



PRPG | Pré-Reitoria de Pós-Graduação  
PIBIC/CNPq/UFPG-2009

## **MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE MEMBRANA DE PEUAPM PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS**

**Anna Raffaella Matos Costa<sup>1</sup>, Tânia Lúcia Leal<sup>2</sup>, Laura Hecker de Carvalho<sup>3</sup>**

### **RESUMO**

O uso de argilas bentonitas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem recebido atenção a nível mundial devido às características apresentadas por estes sistemas. Neste trabalho, as superfícies internas de membranas poliméricas de polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) foram modificadas por impregnação com solução obtida a partir de nanocompósitos de PEAD/Argila natural e organofílica com o objetivo de reduzir o tamanho de poros da membrana de PEUAPM. A membrana modificada foi caracterizada por MEV, porosimetria de mercúrio e seu desempenho (fluxo de permeado através da membrana e seletividade) foram medidos utilizando-se água destilada e uma dispersão de óleo em água. Os dados indicam que a deposição de filme de PEAD/argila organofílica provoca redução significativa no fluxo do permeado e a um aumento na sua seletividade já que as membranas superficialmente modificadas foram capazes de reduzir a quantidade de óleo na água para valores inferiores a 20ppm, o que significa que esta água pode ser usada para reinjeção em poços de óleo ou descartada no meio ambiente.

**Palavras-chave:** argilas organofílicas, membranas de PEUAM, modificação superficial

### **SURFACE MODIFICATION OF UHMWPE MEMBRANES TO TREAT OILY EFFLUENTS**

#### **ABSTRACT**

The use of bentonite clays in polymer nanocomposites has received worldwide attention due to the characteristics presented by these systems. In this work, the internal surfaces of ultra-high molecular weight (UHMWPE) membranes were modified by impregnation with a solution obtained from HDPE/clay (natural and organophilic) nanocomposites aiming to reduce UHMWPE membrane pore sizes. The modified membranes were characterized by SEM, mercury porosimetry and performance (permeate flow through the membrane and selectivity) which were measured using distilled water and an oil/water dispersion. Our data indicates that HDPE/organoclay film deposition led to significant reduction in permeate flux and that the membranes were capable to reduce the amount of oil in the water to values lower than 20ppm which means that this water can be used for oil well re-injection or even to be discarded in the environment.

**Keywords:** organoclays, UHMWPE membranes, surface modification

#### **INTRODUÇÃO**

A exploração e o refino de petróleo são uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, e seus derivados são empregados em vários destinos (MAIA, 2006). A produção de petróleo gera uma quantidade considerável de emulsões aquosas contendo grande quantidade de óleo. A separação e

<sup>1</sup> Aluna de Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: raffaella\_matos@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Doutora em Engenharia de Processos, Pesquisadora PROSET, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [tania.leal@cnpq.br](mailto:tania.leal@cnpq.br)

<sup>3</sup> Química, Prof<sup>a</sup>. Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: laura@dema.ufcg.edu.br

recuperação do óleo a partir destas emulsões são extremamente difíceis quando realizadas por métodos convencionais, resultando em degradação ambiental por contaminação e perdas econômicas primárias (óleo desperdiçado) e secundárias (recuperação ambiental) significativas.

Parte do óleo presente na água de descarte apresenta-se como emulsão estável devido à presença de emulsificantes contidos na água e isto torna difícil a separação óleo/água (OLIVEIRA, 2005). A presença de óleo em solução aquosa pode ser classificada sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior à 150µm enquanto o óleo disperso, normalmente apresenta gotas com diâmetros 50 e 150 µm. Tanto o óleo livre quanto o disperso podem ser removido por processos gravitacionais (SCHULZ, 2005). Contudo, a eficiência de separação neste caso, dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas é inferior a 50 µm, o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais (SOUTO, 2002). Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados tais como, a centrifugação ou a flotação. Entretanto esses processos são de baixa capacidade, dificultando seu emprego no tratamento de efluentes de grande porte (KITAO et al., 1991).

A busca de mecanismos que permitam a eliminação ou redução de teores de óleo é constante e várias tecnologias foram desenvolvidas para separação de água/óleo. Uma técnica promissora, econômica e eficaz, que fornece novas opções ao engenheiro e que apresenta uma série de vantagens em relação aos processos clássicos na separação óleo/água de emulsões estáveis, é a que utiliza membranas de separação (PSM) (PETRUS, 1997). Com o desenvolvimento e aplicação de sistemas de membranas, sozinhos ou em conjunto com outros processos, pode-se assegurar a passagem seletiva de moléculas específicas, mesmo em situações onde os efluentes sejam fortemente contaminados. As membranas representam barreiras absolutas para passagem de microorganismos e partículas (LONSDALE, 1982).

A busca de novos materiais e técnicas para produção de membranas é fonte de interesse de vários grupos de pesquisas acadêmicas e industriais, e são crescentes os estudos que têm sido realizados sobre o uso de membranas de natureza diversa para as mais variadas aplicações (LEAL et al. 2008)

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) é um polímero da classe das poliolefinas e tem sido utilizado com sucesso em vários tipos de aplicações em função de sua combinação única de propriedades físicas e mecânicas, atribuídas principalmente ao seu alto peso molecular. Este é considerado um material inovador e bastante promissor, pelas seguintes características: resistente à compressão, abrasão, extremamente resistente a uma ampla gama de produtos químicos, e se destaca por uma ótima relação custo (MANTUANO, 1994).

Membranas de PEUAPM podem ser obtidas pela técnica de sinterização, que é utilizada para a síntese de membranas micro-porosas.

A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão nas ciências dos materiais. Um avanço significativo nesta área tem ocorrido com a síntese de nanocompósitos.

Uma vez obtidas as membranas por sinterização, as mesmas podem ter sua superfície modificada e uma nova membrana é obtida. Sob esta ótica, os nanocompósitos (argila + polímero) representam um grande passo na otimização dos materiais, uma vez que estendem as potencialidades dos seus componentes individuais, combinando-os de forma a obter produtos mais eficientes e/ou adequados a várias aplicações (SOUZA, 1999).

Para obter argilas compatíveis com matrizes poliméricas apolares, as mesmas devem ser modificadas através de reações de organofilização. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário (SOUZA, 1999).

Dessa maneira é importante verificar a viabilidade da deposição de um filme obtido a partir de outros materiais tais como, polietileno de baixa densidade e polietileno de alta densidade, individualmente ou combinados com argilas modificadas (organofílicas) e não modificadas, sobre membranas de PEUAPM. O objetivo principal é controlar e/ou modificar características superficiais da membrana, tais como tamanho de poros e permeabilidade, tornando-as mais eficientes e/ou adequadas ao tratamento de efluentes. No caso em questão, a proposta é o tratamento de emulsões aquosas contaminadas por pequenas quantidades (< 200 ppm) de óleo, que são difíceis de serem purificadas por métodos convencionais.

## MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

### Material

O polietileno de ultra-alta massa molar – PEUAPM (código 3041) fornecido pela Braskem S. A., em forma de pó, possui massa molar de  $3 \times 10^8$  g/mol, tamanho médio de partículas entre 150-100µm, densidade

aparente maior do que  $0,4 \text{ g/cm}^3$  e viscosidade intrínseca  $14,8 \text{ dl/g}$ . O pó foi classificado por tamanho através de peneiramento e a fração utilizada foi a passante em peneira de malha 200 (abertura de  $74 \mu\text{m}$ ). O PEAD, catalogado como JV 060U, utilizado para modificar a superfície interna da membrana, também fornecido pela Braskem S.A., apresenta índice de fluidez de  $7\text{g}/10\text{min}$  (ASTM D-1238) e uma temperatura de fusão de  $131^\circ\text{C}$ . As cargas minerais empregadas para a obtenção de nanocompósito foram bentonitas sódicas comerciais Argel 35 e Brasgel PA, fornecidas pela BUN União Nordeste. O sal orgânico usado para preparar as bentonitas organofílicas foi o brometo de cetil trimetil amônio (de nome comercial Cetremide) de peso molecular  $364,65$ , fornecido pela Vetec.

## **Métodos**

### **Preparação de argila organofílica**

Para obter argilas organicamente modificadas preparou-se uma dispersão (1%) de argila em água destilada aquecida ( $80^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ). Em seguida, o sal cetremide (140% sobre o CTC da argila) foi adicionado com agitação mecânica contínua (3000rpm), mantida por 30 minutos. Passado este tempo, o recipiente foi fechado e o sistema deixado repousar à temperatura ambiente (24h). Em seguida a amostra obtida foi lavada com 2000ml de água destilada (para retirar o excesso de sal) e filtrado à vácuo. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa ( $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}/24\text{h}$ ), desaglomerados e peneirados em malha de 200 mesh. As argilas natural e organofílica foram caracterizadas por DRX, FTIR. As análises de difração de raios X foram conduzidas na temperatura ambiente em equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40 kV e 30 mA operando em comprimento de onda  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ . As amostras foram examinadas em diferentes intervalos de  $2\theta$ , variando a uma taxa de  $1^\circ/\text{min}$ . As análises de FTIR das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ . Essas análises foram feitas nos laboratórios do IQ/UFRN.

### **Preparação dos nanocompósitos**

Para preparação dos nanocompósitos, os materiais PEAD e argilas natural e organofílicas foram previamente secos a  $80^\circ\text{C}$  em estufa à vácuo por 24 h. Em seguida os materiais PEAD/argila foram processados em misturador interno (Reomix 600) acoplado a um Reômetro de Torque Haake-Büchler System 90, operando com rotores do tipo roller, a  $200^\circ\text{C}$  e 60 rpm por 12 min. Inicialmente foi adicionado o PEAD e após decorridos 2 minutos a argila foi adicionada. A concentração da argila nas misturas foi 1 e 5% de peso. As amostras assim obtidas foram caracterizadas por DRX.

### **Preparação de membranas de PEUAPM**

As membranas foram preparadas em um molde tubular metálico e sinterizadas a  $180^\circ\text{C}$  por 90 minutos. As dimensões das membranas foram de: 9,88mm de diâmetro externo, 6,70 mm de diâmetro interno, ou seja, com espessura de parede de 1,59mm, e altura em torno de 97 mm. Após a sinterização as membranas foram modificadas. As membranas foram caracterizadas através de análise por MEV (equipamento Shimadzu Superscan SSX-550) e porosimetria de mercúrio (porosímetro Auto Pore 9400 da marca Micromeritics), ensaios de medida de fluxo e seletividade.

### **Modificação das Membranas**

Visando reduzir o tamanho de poros das membranas de PEUAPM, uma modificação da sua superfície interna foi realizada por impregnação com nanocompósito PEAD/argila natural e organofílica. Para tanto, uma solução de PEAD em tolueno ( $1,0 \text{ g/L}$ ) foi preparada a quente ( $106^\circ\text{C}$ ). Após a dissolução do PEAD, as argilas Argel e brasgel organofílica e a natural (com concentração de 1 e 5% sobre o peso do PEAD) foi adicionada à solução e a dispersão mantida sob agitação por 5 minutos antes de ser deixada resfriar à temperatura ambiente. Com uma extremidade da membrana fechada, a solução (previamente agitada) foi vertida no interior da membrana, onde permaneceu por 10 segundos. Decorrido este tempo, a extremidade fechada foi liberada, a solução deixada escoar e a membrana deixada secar na temperatura ambiente até a remoção total de tolueno. O efeito da impregnação foi observado através de MEV, porosimetria de mercúrio e o desempenho avaliado através de medidas de fluxo de permeado (água destilada) e desempenho na separação de uma dispersão água/óleo.

### **Determinação da concentração de óleo**

A concentração de óleo foi determinada no analisador de óleo Horiba OCMA - 350. Este equipamento opera segundo técnica de absorção de energia no espectro infravermelho, na faixa de comprimento de onda entre  $3,4 \text{ e } 3,5 \mu\text{m}$ . O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Eletroquímica do Departamento de

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das argilas bentonitas

As amostras das argilas bentonitas Argel e Brasgel natural e modificada com o sal quaternário de amônio foram analisadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX). As Figuras 1 a 4 ilustram estes resultados .

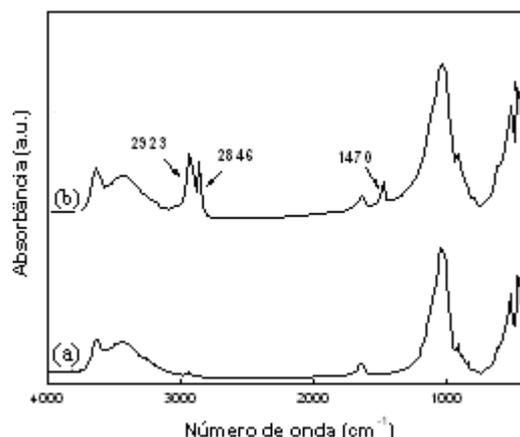


Figura 1 - Espectros de FTIR da argila Argel (a) argila natural, (b) argila natural organofilizada

Os resultados de FTIR das bentonitas Argel: (a) natural, (b) argel organofilizada estão ilustrados na Figura 1. Como esperado, bandas atribuídas à montmorilonita (principal argilomineral presente nas bentonitas) são observadas para todas as amostras na região entre  $1004 - 1045\text{cm}^{-1}$  (características das ligações Si-O) e em torno de  $916$  e  $514\text{cm}^{-1}$ , correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. Observa-se ainda uma banda em torno de  $3622\text{cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de estiramento estrutural do grupo OH (hidroxílico) e característico da argila montmorilonita. A absorção nessa faixa é típica das esmectitas com alto teor de Al no octaedro. Comparando os espectros das bentonitas natural com a organofilizada observa-se para a amostra organofilizada o surgimento de duas bandas em torno de  $2923$  e  $2846\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao cátion orgânico do sal quaternário de amônio intercalado entre as camadas da argila e uma outra em torno de  $1470\text{cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de flexão dos grupos  $\text{CH}_3$ .

Os resultados de FTIR das bentonitas Brasgel: (a) natural, (b) brasgel natural organofilizada estão ilustrados na Figura 2.

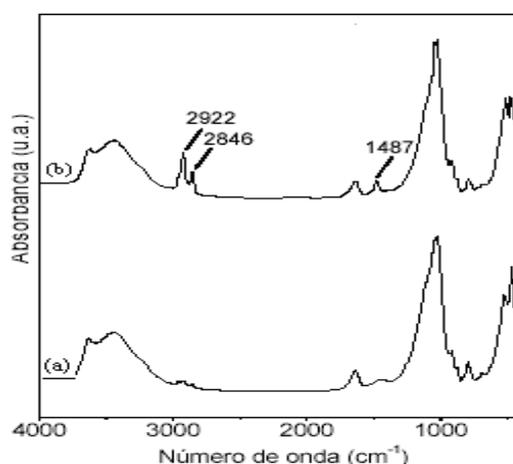


Figura 2 - Espectros de FTIR da argila Brasgel (a) argila natural, (b) argila organofilizada.

Comparando os espectros da bentonita natural Brasgel com o da bentonita organofilizada com o sal quaternário de amônio – Cetremide - observa-se o surgimento de novas bandas características do sal: em  $2922\text{cm}^{-1}$  (para a organofilizada) correspondente às vibrações de estiramento assimétrico do grupo  $\text{CH}_2$ ; em  $2846\text{cm}^{-1}$  (para a organofilizada) e em  $1487\text{cm}^{-1}$  (para ambas as bentonitas modificadas) correspondente

às vibrações de flexão dos grupos  $\text{CH}_3$ . Esta análise também indica que houve a incorporação das cadeias do sal nas bentonitas modificadas. De um modo geral, observa-se que ambas as amostras Argel e Brasgel organofilizadas apresentaram o mesmo comportamento, indicativo de que houve a incorporação das cadeias do sal nas bentonitas organofilizadas

### Difração de raio X

Os resultados de difração de raio x das bentonitas Argel (AN) e Brasgel estão ilustrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Os resultados de difração de raio x das bentonitas Argel: (a) natural, (b) argel organofilizada estão ilustrados na Figura 3.

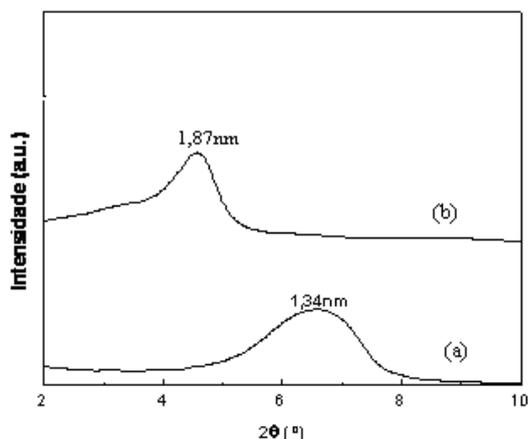


Figura 3 -Análise de DRX da bentonita Argel: (a) natural, (b) organofilizada.

Os difratogramas de raios-X das bentonitas mostram que o processo de organofilização promoveu um aumento da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) em relação à argila natural, passando de  $1,34\text{nm}$  para aproximadamente  $1,87\text{nm}$  na argila organofilica. Este aumento na distância interplanar das argilas organofilizadas é indicativo da incorporação do sal quartenário de amônio (cetremide) nas galerias das argilas.

A Figura 4 ilustra os resultados de difração de raio-X das bentonitas Brasgel natural e Brasgel organofilizada.

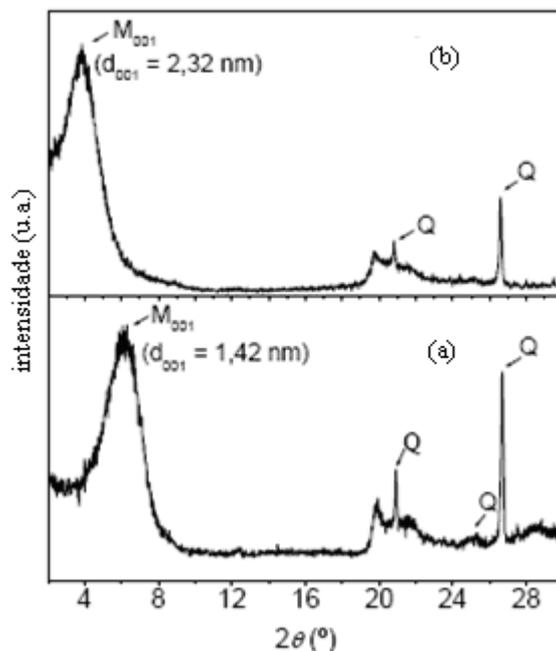


Figura 4 - Difração de raio-X das bentonitas Brasgel: (a) natural e (b) brasgel organofilizada.

Os difratogramas das bentonitas Brasgel mostram a presença de quartzo (Q) e que o processo de organofilização promoveu um maior espaçamento entre as lamelas da argila, passando de  $1,42\text{nm}$  (Brasgel natural) para  $2,32\text{nm}$  (Brasgel organofilica), correspondendo a um aumento de 63%. Isto confirma a intercalação das moléculas do sal entre as lamelas das bentonitas. Os dados de DRX (Figura 4) ilustra

ainda que o quartzo permaneceu na bentonita após a organofilização, indicando que o único efeito do sal na estrutura das amostras foi a intercalação nos planos (001) da montmorilonita.

### Caracterização dos nanocompósitos

A Figura 5 apresenta os difratogramas dos nanocompositos com 5% em peso de argila.

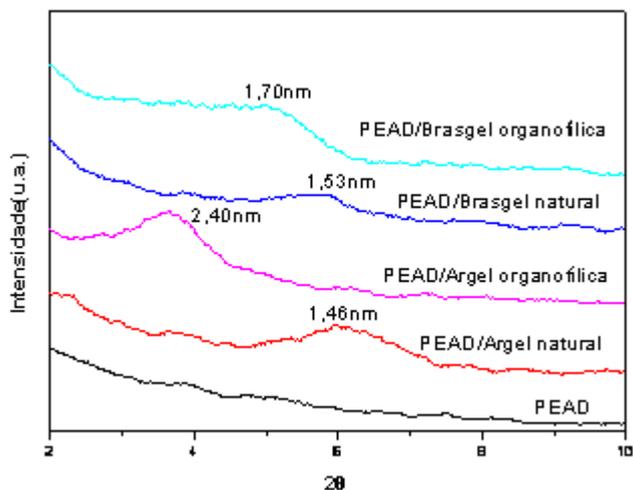


Figura 5 -Difratogramas dos sistemas PEAD/Brasgel natural e organofílica e PEAD/Argel natural e organofílica

Observa-se para os sistemas PEAD/Argel natural e PEAD/Argel organofílica a presença de um pico largo em distancias basais ( $d_{001}$ ) de 1,46nm e 2,40nm, respectivamente, que são superiores aos valores obtidos para argila argel natural sem tratamento ( $d_{001}=1,34$  nm) e da natural organofílica ( $d_{001}=1,87$ nm). Este incremento na distância entre os planos da argila nos compósitos são tidos como evidência que houve a intercalação das moléculas do PEAD entre as camadas da argila. Resultados similares foram obtidos para o sistema PEAD/Brasgel natural, onde a posição do pico correspondente à distancia basal ( $d_{001}=1,53$ nm) da argila no sistema híbrido, foi um pouco superior ao da argila brasgel natural ( $d_{001}=1,42$ nm), indicando ter havido uma intercalação de cadeias de PEAD entre as camadas da argila. No entanto, houve para o sistema PEAD/Brasgel organofílica houve redução na distancia planar da argila que passou de ( $d_{001}=2,32$ nm na argila Brasgel organofílica para  $d_{001}=1,70$ nm no sistema híbrido PEAD/brasgel organofílica. Esta redução pode ser atribuída à decomposição do sal orgânico ocorrida durante o processamento causada pela presença de quantidades importantes íons metálicos como o ferro (comum na argila brasgel conforme verificada no ensaio de micrografia eletrônica de varredura) que pode catalisar a decomposição do polímero.

### Caracterização das membranas de PEUAPM e da modificação da superfície interna da membrana

As micrografias da superfície interna das membranas de PEUAPM sem impregnação, com impregnação de solução de PEAD e PEAD/Argel organofílica, respectivamente, estão ilustradas na Figura 6. As micrografias abaixo têm aumento de 200x.

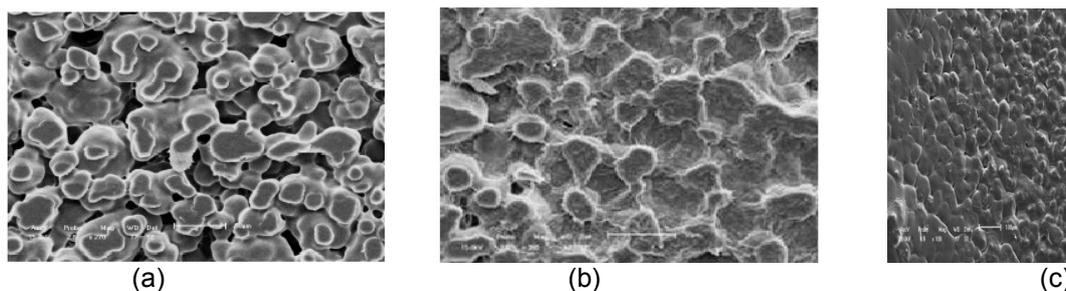


Figura 6- Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas de PEUAPM: (a) sem deposição, (b) com deposição de filme de PEAD, (c) com deposição de filme de PEAD/argel organofílica.

Observa-se que a impregnação do filme de PEAD e de nanocompósitos na superfície interna da membrana levou à redução do tamanho dos poros. Os dados evidenciam que a superfície da membrana modificada pela deposição do nanocompósito apresenta melhor uniformidade e menor tamanho de poros

quando comparado com a membrana de PEUAPM sem deposição e com deposição de PEAD. A análise de porosimetria de mercúrio comprova esta afirmação e está ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1- Resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio.

Amostras	Diâmetro médio de poros (µm)	Porosidade (%)
Membrana PEUAPM	14,00	41,54
Membrana c/ deposição de PEAD	13,46	40,28
Membrana c/ deposição de PEAD/Argel natural 5%	10,93	37,67
Membrana c/ deposição de PEAD/Argel organofílica 5%	9,72	38,68

A Tabela 1 indica que a modificação da superfície interna da membrana de PEUAPM promoveu redução no diâmetro de poros e que, menores tamanhos médios de poros foram obtidos para a membrana modificada por impregnação de filme de nanocompósito PEAD/Argel organofílica. Este comportamento pode ser atribuído a uma boa interação do filme com a membrana, promovendo recobrimento de poros, tornando-os mais uniformes e reduzindo o tamanho médio dos poros da membrana.

A Figura 7 ilustra os resultados do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas modificadas com nanocompósitos PEAD/Argel, bem como o gráfico referente a análise de EDS (Espectroscopia por Energia dispersiva) feita da partícula, indicando elementos característicos do nanocompósito impregnado.

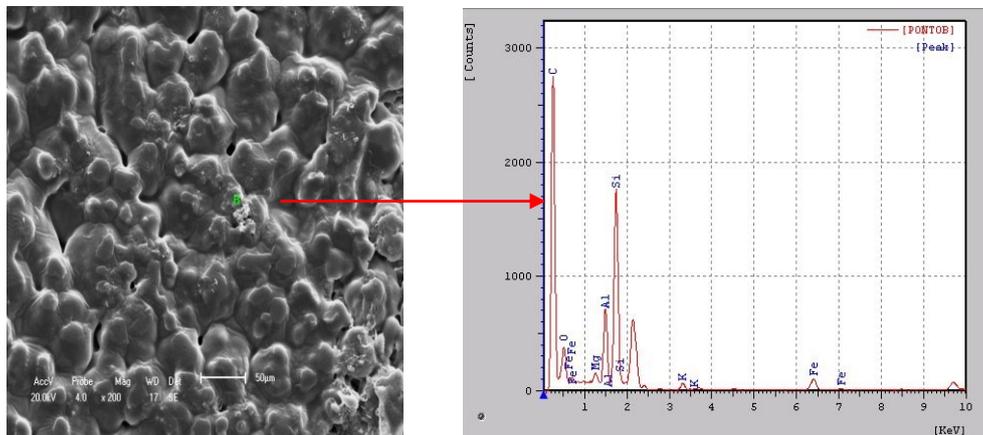


Figura 7-Fotomicrografia de MEV da membrana PEAD/Argel (tamanho 200x), usando a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

A Figura 8, apresenta uma fotomicrografia da superfície da membrana modificada com PEAD/Brasgel, bem como o gráfico referente à análise de EDS feita na partícula.

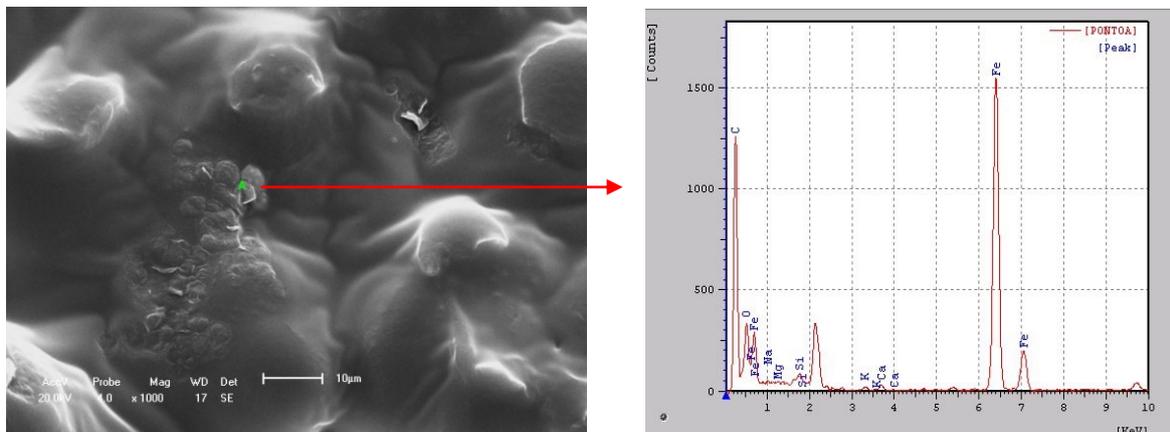


Figura 8- Fotomicrografia de MEV da membrana PEAD/Brasgel (tamanho 1000x), usando a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

O gráfico referente à análise de EDS feita na partícula, ilustrado na Figura 8, indica a presença de elementos característicos como Fe, Si, Mg, Ca, próprios da argila utilizada e que o teor de ferro na argila Brasgel é significativamente maior do que o presente na argila Argel.

## Medidas de fluxo

A Figura 9 apresenta as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada para a membrana não modificada de PEUAPM e das membranas modificadas com PEAD/Argel natural e organofílica.

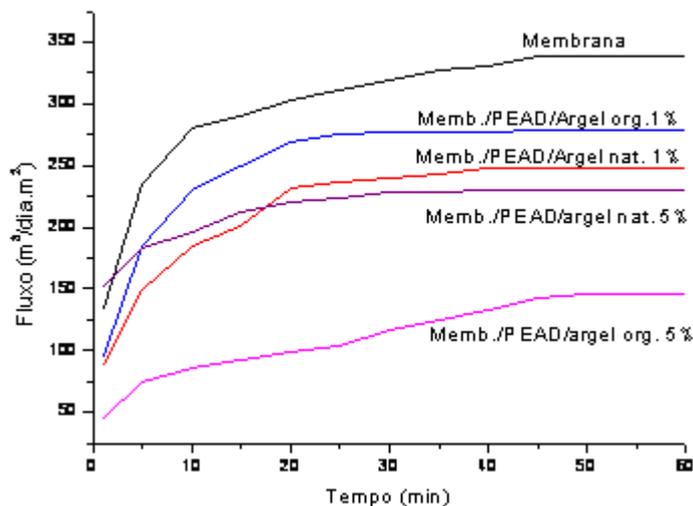


Figura 9– Efeito da modificação da superfície interna das membranas no fluxo do permeado.

Pode-se observar de maneira geral que, as curvas se comportam de maneira semelhante, com uma tendência a ficar constante em valores de fluxo após 30 minutos. Observa-se que a impregnação da superfície interna da membrana promoveu redução de fluxo no permeado e que menores fluxos foram alcançados através das membranas modificadas com o filme de nanocompósito PEAD/Argel e PEAD/Argel organofílica com teores de 5% (230,89 e 145,37m³/m².dia, respectivamente) se comparados ao fluxo exibido pela membrana não impregnada que foi de 338,43 m³/m².dia. Estes dados são coerentes com os obtidos para o tamanho médio de poros das membranas.

A Figura 10 apresenta as curvas da medida de fluxo da emulsão preparada (óleo/água) para as membranas de PEAD/Argel natural e organofílica.

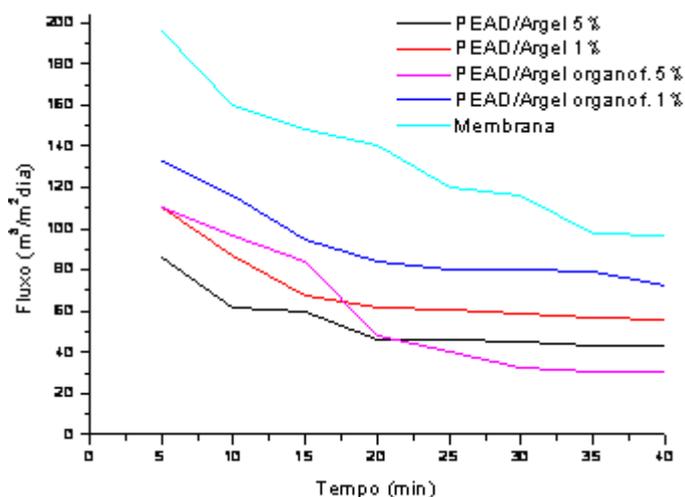


Figura 10– Variação no fluxo do permeado da emulsão (óleo/água) através das membranas sem e com impregnação de nanocompósitos.

Observa-se um decréscimo contínuo de fluxo com o tempo de operação para todas as membranas analisadas. A tendência decrescente do fluxo do permeado através das membranas com recobrimento está associada à redução do tamanho de poros superficial das membranas associados ao fenômeno da polarização da concentração. Este fenômeno é decorrente do entupimento dos poros por depósitos de óleo no interior dos poros ou na superfície das membranas.

## Avaliação da Seletividade

Foram realizados ensaios de seletividade para avaliar o desempenho das membranas sem deposição e com deposição de filmes PEAD/argila. Os resultados estão ilustrados na Tabela 2. A concentração inicial da emulsão foi de 180mg/l.

Tabela 2 – Concentração de óleo após filtração através de membranas.

Amostras	Concentração de óleo (mg/l)
Membrana de PEUAPM	44,90
Membrana c/ deposição de PEAD/Argel 1%	23,7
Membrana c/ deposição de PEAD/Argel 5%	13,5
Membrana c/ deposição de PEAD/Argel organofílica 1%	8,70
Membrana c/ deposição de PEAD/Argel organofílica 5%	2,30

Os resultados demonstram que todas as membranas avaliadas mostraram-se eficientes quanto à separação óleo/água e que essa eficiência foi mais expressiva para as membranas modificadas com PEAD/Argel organofílica 5%. Constatou-se que a deposição de uma camada de filme de nanocompósito de PEAD/Argel natural e organofílica na superfície interna da membrana levam, respectivamente, à redução da porosidade e do tamanho dos poros da membrana, o que remete a uma elevada seletividade das membranas, principalmente daquelas recobertas com filmes de PEAD/Argel organofílica quando comparada com PEAD/Argel natural (concentração de óleo baixou de 23,7mg/l quando utilizada a argila natural para 2,30mg/l quando utilizada argila organofílica). No caso da membrana cuja superfície interna não foi modificada com filme de PEAD, a boa seletividade observada é justificada pelo fenômeno de polarização de concentração que é favorecido pela alta concentração da fase dispersa próxima à superfície da membrana, aumentando a possibilidade de coalescência, acúmulo e obstrução superficial dos poros. Em outras palavras, a eficiência de filtração dessas membranas foi controlada pela camada de óleo formada em sua superfície. Segundo MUELLER (1997) a resistência principal da membrana é ocasionada pela contaminação na superfície e nos poros da membrana e não pela membrana em si.

Os resultados de seletividade indicaram que a membrana de PEUAPM modificadas superficialmente com PEAD/Argel organofílica (teor de 5%) são suficientemente seletivas para o descarte de águas contaminadas por óleo, pois a concentração de óleo no permeado se encontra abaixo do valor máximo permitido pelo CONAMA (357/07/<20mg/l),

## CONCLUSÕES

Os resultados indicam que a organofilização da argila e preparação do nanocompósito foram bem sucedidos. A impregnação da superfície interna das membranas com filme de PEAD ou com filme PEAD/argila organofílica promoveu redução no tamanho médio de poros e porosidade das membranas em comparação com o tamanho de poros da membrana não modificada. O fato da porosidade da membrana impregnada com o filme de nanocompósito ter sido ligeiramente maior do que a apresentada pela membrana impregnada com o filme de PEAD provavelmente pode estar associado à formação de pequenos poros na interface polímero/argila. Ensaios de medida de fluxo de água destilada indicaram que a impregnação da superfície interna das membranas levou à redução de fluxo do permeado que foi mais acentuado para as membranas modificadas com nanocompósito, indicativo destas apresentarem o menor tamanho médio de poros, quanto ao ensaio de seletividade a concentração de óleo no permeado se encontra abaixo do valor máximo permitido pelo CONAMA 357/05 (<20 mg/L). Estes resultados indicam o potencial de aplicação destas membranas modificadas para tratamento dos efluentes de refinaria e para o descarte destes no meio ambiente.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/CTpetro pela bolsa PROSET concedida a Leal, CNPq/PIBIC pela concessão de bolsa a Matos, e à Bentonit União Nordeste pela concessão da argila e a Braskem pela concessão de PEUAPM, PEAD.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KITAO, S.; ISHIZAKI, M.; ASAEDA, M. "Permeation mechanism of water through fine porous ceramic membrane for separation of organic solvent/water mixtures". Key Engineering materials 61, p 175-180, 1991.

- LEAL, T. L., **Preparação e modificação de membranas tubulares de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) sinterizadas**. Tese em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campinba Grande, PB, 2007. 103fl.
- LONSDALE, H.K., **“The growth of membrane technology”**. Journal of Membrane Science, v10, p.p 81-106, 1982.
- MAIA, D. F., **Desenvolvimento de membranes cerâmicas para separação de óleo/água**. Tese em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campinba Grande, PB, 2006. 110fl.
- MANTUANO, R. A. T., GOMES, A. S., **“Efeito das condições de processo de moldagem e sinterização para o politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)”**. Polímeros v1, p.p 15-22, 1994.
- MUELLER, J.; YANVEY, C.; DAVIS, R. H. **Crossflow microfiltration of oily water**. Journal of Membranes Science, n. 129, p 221-235, 1997.
- OLIVEIRA, E. P., SANTELLI, R.E., CASSELA, R., J. **Analytica Chimica Acta**, v. 545, pp. 85-91, 2005.
- PETRUS, J. C. C., **“Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Suco de Frutas”**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1997.
- SHULZ, C. K., **“Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas”**. Tese de doutorado, UFRJ, 2005.
- SOUTO, K. M. , CARVALHO, L. H. E LIRA, H. L., **”Avaliação de Membranas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) Sinterizado para Utilização em Recuperação de Efluentes de Petróleo”**.In XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Natal-RN, 2002.
- SOUZA SANTOS P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 1989.