

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS COM ADIÇÃO DE ZEÓLITA MORDENITA PARA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Fabiana M. N. Silva, Tellys L. A. Barbosa, Erivaldo G. Lima, Antonielly S. Barbosa, Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: tellyslins@hotmail.com

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades das membranas cerâmica e zeolítica para o processo de separação emulsão óleo/água. A produção da membrana cerâmica foi fabricada pelo método de compactação uniaxial e sinterização e a membrana zeolítica foi realizada utilizando o método dip coating. As membranas foram avaliadas por difração de raios X e com testes de fluxo de água. Os testes de separação emulsão óleo/água foram realizados num módulo de aço inox com condições de concentração inicial da emulsão 100 mg/L, Temperatura de 25°C e Pressão de 2,5 bar, permitindo avaliar a permeabilidade e a seletividade a partir da variação da concentração do permeado (mg/L) e da percentagem de rejeição ao óleo (%R). De acordo com os resultados exibidos pelas análises de DRX a foi confirmada a formação da estrutura da membrana zeolítica preparada pelo método dip coating. A partir da avaliação da permeabilidade e seletividade nos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção da zeólita MOR à membrana cerâmica melhorou o processo.

Palavras-chave: membrana cerâmica, mordenita, dip coating, membrana zeolítica, emulsão óleo água.

Introdução

A remoção de óleo de efluentes oleosos é um grande problema das indústrias petrolíferas, então tem-se buscado alternativas (ALThER, 2002). Neste cenário, a utilização de separação por membranas é potencialmente promissor.

Os métodos de separação têm sido estudados cada vez mais devido a uma crescente necessidade mundial de produção e preservação do meio ambiente. Pesquisadores do mundo todo tem buscado alternativas para separação de substâncias visando aperfeiçoar e substituir os processos convencionais (KOROS, 2004), proporcionando assim uma melhoria na qualidade produtiva sem causar danos significativos à natureza. Certamente, tecnologia de membrana é uma alternativa aos procedimentos convencionais, além de ser econômico e ecosustentável.

As membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde cristais de zeólitas crescem em forma de filme contínuo sobre um suporte meso ou macroporoso, de geometria plana ou tubular. Os fatores que afetam a qualidade de uma membrana zeolítica são: mistura reacional, matéria prima, temperatura e tempo de cristalização, a posição do suporte poroso na

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

autoclave, o pré-tratamento do suporte, tratamento da membrana zeolítica após cristalização. O método de crescimento secundário para formação das membranas zeolíticas é destinado a cobrir a superfície do suporte cerâmico com uma camada de sementes de zeólita (Caro et al., 2008).

Dentro desse contexto o grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais–LABNOV) tem publicado uma série de trabalhos sobre a síntese de membranas zeolíticas no processo de separação emulsão óleo/água (SCHEIBLER et al., 2014; BARBOSA et al., 2014; BARBOSA et al., 2015; BARBOSA et al., 2017; BARBOSA et al., 2018; SILVA et al., 2015; SILVA, 2017). Este estudo é parte integrante desta linha de pesquisa e propõe o desenvolvimento de membranas cerâmicas com adição de zeólita mordenita eficientes para o processo de separação emulsão óleo/água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção das Membranas

Cerâmica (α -alumina)

A decomposição térmica do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) P.A. foi realizado em um forno mufla, a uma temperatura de 1000°C , utilizando taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 2 horas (SILVA, 2017). A sinterização do pó resultante da decomposição foi realizada a 1200°C durante 2 horas. Então, prepararam-se 200 mL de dispersão com a seguinte composição: 40 % de alumina; 0,2 % de PABA-ácido para-amino benzoico (dissolvido em álcool); 0,5 % de ácido oleico (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 ; umidificou-se com 7% de água, deixou-se repousar por 24 horas. Pesou-se 3 g do material e colocou-se no molde. A prensagem foi realizada com $4 \text{ ton}/\text{cm}^2$. O material prensado foi submetido a sinterização a 1300°C por 1 hora. A membrana cerâmica (alfa-alumina) foi obtida na forma de disco, onde a mesma possuía a seguinte configuração: 2,0 mm de espessura e 18,0 mm de diâmetro.

Zeolítica (mordenita/ α -alumina)

A metodologia utilizada na produção da membrana zeolítica foi o método de crescimento secundário dip-coating que consistiu em impregnar cristais zeolíticos na superfície da membrana cerâmica, utilizando uma dispersão da zeólita mordenita (SILVA, 2017). A superfície da membrana cerâmica foi semeada por

dip-coating utilizando uma dispersão de água contendo 5% de sementes da zeólita mordenita, homogeneizada em agitador magnético por 10 minutos para uma boa dispersão da zeólita. A membrana cerâmica foi mergulhada nesta dispersão de zeólita, onde permaneceu por um período de 1 minuto, em seguida foi seca a 60 °C por 10 min. Este procedimento foi repetido duas vezes. Após este procedimento de sementeira por dip-coating, a membrana cerâmica semeada foi submetida ao tratamento hidrotérmico para que ocorresse a cristalização da membrana zeolítica. A membrana cerâmica semeada foi adicionada à mistura reacional (mistura reacional da zeólita mordenita), então o produto (mistura reacional + membrana cerâmica semeada) foi colocada em um vaso de teflon e inserido numa autoclave de aço inox (reator) e levado a estufa a temperatura de 170 °C por 72 horas. Os produtos de síntese obtidos foram lavados com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Caracterização: Difração de raios X (DRX) - As amostras foram analisadas através do método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de 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 5° a 45°.

Avaliação das Membranas

Fluxo de água: O desempenho das membranas produzidas foi analisado num sistema, em escala de laboratório que representa o sistema usado no processo das medidas de fluxo de água, em escoamento tangencial. Os componentes são (1) água destilada; (2) bomba de circulação peristáltica com motor elétrico de 37 W (0,05 HP); (3) módulo de permeação em aço inox, com vedações de o-ring, para colocação da membrana plana em seu interior; (4) reservatório para coletar o permeado.

O fluxo de água foi obtido através da equação 1:

$$Fluxo = \frac{V_{\text{água}}}{t \times A} \quad (1)$$

Em que: V: volume (L); t: tempo de permeado (h); A: área útil da membrana ($2,25 \times 10^{-4} \text{ m}^2$);
Fluxo: L/m².h

Separação emulsão óleo/água

As membranas foram avaliadas no processo de separação óleo/água no mesmo sistema descrito para medidas de fluxo de água. As condições de avaliação foram: Concentração

inicial da emulsão óleo/água igual a 100 mg/L, temperatura 25°C e pressão 2,5 bar.

Preparação da emulsão óleo/água: A emulsão foi preparada utilizando-se água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SL SAE 20W/50 – API SL. Foi produzida uma emulsão óleo/água com concentração de 100 mg/L. A emulsão foi preparada sob agitação intensa, 2000 rpm, rotação suficiente para a formação da emulsão, durante 20 minutos.

Determinação das concentrações de óleo e graxa: O procedimento está descrito em BARBOSA et al., 2018.

O coeficiente de rejeição (R%), é calculado a partir da equação 2:

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que: R%: Coeficiente de rejeição, C_0 : concentração inicial da emulsão óleo/água (mg/L); C_p : concentração no permeado (mg/L).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das membranas estão mostrados nas Figuras 1 (a) e (b) e do sólido MZ/MOR.

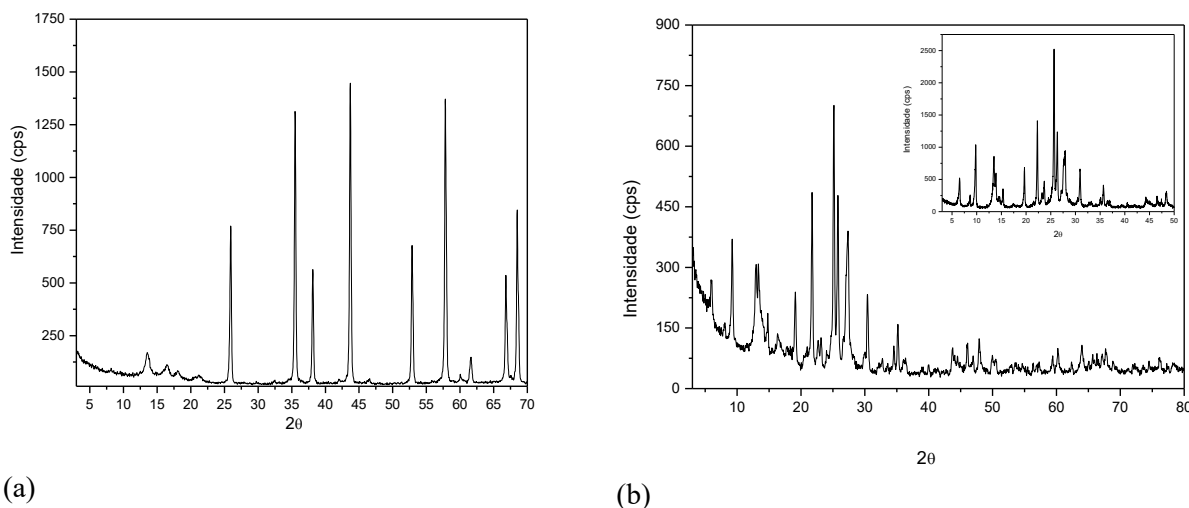


Figura 1. Difratogramas de raios X das membranas.

Na Figura 1 (a) identifica-se os picos característicos da fase α -alumina compreendidos em 25, 35, 37 e 43° como também no intervalo entre 52 e 68°, caracterizando a manutenção do óxido de alumínio em sua fase mais estável a α -alumina após o processo de conformação, compactação e sinterização, estes valores encontram-

se em conformidade com a ficha padrão JCPDS: 10-173.

Os difratogramas referentes à membrana zeolítica (mordenita/ α -Al₂O₃) obtida a partir da síntese pelo método de crescimento secundário: dip-coating e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese estão apresentados na Figura 1(b), identifica-se a efetiva formação da fase zeolítica a partir do difratograma que exhibe os picos característicos da zeólita mordenita sem evidencia de outras fases cristalinas (impurezas). O difratograma referente à análise do pó proveniente da síntese pelo método dip-coating exhibe também uma elevada intensidade relativa dos picos confirmando uma boa cristalinidade e elevada pureza dos cristais.

Fluxo de água

Os valores obtidos para as medidas de fluxo de água em função do tempo para as membranas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados das medidas de fluxo de água para as membranas.

| Membrana cerâmica | tempo (min) | Fluxo de água (L/m ² .h) | Membrana zeolítica | tempo (min) | Fluxo de água (L/m ² .h) |
|--------------------------|-------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------|-------------------------------------|
| | 5 | 271 | | 5 | 904 |
| | 10 | 271 | | 10 | 791 |
| | 15 | 271 | | 15 | 678 |
| | 20 | 271 | | 20 | 633 |
| | 25 | 271 | | 25 | 610 |
| | 30 | 271 | | 30 | 610 |
| | 35 | 271 | | 35 | 610 |
| | 40 | 271 | | 40 | 610 |
| | 45 | 271 | | 45 | 610 |
| | 50 | 271 | | 50 | 610 |
| | 55 | 271 | | 55 | 610 |
| | 60 | 271 | | 60 | 610 |

Constata-se que o fluxo de água na membrana cerâmica manteve-se constante durante os 60 min de operação do sistema e o valor do fluxo de água através desta membrana foi de 271 L m⁻²h⁻¹. Observam-se a partir da Tabela 1, valores de fluxos permeados de água bastante elevados para a membrana zeolítica avaliada. Verifica-se que em vinte e cinco minutos ocorre a estabilização do fluxo permeado de água para a membrana zeolítica. Esta diminuição do fluxo permeado de água com o tempo, ocorre porque com o passar do tempo às membranas em contato direto com a água vão sendo hidratadas. A

permeabilidade a água para a membrana cerâmica avaliada mostraram-se excelentes de acordo com a literatura pesquisada (ZHU et al., 2016), raramente são encontrados estudos que envolvam a comparação de diferentes materiais cerâmicos, as pesquisas indicam apenas uma similaridade de desempenho em relação ao fluxo permeado, uma vez que cada membrana apresenta características diferentes como porosidade, tamanho de poro, espessura.

Separação emulsão óleo/água

Na Tabela 2 estão apresentadas as performances das membranas usadas para o processo de separação emulsão óleo/água encontradas na literatura, além dos resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 2. Resultados de membranas utilizadas para o processo de separação emulsão óleo/água.

| Membrana | Método de síntese da membrana zeolítica | C ₀ ^a (mg/L) | Flux (L/m ² .h.bar) | C _p ^b (mg/L) | R ^c (%) | Ref. |
|-------------|---|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------|
| Cerâmica | - | 100 | 201 | 15,00 | 89,3 | ** |
| MOR/alumina | Dip-coating | 100 | 250 | 5,00 | 98,7 | ** |
| MOR/alumina | Síntese hidrotérmica | 100 | 331 | 3,50 | 96,5 | SILVA et al., 2018 |
| NaY/alumina | rubbing | 100 | 1024 | 1,30 | 98,7 | BARBOSA et al., 2018 |
| NaA1 | - | 100 | 36 | 1,20 | 98,8 | |
| NaA2 | - | 100 | 5 | 0,60 | 99,4 | CUI et al., 2008 |

C₀^a = Concentração inicial da emulsão óleo/água; C_p^b = Concentração no permeado; R^c = Coeficiente de rejeição; **Dados obtidos neste trabalho.

Os resultados encontrados para membrana cerâmica da quantidade de óleo no permeado foi

no valor de 15 ppm e o coeficiente de rejeição ao óleo (%R) foi de 89,3 %.

A membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃ produzida e avaliada no processo de separação óleo/água se mostrou eficiente, pois a quantidade de óleo no permeado foi menor do que 5 ppm, segundo BENNION et al., (1998) estaria apta a reinjeção, como também ao descarte conforme as especificações da legislação brasileira, CONAMA/2007 que determina o teor máximo de óleo na água para descarte de 29 ppm. O coeficiente de rejeição ao óleo (%R) para a membrana zeolítica foi de 98,7%.

A membrana zeolítica (MOR/alfa-alumina) produzida neste estudo apresentou resultados satisfatórios quando comparados aos resultados encontrados na literatura (SILVA et al., 2018; BARBOSA et al., 2018; CUI et al., 2008) evidenciando o potencial desta membrana.

Constata-se também que a adição da zeólita mordenita a membrana cerâmica melhorou a performance da membrana no processo de separação emulsão óleo/água.

CONCLUSÃO

A formação dos picos característicos da zeólita mordenita (MOR) e os da α -alumina confirmaram a produção da estrutura da membrana zeolítica (MOR/ α -alumina) a partir do DRX.

Baseado nos resultados obtidos por processo de separação por membranas (PSM) da emulsão óleo/água pode-se concluir que a inserção da zeólita mordenita à membrana cerâmica melhorou o seu desempenho, consequentemente aumentando a percentagem de rejeição. Como conclusão geral, a performance da membrana zeolítica foi superior aos resultados da membrana cerâmica evidenciando que a incorporação da zeólita mordenita afeta positivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Alther, G. Waste Management, v. 22, p. 507-513, 2002.
Barbosa, A. S.; Barbosa, A. S.; Rodrigues, M. G. F. Materials Science Forum, v. 805, p. 272-278, 2014.

- Barbosa, A. S.; Barbosa, A. S.; Rodrigues, M. G. F. Desalination and Water Treatment, v.1, p. 1-8, 2015.
- Barbosa, A. S.; Barbosa, A. S.; Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, M. G. F. 13th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Houston, Texas, 2017.
- Barbosa, A. S.; Barbosa, A. S.; Rodrigues, M. G. F. Solid State Phenomena, v. 267, p. 12-15, 2017.
- Barbosa, A. S.; Barbosa, A. S.; Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, M. G. F. Separation and Purification Technology. v. 200, p.141-154, 2018.
- Burggraaf, J.; Cot, L. Fundamentals Inorganic Membranes Science and Technology, Elsevier, 1996.
- Caro, J., Noack, M.; Microporous and Mesoporous Materials, v. 115, p. 215–233, 2008.
- Cui, J.; Zhang, X.; Liu, H.; Liu, S.; Yeung, K. L. Journal of Membrane Science, v. 325, p. 420-426, 2008.
- Koros, W. J. AIChE Journal, v. 60, p. 2326-2334, 2004.
- Scheibler, J. R.; Santos, E. R. F.; Barbosa, A. S.; Desalination and Water Treatment. v.1, p.1-7, 2014.
- Silva, F. M. N.; Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, M. G. F. 12th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Szczecin, Polônia, 2015.
- Silva, F. M. N.; Lima, E. G., Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, M. G. F. 13th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Houston, Texas, 2017.
- Silva, F. M. N. Síntese de membranas zeolíticas (Mordenita/ α -alumina) utilizando os métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor e avaliação na separação emulsão óleo/água. 184 f. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2017.
- Silva, F. M. N.; Barbosa, T. L. A.; Lima, E. G.; Rodrigues, M. G. F. Aplicação da membrana zeolítica mordenita no processo de separação emulsão óleo água, XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, Coimbra, 9-14 de setembro de 2018 (Trabalho aceito).
- Zhou, C.; Zhou, J.; Huang, A. Microporous and Mesoporous Materials, v. 234, p. 377–383, 2016.