

## **ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÓLEOS EMULSIONADOS DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO MEMBRANAS ZEOLÍTICAS DO TIPO Y E MCM-22**

Fernanda Siqueira Lima, Antonielly dos Santos Barbosa, Antusia dos Santos Barbosa, Meiry Glauca Freire Rodrigues

*Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: antoniellybarbosa@yahoo.com.br*

### **INTRODUÇÃO**

Nas últimas décadas uma intensa pesquisa foi dedicada à síntese de membranas zeolíticas, para serem utilizadas em separações simples ou reatores catalíticos (1). Membranas zeolíticas são aplicadas normalmente na desidratação do álcool, separação de moléculas de gás, separação de isômeros ou em processos químicos, incluindo reações de esterificação (1, 2).

Vários tipos de zeólitas depositadas em suportes inorgânicos porosos têm sido estudadas para a separação molecular de misturas de gás e de líquido. A separação nas membranas zeolíticas é regida pela adsorção competitiva, difusão e mecanismos de exclusão de tamanho (3-7). A afinidade das moléculas do permeando em relação ao material zeolítico, a diferença entre o tamanho das moléculas e os poros da membrana, são os fatores que desempenham o papel fundamental durante as separações (8).

Para um melhor desempenho na separação, membranas zeolíticas devem ser preferencialmente formadas por cristais de zeólita com tamanho de partículas uniformes e pequenas. Vários métodos de preparação têm sido desenvolvidos, como síntese hidrotérmica *in situ*, método de transporte a vapor e método de crescimento secundário (9-10).

Neste artigo, membranas zeolíticas Y e MCM-22 em forma de disco foram produzidas pelo método de crescimento secundário - *Rubbing*. O objetivo deste trabalho é a utilização de membranas zeolíticas para a separação de suspensões de emulsão de óleo/água.

### **METODOLOGIA**

**Síntese da Zeólita Y** - A síntese da zeólita Y foi baseada no método de síntese adotado pela IZA (International Zeolite Association) (11).

**Síntese da zeólita MCM-22** - Na preparação da zeólita MCM-22 utilizou-se o método de síntese adotado por Marques et al., 1999 (12).

**Síntese da membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina)** - O procedimento para a síntese da membrana cerâmica foi realizado segundo trabalhos anteriores desenvolvidos no LABNOV (13).

### **Síntese das Membranas Zeolíticas Y - Método de Crescimento Secundário - Rubbing**

A metodologia utilizada para obtenção da membrana zeolítica a partir do método de crescimento secundário - *Rubbing* consiste em impregnar uma camada de semente (cristais zeolíticos) na superfície das membranas cerâmicas (14). Neste método um grama da zeólita Y, preparada anteriormente, foi friccionada (semeada) na superfície da membrana cerâmica. A membrana cerâmica semeada foi colocada em cadinhos de teflon contendo o gel de síntese da

zeólita Y, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 90 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 7 horas. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e sua temperatura baixada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon foi retirado da autoclave onde verificou-se que um sólido branco estava depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa. Este precipitado pode ser representado pela zeólita Y. A membrana zeolítica Y foi retirada do cadinho de teflon e em seguida foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de buchner, os cristais foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente.

### **Síntese das Membranas Zeolíticas MCM-22 - Método de Crescimento Secundário - Rubbing**

O procedimento para a síntese da membrana zeolítica MCM-22 foi o mesmo adotado para a membrana zeolítica Y. A única modificação realizada foi nas condições do tratamento hidrotérmico que para a zeólita MCM-22 é 150°C por um período de 10 dias.

Difração de raios X (DRX) - Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca 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 1,0 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de 2 a  $50^\circ$ .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, SSX-550 – Superscan. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### **TESTE DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS DA EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA (SISTEMA CONTÍNUO)**

#### **Preparação da emulsão óleo/água**

Foi produzida emulsão óleo/água (efluente sintético) com concentração de 100 mg/L para a realização dos testes em coluna de separação por membrana. Para a preparação da emulsão óleo/água foi utilizado o óleo lubrificante, da marca Lubrax (Figura 1). Por meio de cálculos matemáticos determina-se a quantidade de óleo a ser adicionada em água, obtendo-se as emulsões com a concentração desejada. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente do agitador de alta rotação utilizado nos experimentos.



Figura 1 - Imagens: Óleo lubrificante (a) e agitador de alta rotação (b).

Para os ensaios de separação emulsão óleo/água foi utilizada uma coluna de separação de vidro como mostra a Figura 2. As membranas zeolíticas Y e MCM-22 foram inseridas na coluna de separação, a qual é acoplada a um sistema de fluxo contínuo, utilizando uma bomba peristáltica - Masterflex (Figura 2). As membranas zeolíticas foram submetidas aos testes de separação

óleo/água. As coletas do permeado foram realizadas em intervalos de 10 minutos por um período total de 120 minutos para cada membrana.

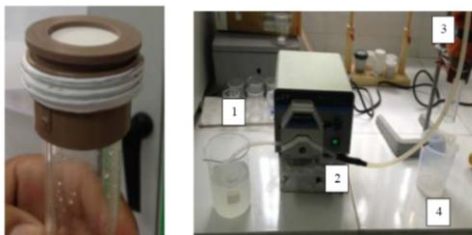


Figura 2 - Coluna de vidro de separação por membrana (a) sistema de fluxo contínuo utilizado para separação da emulsão óleo/água (b).

### Determinação da Concentração de Óleo

#### Método do Clorofórmio

O óleo contido nas amostras foi determinado por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV - Visível. Inicialmente foi preparado, uma curva de calibração, de absorvância versus concentração utilizando concentrações conhecidas de óleo. A curva construída é nas concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado, foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (15, 16) e de águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Com base nessas considerações as análises de absorvância serão feitas nesse comprimento de onda. Este procedimento de execução tem como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo lubrificante.

**Procedimento da Técnica** - O método utilizado é o mesmo desenvolvido por (17).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma da membrana zeolítica Y, obtido pelo método de crescimento secundário – *Rubbing* é apresentado na Figura 3.

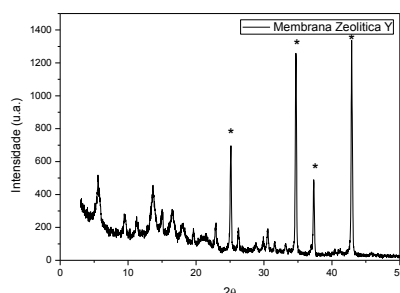


Figura 3 - Difratograma da membrana zeolítica Y, obtida a partir do método de crescimento secundário – *Rubbing*, onde o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina.

Através do difratograma de raios X (Figura 3), é possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: Y e  $\alpha$ -alumina. O padrão de DRX

mostrou que a zeólita Y sintetizada sobre a membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina) apresentou estrutura cristalina conforme relatado por (18), sem evidência de outras fases cristalinas (impurezas).

As Figuras 4 (a e b) apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da membrana zeolítica Y/ $\alpha$ -alumina, obtida a partir do método de crescimento secundário – *Rubbing*.

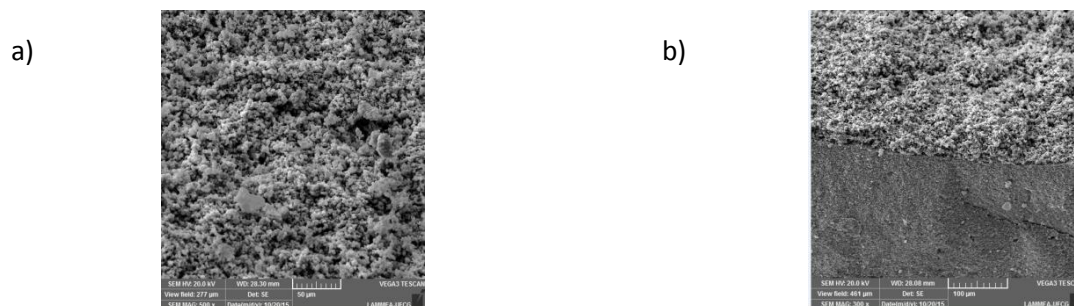


Figura 4 – Micrografias: (a) camada ativa e (b) secção transversal da membrana zeolítica Y/ $\alpha$ -alumina, obtido pelo método de crescimento secundário – *Rubbing*.

Por meio das imagens (Figura 4), podemos observar a existência de 2 morfologias diferentes na superfície da membrana zeolítica Y/ $\alpha$ -alumina. A morfologia da camada ativa (zeólita Y) formada sobre a superfície da membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina) apresentam cristais com formato cúbicos. Este comportamento também foi observado por (13).

O difratograma da membrana zeolítica MCM-22 obtido pelo método de crescimento secundário – *Rubbing* é apresentado na Figura 5.

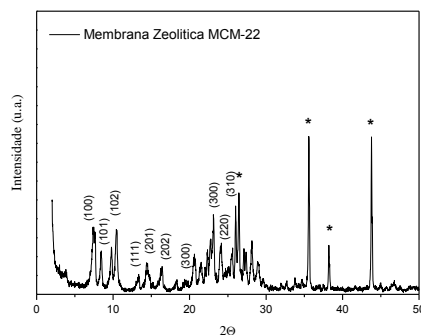


Figura 5. Difratograma da membrana zeolítica MCM-22( $\alpha$ -alumina) obtido a partir do método de crescimento secundário – *Rubbing*, onde o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina.

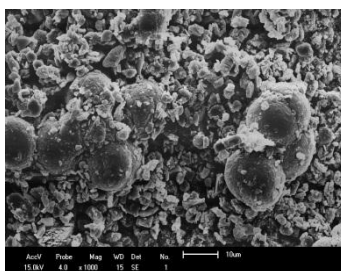
Através do difratograma de raios X (Figura 5), é possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MCM-22 e  $\alpha$ -alumina. O padrão de DRX mostrou que a zeólita MCM-22 sintetizada sobre o membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina) apresentou estrutura cristalina conforme relatado por (19), sem evidência de outras fases cristalinas (impurezas).

A formação da zeólita MCM-22 sobre a superfície do membrana porosa pode ser confirmada observando os picos característicos nas regiões correspondentes a  $2\theta = 12-25^\circ$  e  $2\theta = 26-29^\circ$ , os picos apresentam uma boa intensidade (20).



Na Figura 6 está apresentada a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, para a membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina), referente à camada ativa (zeólita MCM-22), obtida a partir do método de crescimento secundário - *Rubbing*.

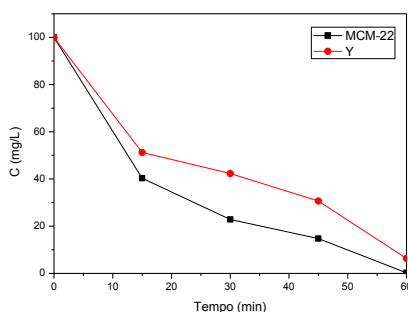
Por meio da microscopia eletrônica de varredura (Figura 6), podemos observar a existência de 2 morfologias diferentes na superfície da membrana zeolítica MCM-22. Podemos verifica-se a formação de um filme zeolítico constituído de cristais de MCM-22 e verifica-se a morfologia do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).



**Figura 6.** Micrografia da seção transversal da membrana zeolítica MCM-22 obtida por método de crescimento secundário - *Rubbing*.

A morfologia da camada ativa (zeólita MCM-22) formada sobre a superfície do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) apresenta cristais com formato esféricos. Este comportamento também foi observado por (13).

Na Figura 7 estão apresentadas as medidas de teor de óleo no permeado versus o tempo, obtidas com emulsão água/óleo em uma célula de filtração para as membranas zeolíticas Y e MCM-22, obtidas a partir do método de *Rubbing*.



**Figura 7.** Gráfico da concentração de óleo no fluxo do permeado das membranas zeolíticas Y e MCM-22, obtidas a partir do método de crescimento secundário – *Rubbing*.

A partir da Figura 7, pode-se observar que as membranas zeolíticas Y e MCM-22 apresentou percentuais de remoção equivalentes às normas exigidas pela Resolução 392 de acordo com (15). Pode-se observar que, após 50 minutos de monitoramento do sistema, a remoção de óleo da emulsão óleo/água foi maior. Isto pode ser atribuído ao fato de que a concentração de óleo na superfície do meio de filtração provoca uma obstrução da membrana, com uma provável polarização de concentração na superfície das membranas.

## CONCLUSÃO

O método utilizado para a fabricação das membranas ZEOLÍTICAS (MCM-22 e Y) se mostrou eficaz. Através da microscopia eletrônica de varredura verificou-se a formação de uma superfície

heterogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais, para as membranas inorgânicas sintetizadas. Foi possível observar uma redução significativa da concentração de óleo no permeado para as Membranas zeolíticas (MCM-22 e Y), mostrando assim, que as mesmas apresentam potencial para esta aplicação.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Petrobras e a CAPES pelo apoio financeiro.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. DROBEK, M.; MOTUZASA, J.; LOONB, M. V.; DIRRIX, R.W.J.; TERPSTRA, R.A.; JULBE, A. *Journal of Membrane Science*. ARTICLE IN PRESS, 2012.
2. LEE, T.; CHOI, J.; TSAPATSIS, M. *Journal of Membrane Science*, v. 436, p. 79–89, 2013.
3. GUILLOU, F.; ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; VALTCHEV, V. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 119, p. 1 - 8, 2009;
4. SESHADRI, S. K.; LIN, Y.S. *Separation and Purification Technology*, v. 76, p. 261 - 267, 2011;
5. ALGIERI, C.; BERNARDO, P.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 119, p. 129 – 136, 2009;
6. TISCORNIA, I.; KUMAKIRI, I.; BREDESEN, R.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. *Separation and Purification Technology*, v. 73, p. 8 - 12, 2010;
7. CHISHOLM, N.O.; ANDERSON, G. C.; MCNALLY, J. F.; FUNKE, H. H.; NOBLE, R.D.; FALCONER, J. L. *Journal of Membrane Science*, v. 493, p.206–211, 2015
8. SEBASTIÁN, V.; KUMAKIRI, I.; BREDESEN, R.; MENÉNDEZ, M. *Journal of Membrane Science*, v. 292, p. 92 - 97, 2007
9. XU, X.; BAO, Y.; SONG, C.; YANG, W.; LIU, J.; LIN, L. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 75, p. 173 - 181, 2004.
10. YIN, X.; CHU, N.; YANG, J.; WANG, J.; LI, Z. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 15, p. 55-64, 2013.
11. cbc 2016.
12. MARQUES, A.L.S.; MONTEIRO, J.L.F.; PASTORE, H.O.. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.32, p.131-145, may 1999.
13. BARBOSA, A. S. *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 96p. 2009*
14. ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; GUILLOU, F.; VALTCHEV, V. *Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 174, Part A*, p. 645-648, 2008
15. GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R.; CLESCERI, L. S. *APHA – American Public Health Association, 16º Edição*, p. 498-499, 1985.
16. HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D. *Marine pollution Bulletin*, v. 38, p. 1141-1151, 1999.
17. MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v.5, p. 097-107, 2011.
18. ARAÚJO, J. R.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. em *Anais do 10º Encontro Norte/Nordeste de Catálise*, Recife, 2014
19. J. Yang; J.Y. Yang; Y. Zhou; F. Wei; W.G. Lin; J.H. Zhu. *J. Hazard. Mater.* 2010, 179, 1031–1036.
20. R.C.N. Leite; B.V. Sousa; M.G.F. Rodrigues; *Braz. J. Petrol. Gas.* 2009, 3, 75–82.