchamento ocorrido nas membranas.

Por meio das medidas de fluxo, foi possível perceber que as membranas com 3 e 5% de AST e ACT apresentaram maiores fluxos de permeado com água, indicando a viabilidade das mesmas para separação e retenção do óleo proveniente de águas residuárias da indústria petrolífera.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRAGA, B.; HESPANHOL I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; VERA, M. V.; PORTO, M. F. A.; NUCCI, M. L. R.; JULIANO, N. M. A.; EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental, 2ª edição, ed. Prentice Hall, São Paulo, 2005.
2. CONAMA, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes de óleos e graxas de origem mineral, proveniente do petróleo. Publicada no DOU nº 92, em 16/05/2011, p. 89, 2011.
3. HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Processo de Separação com Membranas. 1ª ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.
4. KAEMPFER, D, THOMANN, R, MULHAUPT, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocompositos containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles. Polymer. v. 43, p. 2909- 2916, 2002.
5. KOHAN, I. M. Nylon Plastics Hanbook. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.
6. MEDEIROS, K. M. Membranas Microporosas Híbridas de Poliamida Aplicadas no Tratamento de Emulsões Oleosas da Indústria Petrolífera. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.
7. MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers, 363 p., 1997.
8. SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 408 p., 1989.