

## PRODUÇÃO DA MEMBRANA COMPÓSITA (MCM-41/ $\gamma$ -ALUMINA) PARA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Everton R. F. Santos, Tellys L. A. 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 da membrana compósita (MCM-41/ $\gamma$ -alumina) 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 compósita foi realizada utilizando o método de mistura mecânica. As membranas foram avaliadas por difração de raios X. Os testes de separação emulsão óleo/água foram realizados num módulo de aço inox com condições de concentração inicial da emulsão 600 mg/L e Temperatura de 25° C. De acordo com os resultados exibidos pelas análises de DRX a foi confirmada a formação da estrutura da membrana compósita preparada pelo método de mistura mecânica. A partir da avaliação da permeabilidade e seletividade nos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção da peneira molecular MCM-41 à membrana cerâmica melhorou o processo.

**Palavras-chave:** membrana cerâmica, MCM-41, mistura mecânica, membrana compósita, emulsão óleo água.

### Introdução

Um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição de natureza química, nos quais possuem compostos orgânicos ou inorgânicos, provenientes das diversas atividades industriais. Dentre essas atividades a mais preocupante é a emissão de efluentes aquáticos (a poluição de óleos e graxas em corpos aquáticos) provenientes de refinarias de petróleo, que durante o processo de extração do petróleo geram um subproduto preocupante, a água de produção. Sua principal aplicação está na própria extração de petróleo, em que a mesma é injetada nos poços e mantendo a pressão do mesmo e assim auxiliando o fluxo do petróleo para a superfície aumentando a produção (AHMADUN et al., 2009).

Porém, para esta aplicação, faz-se necessário o tratamento dessas correntes líquidas, para que fiquem dentro dos limites estabelecidos pela Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que indica o limite de 20mg/L de óleos e graxas na água produzida, em plataformas marítimas de petróleo (CONAMA, 2011). Estima-se que a geração deste efluente seja por volta de 250 milhões de barris por dia, comparada com a produção de 80 milhões de barris de petróleo por dia, ou seja, a cada barril produzido de petróleo são gerados aproximadamente três barris de água de produção (AHMADUN et al., 2009).

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

Existem várias tecnologias para tratamento de efluentes oleosos gerados pelas indústrias petrolíferas, mas pode-se destacar o uso de membranas no tratamento destes efluentes. Os processos de separação por membranas inorgânicas, desenvolvidos nas últimas décadas, são uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis.

As membranas zeolíticas pertencem ao grupo de materiais inorgânicos microporosos, que constituem uma tecnologia promissora. Apresentam vantagens em relação às membranas poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões, e com relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), tais como: baixo consumo de energia, longa vida útil, ocupação de pouco espaço físico na indústria e facilidade de limpeza (CARO et al., 2000).

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 da peneira molecular MCM-41 eficientes para o processo de separação emulsão óleo/água.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Produção das Membranas**

#### **Cerâmica ( $\gamma$ -alumina)**

**Obtenção da alumina:** 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  $1000^\circ\text{C}$ , utilizando taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  por 2 horas. Preparou-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina obtida anteriormente; 0,2% de ácido para-amino benzóico (dissolvido em álcool); 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  $60^\circ\text{C}$ .

#### **Compósita (MCM-41/ $\gamma$ -alumina)**

Inicialmente 1,0g da peneira molecular MCM-41 foi adicionada a 1,0g da  $\gamma$ -alumina em pó. A mistura foi feita mecanicamente, e inserida em um

molde de aço inox, onde foi prensada com 4ton por 180s. Logo após a membrana foi submetida a um tratamento térmico a 900°C por 2 horas para melhorar a sua resistência mecânica

**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 $\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 $\theta$ )/min, com ângulo 2 $\theta$  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/m<sup>2</sup>.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 600 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.

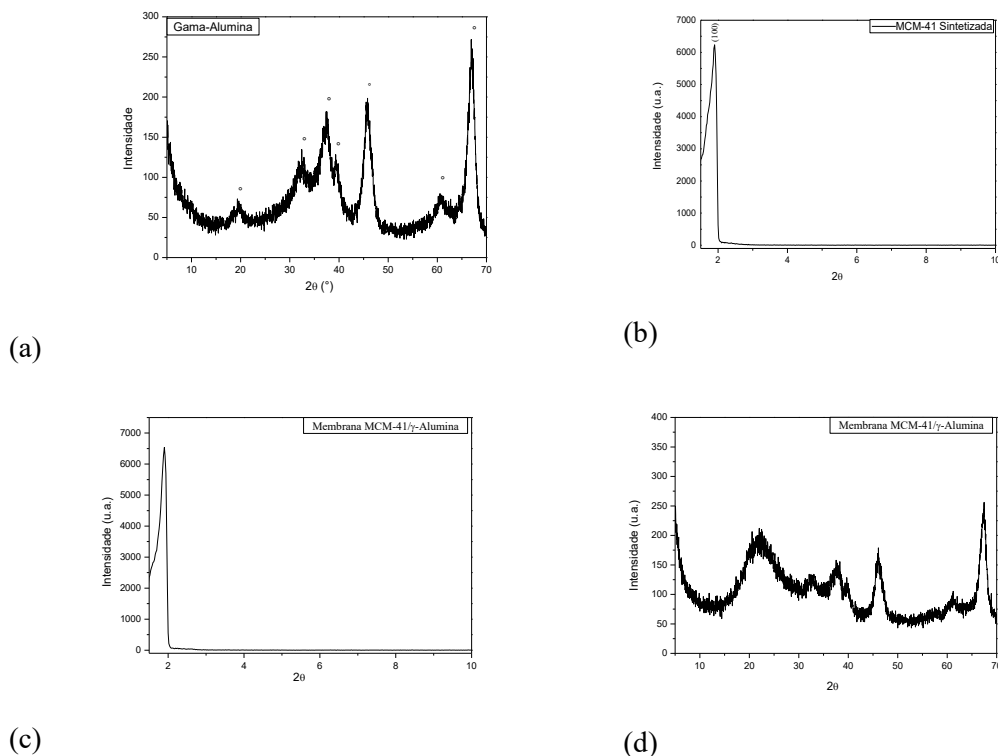
O coeficiente de rejeição (R%), é calculado a partir da equação 2:

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

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

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das membranas e da peneira molecular MCM-41 estão mostrados nas Figuras 1 (a), (b), (c) e (d).



**Figura 1.** Difratogramas de raios X: (a) membrana cerâmica; (b) peneira molecular MCM-41; membrana compósita (MCM-41/ $\gamma$ -alumina) (c) em baixo ângulo; (d) em alto ângulo.

A presença dos aditivos permite que as partículas do pó cerâmico deslizem para um novo arranjo mais empacotado, promove a distribuição de pressão de forma equivalente durante o processo de prensagem, minimiza o surgimento de defeitos como delaminações ou trincas e, além disso, promove uma distribuição homogênea na densidade do corpo, fato este que é fundamental durante o processo de sinterização e para as propriedades do produto final (RICHERSON, 1992). Estes processamentos foram: (i) moagem em moinho de bolas, (ii) secagem, (iii) desaglomeração, (iv) conformação dos corpos de prova e (v) sinterização. Após todos estes processos, foi realizada a análise de DRX da membrana cerâmica (Figura 1a). Evidencia-se que a adição dos aditivos não influenciou no produto final porque os mesmos foram eliminados após o processo de sinterização.

Observa-se (Figura 1a) os picos característicos e bem resolvidos da fase  $\gamma$ -alumina. Com o auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data) foi identificado a presença de picos indicando a formação da fase  $\gamma$ -alumina. Não se observa a presença de outras fases ou impureza, evidenciando um material puro.

A obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41 (Figura 1b), pode ser confirmada pelo difratograma de raios X, apresentado na Figura 1, com a presença do pico bem definido que é indexada a reflexão (100), associado à simetria hexagonal, devido aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal formando um arranjo ordenado. Após a reação, a meso estrutura submete-se a uma re-organização, crescimento e cristalização durante o tratamento hidrotérmico. A temperatura é relativamente baixa, entre 95 – 100 °C.

Para difração de raios expostas na Figura 1 (c) e (d) foi necessário a realização da técnica em dois estágios, o primeiro a baixo ângulo, em que, verificou-se o pico referente a fase atribuída a MCM-41 e segundo estágio da técnica de difração de raios X foi realizada a alto ângulo para a visualização dos picos característicos da  $\gamma$ -alumina (BARBOSA et al., 2018), ficando comprovado que o processo de preparação da membrana via mistura mecânica e a posterior queima a 900°C não propiciou contaminação por surgimento de novas fases.

### Separação emulsão óleo/água

Na Tabela 1 estão apresentadas as performances das membranas usadas para o processo de separação emulsão óleo/água obtidos neste trabalho.

**Tabela 1.** Resultados de membranas utilizadas para o processo de separação emulsão óleo/água.

Membrana	Método de síntese da membrana compósita	$C_0^a$ (mg/L)	Flux (L/m <sup>2</sup> .h.bar)	$C_p^b$ (mg/L)	$R^c$ (%)	Ref.
Cerâmica	-	600	500	350	43,48	**
compósita	Mistura mecânica	600		250	61,34	**
zeolítica	Mistura mecânica	600	100	50	90,00	Scheibler et al., 2014

$C_0^a$  = Concentração inicial da emulsão óleo/água;  $C_p^b$  = Concentração no permeado;  $R^c$  = Coeficiente de rejeição; \*\*Dados obtidos neste trabalho.

Os dados apresentados na Tabela 1, indicam que o maior coeficiente de rejeição (90,0%) foi encontrado para a membrana zeolítica (ZSM-5/ $\gamma$ -alumina) conforme a literatura. Em seguida, a membrana compósita (MCM-41/ $\gamma$ -alumina) com coeficiente de rejeição no valor de 61,34 % e na sequência, o menor valor do coeficiente de rejeição (43,48 %) foi obtido para membrana cerâmica ( $\gamma$ -alumina).

O resultado do coeficiente de rejeição do óleo (R%) encontrado para a membrana compósita (MCM-41/ $\gamma$ -alumina) é bem superior aos encontrado pela membrana cerâmica  $\gamma$ -alumina, conforme dados apresentados na Tabela 1. A peneira molecular MCM-41 adicionada à membrana cerâmica aumentou a eficiência no processo de separação emulsão óleo/água. Percebe-se uma nítida diferença entre o comportamento da membrana zeolítica ZSM-5/ $\gamma$ -alumina e da membrana MCM-41/ $\gamma$ -alumina (SCHEIBLER et al., 2014). Geralmente a membrana que possui o maior tamanho de poros MCM-41/ $\gamma$ -alumina, apresenta um baixo desempenho para a rejeição de óleo, quando comparado com membranas de poros menores (CHAKRABARTY et al., 2010).

Quando a membrana inorgânica MCM-41/ $\gamma$ -alumina foi exposta a emulsão óleo/água, as gotas de óleo estabilizadas tendem a se depositar diretamente sobre a superfície da membrana inorgânica MCM-41/ $\gamma$ -alumina e gradualmente se re-organizar entre elas coalescendo com cada outra devido a interação hidrofóbica (NABI et al., 2000). No caso deste estudo, em particular, existe forte interação hidrofóbica entre as gotas de óleo e a superfície da membrana inorgânica MCM-41/ $\gamma$ -alumina. Considerando a quantidade de gotas de óleo poderia diretamente se depositar sobre a superfície da membrana inorgânica MCM-41/ $\gamma$ -alumina, conduzindo a um sério problema de “*fouling*” da membrana.

## CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos da técnica de difração de raios-X:

- (i) foi possível verificar que a síntese da peneira molecular MCM-41 foi obtida com sucesso.
- (ii) a membrana cerâmica evidenciou material cristalino e isentos de impurezas, apresentando somente picos característicos da fase gama.
- (iii) a membrana zeolítica produzida a partir do método de mistura mecânica encontrou-se que as condições de



preparação foram adequadas, uma vez que, identificaram-se as duas fases distintas da membrana sem o surgimento de fases de contaminação.

A partir dos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção da peneira molecular MCM-41 na membrana constituída apenas pela  $\gamma$ -alumina aumentou a separação da emulsão óleo/água. Como conclusão geral, a membrana compósita (MCM-41/ $\gamma$ -alumina) utilizada na separação de óleo é bastante promissora no processo de separação emulsão óleo/água.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- Ahmadun, F. R.; Pendashteh, A.; Abdullah, L. C. Biak, D. R. A.; Madaeni, S.S., Abidin, Z. Z. *Journal of Hazard Materials*, v. 170, p. 530-551, 2009.
- 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.
- Caro, J.; Noack, M. Chapter 1 – Zeolite Membranes – Status and Prospective. *Advances in Nanoporous Materials*, v. 1, p. 1-96, 2010.
- Chakrabarty, B.; Ghoshal, A. K.; Purkait, M. K. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, p. 447-456, 2010.
- Nabi, N.; Aimar, P.; Meireles M. *Journal Membrane Science*, v. 166, p. 177-188, 2000.
- Richerdson, D. *Modern ceramic engineering*. New York, Marcel Dekker Inc, 851p. 1992.
- 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/ $\alpha$ -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).