

IV-153 – PROCESSOS AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS DE ÓLEO EM ÁGUA

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

Uma boa parcela dos efluentes gerados pela indústria é constituída de emulsões de óleo em água. A implementação de membranas que utilizem com grande eficiência os insumos, maximizem o reciclo de água de processo, minimizando o gasto energético e a emissão de efluentes é um caminho utilizado para minimizar os impactos causados ao meio ambiente. Para produção das argilas organofílicas, e torná-las, assim, compatível com o polímero, foi realizado um tratamento específico com o sal Cetremide, através de uma reação de troca iônica em meio aquoso. Após organofilização das argilas, foram preparados os nanocompósitos pelo processo de intercalação por solução. A produção das membranas foi realizada utilizando a técnica de inversão de fase através da precipitação por imersão em banho de um não-solvente ao polímero, conduzindo à formação de barreiras seletivas microporosas planas. As argilas e os nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Enquanto que as membranas foram analisadas pelos ensaios de permeabilidade de sistemas microemulsionados de óleo em água, utilizando a pressão de 1,0 e 2,0 bar. O teste de separação água-óleo foi realizado usando um efluente sintético com 100 e 300 ppm de um óleo comercial para motores automotivos. Os resultados mostram que por meio do espectro na região do infravermelho das AST e ACT ficou evidenciada a presença da molécula do sal Cetremide® na ACT. Os espectros de FTIR da PA 66 permaneceram praticamente inalterados, exceto pelo surgimento dos picos em 800, 1033 e 1095 cm⁻¹ provavelmente referente à camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si das AST e ACT. De maneira geral, verificou-se que a relação J/J₀ tende a ser maior quando se utiliza emulsão de menor concentração, independente da pressão utilizada. A membrana com 5% de argila ACT apresentou um resultado promissor para o tratamento de sistemas microemulsionados de óleo em água.

PALAVRAS-CHAVE: Processos Avançados, Sistemas Microemulsionados, Efluentes Líquidos.

INTRODUÇÃO

Bilhões de metros cúbicos de água de descarte oleosa são gerados diariamente no mundo. As legislações ambientais cada vez mais rigorosas obrigam as indústrias a limparem toda esta água desperdiçada. O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e

estáveis de óleo em água. O óleo livre e as emulsões instáveis podem ser mecanicamente e quimicamente tratados, mas as emulsões de óleo em água estável são as mais difíceis de serem separadas (SILVA, 2003).

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 2006).

Hong et al. (2003) relatam a existência de vários estudos usando os processos de separação por membranas (PSM) para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis, a maioria focando o uso de membranas de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) na rejeição das gotas de óleo. Em qualquer modo de operação, as gotas de óleo são completamente retidas e a fase contínua é permeada.

Os materiais e os métodos empregados nas etapas de preparo das membranas desempenham um papel determinante nas suas propriedades desejáveis (permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e resistência à formação de incrustações) (BAKER, 2004).

As membranas preparadas com poliamidas apresentam não só melhor resistência química como também resistência térmica e mecânica quando comparados com os polímeros tradicionais. Além disso, apresentam boa resistência a compostos clorados (apesar da baixa resistência à compactação mecânica), podendo ser utilizadas com solventes não-aquosos (ANADÃO, 2010).

O objetivo desta pesquisa foi obter um processo avançado por meio de membranas e aplicá-los no tratamento de efluente líquidos na forma de sistemas microemulsionados de óleo em água.

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 das Medidas de Fluxo

Para os ensaios de medidas de fluxo contínuo da água destilada e da emulsão de óleo em água, 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 1,0 e 2,0 bar. 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.

A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca da membrana. A partir dos resultados obtidos foi possível traçar perfis reais das medidas de fluxo das membranas e, posteriormente, escolher os melhores resultados para testar a eficiência destas membranas na separação água-óleo.

Os testes de separação foram realizados usando um efluente sintético com 100 e 300 ppm de um óleo comercial para motores automotivos de Modelo F1 SUPER PLUS (SJ), Ipiranga, tratando-se de um óleo lubrificante multiviscoso, de viscosidade SAE 25W50 e desempenho API SF. Foram preparadas emulsões de óleo em água em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com um velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 30 minutos.

Para medir as concentrações iniciais e as dos permeados foi utilizado o equipamento HORIBA 350. Este equipamento opera segundo a técnica de absorção de energia no espectro infravermelho, na faixa de comprimento de onda entre 3,4 e 3,5 µm. Segundo o princípio do equipamento, a quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração de hidrocarbonetos presentes na amostra. Como a água também absorve a energia na faixa de 3,4 a 3,5 µm faz-se necessária à extração dos hidrocarbonetos presentes na amostra a partir do emprego de um solvente insolúvel em água, que não absorva energia nessa faixa de comprimento de onda. Uma vez concluída a etapa de extração, a concentração de hidrocarbonetos presentes na amostra pode ser calculada, tomando-se por base o valor indicado no visor do equipamento e os fatores de diluição utilizados durante a etapa de extração. O solvente usado foi à base de cloro-fluor-carbono (CFC), S-316, por ser menos volátil.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das Argilas

A Figura 1 apresenta o espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das AST e ACT.

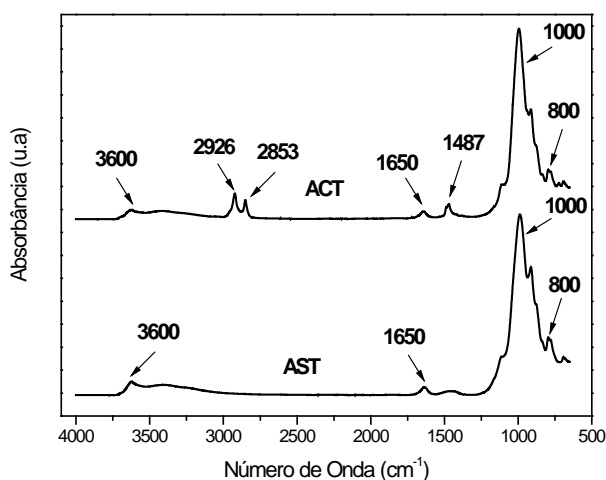


Figura 1: Espectros de FTIR das AST e ACT.

Na Figura 1, observa-se a presença da hidroxila em 3.600 cm⁻¹. Em 1.650 cm⁻¹, banda característica da água adsorvida; em 1000 cm⁻¹, banda característica de ligações Si-O-Si e em 800 cm⁻¹, banda característica da

camada octaédrica para as AST e ACT. Podem ser observadas novas bandas características do sal utilizado quando se comparam as AST e ACT. Para a ACT, pode-se observar uma nova banda característica do sal na faixa de aproximadamente 2926 cm^{-1} que corresponde à vibração do estiramento assimétrico do grupo $(-\text{CH}_2-)$; em 2853 cm^{-1} , correspondente à vibração do estiramento simétrico do grupo $(-\text{CH}_2-)$ e, em 1487 cm^{-1} indica a vibração de flexão do grupo $(-\text{CH}_3)$. Por meio dessa análise fica evidenciada a presença do sal na argila modificada.

Caracterização dos Nanocompósitos

Os resultados da análise de FTIR da PA66 pura e seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% de AST e ACT podem ser vistos na Figura 2.

Na Figura 2 (a) e (b), podem ser observadas as bandas típicas características da poliamida66 observada no infravermelho que são as seguintes: cerca de 3295 cm^{-1} , estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1640 cm^{-1} , estiramento da ligação C=O e por volta de 1539 cm^{-1} , estiramento do grupo C-N e deformação N-H que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em 2935 , 2850 e 1460 cm^{-1} . A fase α das poliamidas apresenta picos nas regiões de 929 cm^{-1} , 959 cm^{-1} (CONH da fase cristalina α) e 1201 cm^{-1} (MEDEIROS, 2014). O resultado da análise de FTIR da PA66 pura pode ser vista de forma detalhada na Tabela 1 (SILVERSTEIN, 2005).

Ainda na Figura 2 (a) e (b), nota-se que o perfil geral dos espectros de infravermelho da PA66 permaneceram praticamente inalterados, exceto pelo surgimento dos picos com comprimentos de ondas em 800 , 1033 e 1095 cm^{-1} . Estes picos provavelmente podem estar relacionados com a camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si das AST e ACT, pois as contribuições da PA66 nesta região é pequenas. Além disso, pode-se notar um aumento discreto na intensidade destes picos, que provavelmente pode estar relacionado com o aumento nos teores de AST e ACT, utilizadas para a preparação dos nanocompósitos.

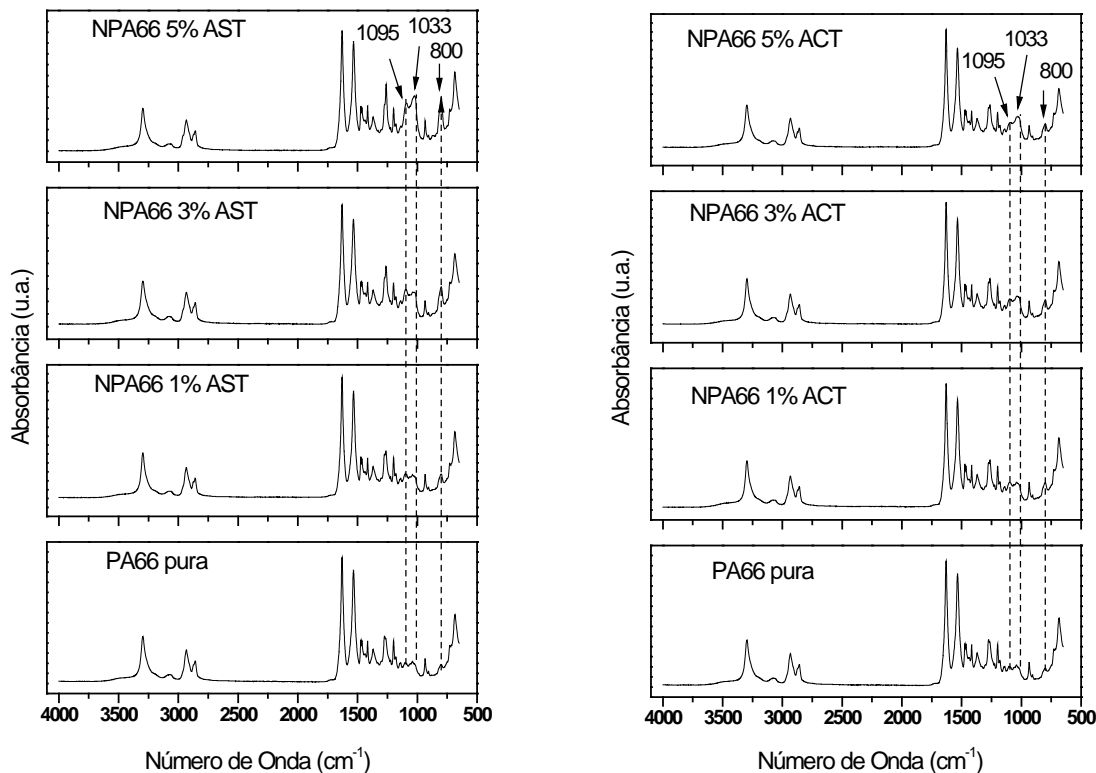


Figura 2: Espectros de FTIR da PA66 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% de: (a) AST e (b) ACT.

Tabela 1: Descrição das bandas encontradas nas PA66 pura.

Posição (cm ⁻¹)	Origem das bandas
3300	Estiramento axial assimétrico N-H livre (Amida I)
3060	Estiramento axial simétrico N-H (harmônico da amida II)
2940	Estiramento assimétrico C-H no CH ₂ da poliamida
2860	Estiramento simétrico C-H em CH ₂ da poliamida
1640	Estiramento do grupo C=O ou C-N (amida I)
1545	Estiramento C-N e deformação N-H (amida II)
1460	Deformação assimétrica C-H em CH ₃
1420	Deformação C-H
1361	Estiramento grupo COOH e esqueleto carbônico (amida III)
1256	Deformação do grupo N-H
1200	Deformação do grupo N-H ou esqueleto carbônico (amida III)
1170	Vibração do grupo C-N
959	Vibração do grupo CONH da fase cristalina α
951	Vibração dos grupos CH ₂
929	Estiramento C-C=O em amida ou CONH da fase cristalina α
834	Vibração dos grupos CH ₂
690	Estiramento C-N e deformação N-H (amida IV)

Caracterização das Membranas

As medidas de fluxo das emulsões de óleo em água foram realizadas com concentrações de 100 e 300 ppm, para as membranas de PA66 com 5% de argila ACT, pois esta apresentou maior fluxo de permeado com água destilada na pressão de 1,0 e 2,0 bar.

As Figuras 4 (a) e (b) apresentam a influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) das membranas selecionadas.

Observou-se que as membranas com 5% de ACT apresentaram as maiores relações J/J_0 na pressão de 2,0 bar. De maneira geral, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração (100 ppm). O aumento da concentração de óleo tende a provocar a obstrução dos poros das membranas, com uma provável concentração de polarização próxima à superfície da membrana, conduzindo a uma colmatção (*fouling*) e dificultando, desta forma, a passagem de óleo na maior concentração (300 ppm) (MEDEIROS, 2014).

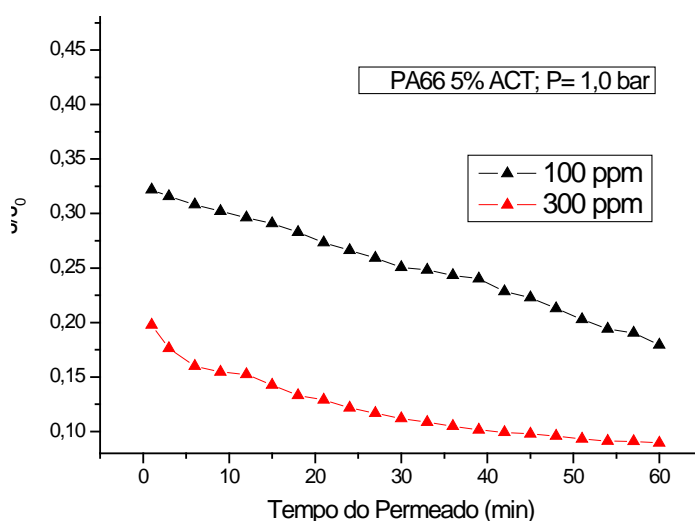


Figura 4: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA 66 com 5% de ACT, nas concentrações (100 e 300 ppm) e pressão de 1,0 bar.

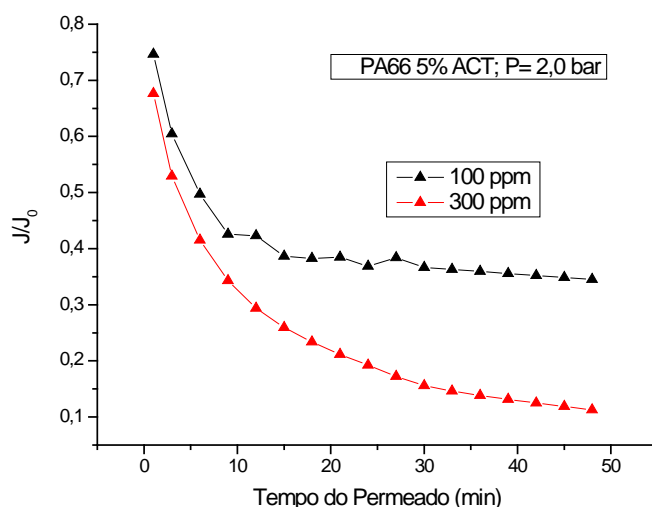


Figura 5: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA 66 com 5% de ACT, nas concentrações (100 e 300 ppm) e pressão de 2,0 bar.

A Tabela 1 a seguir apresenta os valores de concentração de óleo no permeado (C_p) e o Rendimento (coeficiente de rejeição) usando emulsão sintética com concentrações (C_0) de 100 e 300 ppm para a membrana de PA66 com 5% de ACT para a pressão de 1,0 e 2,0 bar.

Tabela 1: Valores C_p , rendimento (%) usando emulsão sintética com concentrações (C_0) de 100 e 300 ppm, na pressão de 1,0 e 2,0 bar, para a membrana de PA66 com 5% de ACT.

Membrana	C_0 (ppm)	C_p (ppm)	Rendimento (%)
PA66/5% ACT (P = 1,0 bar)	100	54	46,0
	300	48	84,0
PA66/5% ACT (P = 2,0 bar)	100	37	63,0
	300	30	90,0

Os dados obtidos para todas as membranas na Tabela 1, indicam que os maiores valores de rendimento foi para a concentração de óleo na alimentação de 300 ppm, independente da pressão utilizada. Este fato pode estar relacionado à redução do fluxo de permeado, da adsorção, da formação de incrustação, da formação de precipitados sobre a membrana (*scaling*), do bloqueio dos poros com preenchimento do espaço entre os poros, formando uma camada de torta, e uma redução das forças eletrostáticas de repulsão dos colóides, pela adsorção de tal material na superfície das membranas (MEDEIROS, 2014).

Portanto, a concentração de óleo na alimentação de 300 ppm, indica uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que ela apresentou um resultado promissor para tratamento de sistemas microemulsionados de óleo em água.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os resultados mostram que por meio do espectro na região do infravermelho das AST e ACT ficou evidenciada a presença da molécula do sal Cetremide® na ACT.

Os espectros de FTIR da PA 66 permaneceram praticamente inalterados, exceto pelo surgimento dos picos em 800, 1033 e 1095 cm^{-1} provavelmente referente à camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si das AST e ACT.

Verificou-se que o maior valor de rendimento da membrana foi para a concentração de óleo na alimentação de

300 ppm, indicando uma redução significativa da concentração de óleo no permeado.

A membrana com 5% de argila ACT apresentou um resultado promissor para o tratamento de sistemas microemulsionados de óleo em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANADÃO, P. Ciência e Tecnologia de Membranas. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
2. BAKER, R. W., Membrane Technology and Applications, Second Edition, ISBN: n° 470-85445-6 (Eletrônico), John Wiley & Sons Inc, 2004.
3. HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Processo de Separação com Membranas. 1^a ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.
4. HONG, A., FANE, A. G., BURFORD, R. Factors Affecting Membrane Coalescence of Stable Oil-in-Water Emulsions. Journal of Membrane Science, v.222, p.19-39, 2003.
5. 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.
6. SILVA, A. A. Estudo de Membranas Cerâmicas na Separação Água/Óleo. Monografia da ANP/PRH-25 do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2003.
7. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; Spectrometric Identification of Organics Compunds, USA, Jonh Wiley & Sons, 7Th ed, 2005.