

II-509 - PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS ZEOLÍTICAS NaA/ γ -Al₂O₃ E MOR/ γ -Al₂O₃ E APLICAÇÃO NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÃO

Fabiana Medeiros do Nascimento Silva⁽¹⁾

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

Antusia dos Santos Barbosa

Química Bacharel pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Engenharia Química pela UFCG. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

Liliane Andrade Lima

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFCG). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). 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⁽¹⁾: Joaquim Ferreira Passos, 750, Casa 40 – Condomínio Ville de Quebec – Santa Cruz - Campina Grande – PB – CEP: 58470-400– Brasil – Tel: (83) 99913636 – e-mail: fabymedeirosquimica@hotmail.com

RESUMO

A filtração por membranas para a separação de emulsões óleo/água tem vantagens tais como ser um sistema simples, com elevada eficiência de separação para o tratamento de águas residuais oleosas. Apesar de existirem as diversas técnicas para tratamentos de efluentes oleosos na indústria petrolífera, elas possuem um alto custo e são mais restritas ao serem utilizadas. Tem sido buscadas soluções para esta problemática e as membranas zeolíticas apresentam-se como alternativa para serem utilizadas como um método eficaz para o tratamento de águas residuais oleosas. E é neste sentido que este trabalho tem como objetivos sintetizar, caracterizar e avaliar as eficiências das membranas zeolíticas (NaA/ γ -Al₂O₃ e MOR/ γ -Al₂O₃) no processo de descontaminação de águas oleosas. As membranas zeolíticas foram preparadas utilizando o método de mistura mecânica. Foram realizadas caracterizações por Difração de Raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir da técnica de Difração de Raios X, foi possível confirmar a obtenção das membranas zeolíticas. As membranas zeolíticas foram avaliadas no processo de remoção de óleo de um efluente sintético, utilizando uma coluna de separação por membranas. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo 500 mg/L e 100 mg/L, Temperatura igual a 25°C, Pressão atmosférica, que possibilitou observar a percentagem total de remoção de óleo (%Rem). Ficou comprovado que as membranas zeolíticas (NaA/ γ -Al₂O₃ e MOR/ γ -Al₂O₃) apresentam grande potencial no processo de remoção de óleo com remoção de até 64,09% e 75,66%.

PALAVRAS-CHAVE: Emulsão óleo/água, Separação por membrana, Membranas Zeolíticas.

INTRODUÇÃO

Todos os dias grandes quantidades de águas residuais oleosas são geradas a partir de várias indústrias tais como, indústria de petróleo e gás, refinaria de petróleo e petroquímica. Estimam-se em média para cada barril de petróleo produzido na indústria de petróleo e gás, três ou mais barris de águas residuais oleosas também são gerados [1]. Entre os poluentes em águas residuais industriais, o óleo é um dos contaminantes mais comuns apresentados em uma ampla gama de concentrações de 10 mgxL⁻¹ até 200.000 mgxL⁻¹ [2]. O óleo existe em várias formas de águas residuais oleosas, classificado em óleo livre (gotícula de óleo de tamanho > 150 μ m), óleo disperso (20 μ m de tamanho < gotícula de óleo < 150 μ m) e óleo de emulsão (o tamanho das gotas de óleo < 20 μ m) [3].

As águas residuais oleosas têm sido tratadas por algumas técnicas convencionais, incluindo gravidade, flotação por ar dissolvido e floculação. No entanto, estas técnicas são principalmente úteis para soluções de óleo livre ou emulsões instáveis [3]. A produção de emulsões óleo-água pode ser considerada como um dos principais problemas ambientais. Neste contexto, o tratamento de efluentes desempenha um papel fundamental antes da sua eliminação final, devido a restrições legais para emissão ao meio ambiente e requisitos técnicos para injeção em poços de petróleo [4]. Assim, a remoção eficaz de óleo a partir de águas residuais oleosas antes de sua descarga é uma das questões mais importantes para o controle da poluição, além disso, sua remoção eficaz oferece um grande potencial para a sua recuperação e reutilização [1].

As membranas utilizadas no tratamento de águas residuais oleosas são principalmente de microfiltração em cerâmica (MF), membranas inorgânicas que possuem uma excelente estabilidade a altas temperaturas e pressão, boa estabilidade química, bem como a longa vida [5, 6].

As membranas zeolíticas combinam as vantagens de membranas inorgânicas (estabilidade térmica e resistência química) com uma seletividade de forma perfeita, devido à sua função de "peneira molecular". As membranas zeolíticas podem discriminar principalmente os componentes das misturas gasosas ou líquidas, dependendo do seu tamanho molecular. Efeitos de separação notáveis também podem ser alcançados pela interação de adsorção da mistura e difusão. Esta avaliação incide sobre as membranas compostas que consistem em uma camada superior de zeólita em um suporte cerâmico ou metálico, especial atenção é dada às membranas das MFI suportadas [7].

Neste sentido, destacamos a importância em estudar a síntese de materiais (membranas zeolíticas) buscando avaliar os potenciais ambientais. Portanto, neste estudo, membranas zeolíticas ($\text{NaA}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MOR}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram preparadas utilizando o método de mistura mecânica visando avaliar seus potenciais na remoção de emulsão óleo/água.

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.

Preparação do suporte cerâmico $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Para a síntese do suporte cerâmico $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8] inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) P.A, em forno mufla, a uma temperatura de 1000°C, utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min por 2 horas. Posteriormente preparou-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina obtida anteriormente; 0,2% de PABA - ácido para-amino benzóico (dissolvido em álcool etílico); 0,5 % de ácido oléico (lubrificante) e 59,3 % de álcool etílico. Moeu-se a mistura durante 1 hora em um moinho de bolas e então colocou-se na estufa por 24 horas a 60°C.

Síntese da Zeólita NaA: Composição do gel de síntese da zeólita NaA [9]: $4,62\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:6\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$. Gel de semente (D): Preparam-se três soluções: (A) diluindo o hidróxido de sódio em água e acrescentou-se o aluminato de sódio; (B) dissolvendo silicato de sódio em água e adicionando a (A); Envelhecimento de 24 horas; após o envelhecimento obtém-se o gel de semente (D). Mistura reacional (E): Preparam-se duas soluções: (A) diluindo o hidróxido de sódio em água e acrescentou-se o aluminato de sódio; (B) dissolvendo silicato de sódio em água e adicionando a (A); adiciona-se (D) a (E). Agita-se por 20 min. A mistura reacional foi colocado em autoclaves de aço inoxidável com cápsulas internas de teflon. A temperatura de cristalização empregada é de 100°C por 7 horas.

Síntese da Zeólita MORDENITA: A zeólita Mordenita foi sintetizada hidrotermicamente de acordo com a metodologia proposta por [10]. A composição da mistura reacional foi: $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$. Numa síntese típica, o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada, em seguida acrescentado o aluminato de sódio dissolvido em água à solução inicial, à temperatura ambiente. A esta mistura foi adicionado a sílica Aerosil 380, lentamente. A mistura reacional é levada a agitação mecânica por 30 minutos e aos poucos foi adicionado 5% de sementes de uma zeólita Mordenita fornecida pela Zeolyst. Em seguida, o gel foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável e levado para a estufa, onde permaneceu por 24 horas a uma temperatura de 170°C (tratamento hidrotérmico). Após este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco a 80 °C por um período de 24 horas.

Síntese das Membranas Zeolíticas NaA/ γ -Al₂O₃ e MOR/ γ -Al₂O₃: Para a preparação das membranas zeolíticas NaA/ γ -Al₂O₃ e MOR/ γ -Al₂O₃, foi realizada uma mistura mecânica (manualmente) dos dois sólidos: (zeólita NaA ou Zeólita Mordenita) e o pó da γ -Al₂O₃. Após a mistura mecânica (zeólita + suporte = 3,0 g) foi colocado em um molde onde foi prensado com 4 ton/cm² dando origem as membranas zeolíticas planas em forma de discos. As membranas foram produzidas com as seguintes dimensões: diâmetro de 26,6 mm e espessura 3,6 mm. A sinterização das membranas zeolíticas foi realizada em forno elétrico laboratorial (mufla) a 700 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 1 hora.

Técnicas de Caracterização

Difração de Raio-X (DRX): Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 50° e de 2 a 70°.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As amostras foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. O procedimento de análise consistiu na preparação de aproximadamente 5 mg de amostra dispersa em 5 ml de acetona e homogeneizada manualmente. Com o auxílio de um conta-gotas, uma gota da amostra foi depositada sobre a superfície de um porta-amostra. Em seguida, o porta-amostra contendo a amostra a ser analisada foi submetido a uma metalização, em um metalizador modelo SC -701 e marca Sanyu Electron para ser recoberto por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para a análise.

Preparação das emulsões óleo/água: Para a realização dos testes, foram produzidas emulsões óleo/água com concentrações de 500 mg/L e 100 mg/L. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax, e óleo diesel, respectivamente. Foi adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 mg/L. As emulsões são preparadas sob agitação intensa (17000 rpm), rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos. A emulsão óleo/água foi alimentada ao sistema de Coluna de separação por membrana, nas condições de temperatura de 25°C, pressão de 1 atm e uma vazão de 5mlxmin⁻¹ com uma Bomba peristáltica - Cole Parmer.

Determinação da Concentração de Óleo (Método do Clorofórmio): A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após 6 horas foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 1000 mg/L 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 absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. E por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo nas amostras.

Determinação da quantidade de óleo: A percentagem de remoção total de óleo (%Rem) foi obtido por meio da equação (1):

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

Em que: %Rem é a percentagem total de remoção de óleo; C₀ é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg/L; C é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg/L.

RESULTADOS

Na Figura 1 está apresentado o difratograma do suporte cerâmico γ -Al₂O₃, obtido a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 70°.

Observa-se na Figura 1 os picos característicos e bem resolvidos da fase γ -Al₂O₃. Com o auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data) foi identificado a presença de picos indicando a formação da fase γ -Al₂O₃ (ficha padrão JCPDS Card N°. 10 - 0425). Só existe uma única fase bem cristalina da γ -alumina, sem a presença de impurezas.

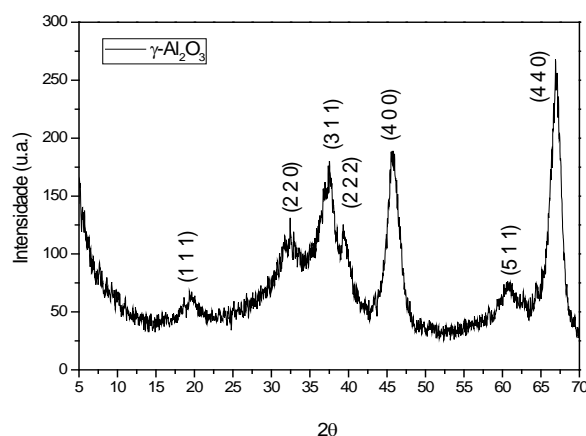


Figura 1. Difratoograma da γ -alumina.

Nas Figuras 2 (a) e 2 (b) estão apresentados os difratogramas das membranas zeolíticas NaA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e MOR/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 70°.

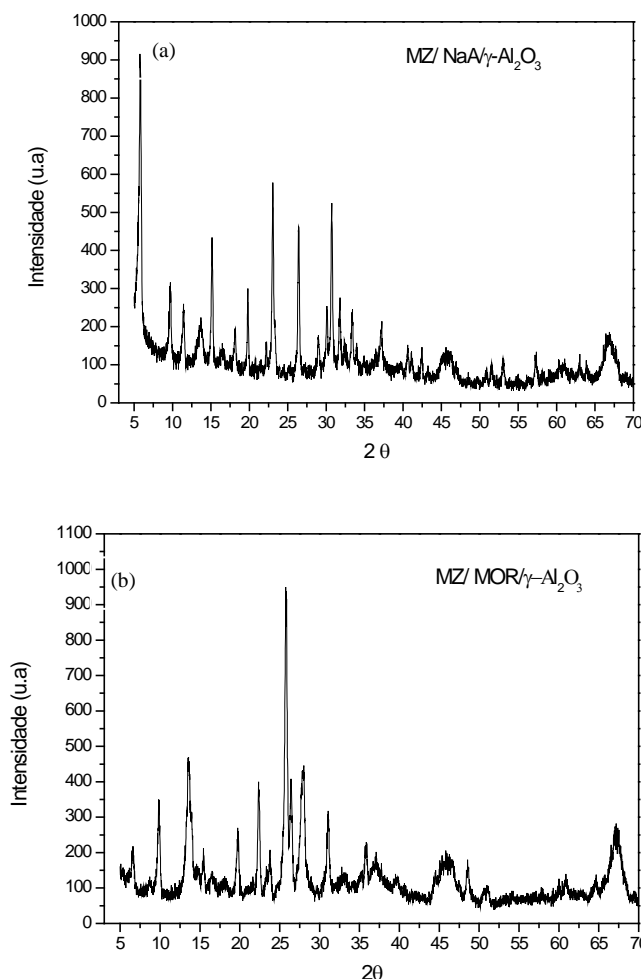


Figura 2. Difratoogramas (a) membrana zeolítica NaA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (b) membrana zeolítica MOR/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

É possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes das estruturas das membranas zeolíticas: NaA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 2a) e MOR/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 2b). O difratograma (Figura 2a) evidencia a formação da zeólita NaA. De acordo com dados da literatura [11], trata-se da fase zeolítica NaA (zeólita LTA), que é

formada geralmente em meios reacionais com baixas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, evidenciando as duas fases da membrana zeolítica: NaA e γ -alumina. O difratograma (Figura 2b) evidencia a fase zeolítica MOR, de acordo com dados da literatura [12]. É possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MOR e γ -alumina. Os picos apresentados pelos difratogramas das membranas revelaram a existência de estruturas cristalinas, com picos bem definidos, indicando alta cristalinidade nas membranas sintetizadas.

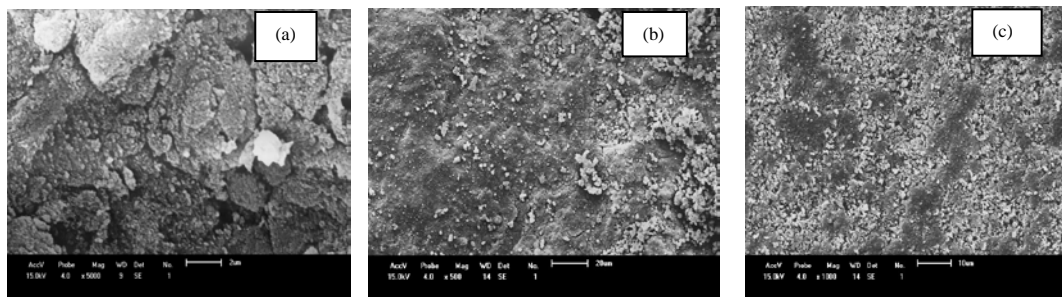


Figura 3. Micrografias: (a) suporte cerâmico γ -alumina; (b) membrana zeolítica NaA/ γ - Al_2O_3 e (c) membrana zeolítica MOR/ γ - Al_2O_3 .

Na Figura 3 (a) está apresentada a imagem da γ -alumina, na qual observou-se uma estrutura com poros intraregulares. Na Figura 3 (b) e (c), verifica-se a vista da superfície das membranas NaA/ γ - Al_2O_3 e MOR/ γ - Al_2O_3 , pode-se observar que as membranas zeolíticas possuem uma superfície heterogênea onde seus cristais encontram-se bem dispersos, distribuídos uniformemente.

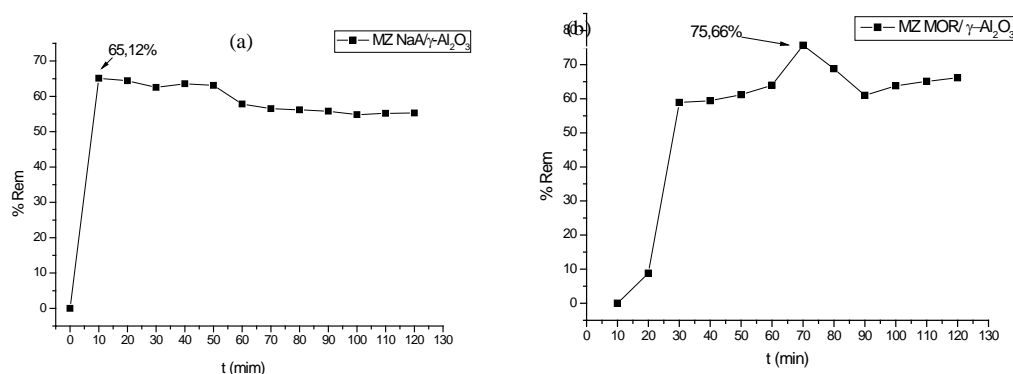


Figura 4. Percentual de remoção da emulsão óleo/água em função do tempo para as membranas zeolíticas: (a) NaA/ γ - Al_2O_3 e (b) MOR/ γ - Al_2O_3 .

Conforme os dados avaliados na Figura 4 (a), observa-se um aumento da remoção na emulsão óleo/água com o tempo, atingindo para a membrana zeolítica NaA/ γ - Al_2O_3 um valor máximo de 65,12%, decrescendo com o tempo de filtração, a membrana zeolítica NaA/ γ - Al_2O_3 , apresentou uma boa eficiência no processo de remoção óleo/água para uma emulsão de concentração maior 500 mg/L de óleo Lubrax emulsionado. Na Figura 4 (b), observa-se que o processo atingiu um valor máximo de 75,66% de remoção para a membrana zeolítica MOR/ γ - Al_2O_3 , ocorrendo pequenas variações com o tempo ao longo do processo. A membrana zeolítica MOR/ γ - Al_2O_3 também mostrou-se eficiente no processo de remoção da emulsão estável de óleo diesel com concentração de 100 mg/L.

CONCLUSÕES

Houve a confirmação a partir das análises de DRX e MEV da formação das membranas zeolíticas NaA/ γ - Al_2O_3 e MOR/ γ - Al_2O_3 . Evidenciou-se que após o processo da mistura mecânica e calcinação suas estruturas foram preservadas. As membranas zeolíticas NaA/ γ - Al_2O_3 e MOR/ γ - Al_2O_3 , preparadas por mistura mecânica apresentaram um bom desempenho para o tratamento de água contaminada com óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZHUA, X., TUA, W., WEE, K. H., BAI, R., Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties. *Journal of Membrane Science*. v. 466, p. 36–44, 2014.
2. CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., Membrane processing of oily streams. *Wastewater treatment and waste reduction*. *Journal of Membrane Science*. v. 151, p. 13–28, 1998.
3. PHUOC, H.H., DUONGA, T. S. C., Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil–water. *Journal of Membrane Science*. v. 452, p. 117–126, 2014.
4. MOTA, M. F., RODRIGUES, M. G. F., MACHADO, F., Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. *Applied Clay Science*. v. 99, p. 237–245, 2014.
5. GUIZARD, C., AYRAL A., JULBE A., Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes. *Desalination*, v. 147, p. 275, 2002.
6. KOLTUNIEWICZ, A.B., FIELD, R.W., ARNOT, T.C., Cross-flow and dead-end microfiltration of oil–water emulsion. I. Experimental study and analysis of flux decline. *Journal of Membrane Science*. v. 102, p. 193, 1995.
7. CARO, J.; NOACK, M.; KOLSCH, P.; SHAFER, R. Zeolite membranes – state of their development and perspective. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.38, p. 3-24, 2000.
8. BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., CARTAXO, J.M., RODRIGUES, M. G. F., Avaliação de membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina) em sistema contínuo de separação emulsão óleo/água. Em: Encontro Brasileiro sobre Adsorção – Eba, Guarujá-SP, 2014.
9. GUILLOU, F.; ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; VALTCHER, V.; Synthesis of FAU-type zeolite membrane: An original in situ process focusing on the rheological control of gel-like precursor species, *Microporous and mesoporous Materials*, v.119, p.1–8, 2009.
10. KIM, G. J., and AHN, W. S., Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites. *Zeolites*. v.11 p. 745, 1991.
11. WADLINGER, R. L.; ROSINSKI, E. J.; PLANK, C. J., U. S. Patent 3,375,205, 1968.
12. [12] MOHAMED, M.M., SALAMA, T.M., OTHMAN, I., ELLAH, I.A., Synthesis of high silica Mordenite nanocrystals using O-Phenylenediam template. *Microporous Mesoporous Materials*. v. 84 (2005) 84–96.