



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA INORGÂNICA ZSM-5/ γ -ALUMINA VISANDO A REMOÇÃO DE ÓLEO EM EFLUENTES PETROLÍFEROS.

Agostinho Cavalcanti Bezerra Junior¹; Fabiana Medeiros do Nascimento Silva²; Meiry Gláucia Freires Rodrigues³.

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – gustinhocavalcanti@gmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – fabymedeirosquimica@hotmail.com

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – meirygfr@hotmail.com

RESUMO

No cenário ambiental uma das grandes problemáticas são as emulsões óleo-água decorrentes dos efluentes das indústrias de petróleo. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas na área de membranas, e as membranas inorgânicas têm sido cada vez mais empregadas em processos de separação, substituindo alguns processos convencionais. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar a membrana inorgânica ZSM-5/ γ -alumina, visando sua utilização na remoção de óleo em efluentes contaminados. Para obtenção da membrana foi necessário à síntese da zeólita ZSM-5 e da membrana cerâmica γ -alumina, as amostras foram caracterizadas por Difração de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Adsorção Física de Nitrogênio. Após caracterização da zeólita ZSM-5, da membrana cerâmica γ -alumina e da membrana inorgânica ZSM-5/ γ -alumina, observou-se a formação das estruturas cristalinas características dos materiais. Portanto o material mostra-se promissor para ser aplicado no processo de remoção do óleo em efluentes petrolíferos.

Palavras-chave: Zeólita ZSM-5, Membranas Cerâmicas, Membranas Inorgânicas.

1. INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias para a otimização de processos e menor agressão ao meio ambiente na indústria de petróleo e gás é uma realidade vivenciada nas últimas décadas. Uma das grandes problemáticas no cenário ambiental são as emulsões óleo-água decorrentes dos efluentes petrolíferos.

Dentre as soluções promissoras de baixo custo e excelente desempenho para a remoção do óleo desses efluentes, podem-se destacar as membranas inorgânicas compósitas, que incorporam as propriedades e vantagens das zeólitas

e das membranas cerâmicas, conforme mencionado por Caro et al., [2000].

As membranas inorgânicas têm chamado atenção por apresentarem um grande potencial em várias aplicações importantes, tais como a separação de H₂, a recuperação de CO₂ a partir do gás natural e da redução da emissão dos gases que causam o efeito estufa. Além dos processos de separação em geral. [LI et al., 2015]. Segundo Rangel [1997] a obtenção de membranas inorgânicas, capazes de suportar condições mais severas de temperatura e pressão, abriu novas possibilidades para os reatores de membrana, em processos petroquímicos.



Devido à capacidade, em potencial, desses sistemas aumentarem a produtividade e seletividade dos processos catalíticos, se espera que eles causem um impacto econômico, associado principalmente à eliminação da etapa de separação dos produtos.

Além das membranas inorgânicas é importante destacar também a utilização de zeólitas que têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases, e como trocadores iônicos e se mostra extremamente útil como catalisador no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å [LUNA, 2001].

1.1 Zeólitas

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio [LUZ, 1995].

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra [GIANNETTO, 1990].

1.1.1. Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas designadas com as iniciais de sua inventora ZSM ("Zeolite Socony Mobil"), também conhecida como pentasil. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto grau percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito) [GIANNETTO, 1990].

A estrutura apresenta dois sistemas de canais que se entrecruzam (Figura 1), um que é retilíneo e o outro é sinusoidal, aos quais se ingressa por aberturas formadas por dez membros (10MR) de diâmetro cerca de 6 Å [PERGHER, 2007].

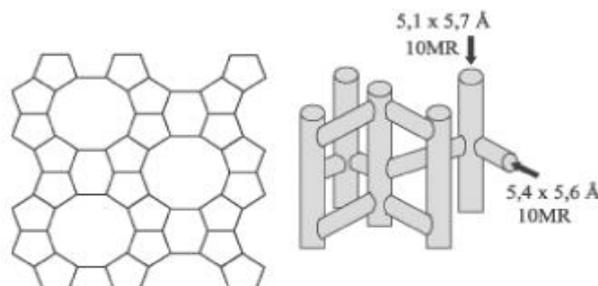


Figura 1 – Representação Estrutural da zeólita ZSM-5 [GIANNETTO, 1990].

Muitos estudos da síntese da zeólita ZSM-5 têm sido realizados nas mais diferentes condições. A ZSM-5 possui muitas aplicações industriais devido à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida [FOLLETO et al., 2000].

1.2 Membranas

Uma membrana pode ser descrita como uma barreira semipermeável de separação física entre duas fases, evitando contato íntimo entre elas. Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma



força motriz que proporcione o transporte de matéria [ARMOA et al., 2011].

1.2.1. Membrana Inorgânica

Membrana Inorgânica é uma classe de Membranas caracterizada pela sua composição química. São constituídas em sua maioria por óxidos tais como sílica, titânia, zircônia e alumina, entre outros, que podem ser utilizados isoladamente ou combinadas, como é o caso das membranas compósitas [ARMOA et al., 2011].

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV) tem publicado uma série de trabalhos sobre preparação e caracterização de membranas zeolíticas. O presente trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização da membrana inorgânica ZSM-5/ γ -alumina, visando à aplicação em processos de remoção de óleo.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação da membrana cerâmica α -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°C com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ por 2 horas. A seguir preparou-se 200ml de dispersão, cuja composição equivale a: 40% de alumina obtida anteriormente; 0,2% de ácido para-amino benzoico; 0,5% de ácido oleico e 59,3% de álcool etílico. Moeu-se a mistura durante 1 hora em um moinho de bolas e então se colocou na estufa por 24 horas a 60°C . Após essas etapas, a membrana cerâmica (γ -alumina) foi obtida.

2.2 Síntese da Zeólita ZSM-5

Inicialmente se preparou uma solução contendo H_2O e NaOH . Adicionou-

se a essa solução aluminato de sódio. Em seguida foi adicionado H_2O novamente e TPABr . Empregou-se também o álcool etílico como co-direcionador de estrutura.

Após a completa homogeneização do sistema, adicionou-se a SiO_2 e 5% de sementes (zeólita comercial Zeolyst CBV8014), a mistura reacional formada foi mantida sob agitação por 30 minutos. O pH foi ajustado para 11, adicionando algumas gotas de H_2SO_4 .

Após a preparação, a mistura reacional foi colocada em autoclave de aço inoxidável com cadinho de teflon (80 mL de capacidade), a quantidade de mistura reacional utilizada correspondeu a 70% da capacidade do recipiente. Foi então empregada uma temperatura de 150°C por um período de 72 horas, a metodologia está baseada na patente de LAU (nº 8506248), 1987.

Após as etapas de cristalização e resfriamento das autoclaves, o material obtido foi lavado com água destilada até alcançar um pH neutro. Em seguida o material foi transferido para um vidro relógio que permaneceu a uma temperatura de 60°C por 24 horas.

Para finalizar a obtenção da zeólita, foi necessário um tratamento térmico em mufla a 500°C a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ por 5 horas, a fim de desobstruir os sistemas de canais da zeólita ZSM-5.

2.3 Obtenção da Membrana Inorgânica (ZSM-5/ α -alumina)

Foi realizada uma mistura física dos dois sólidos: zeólita ZSM-5 (sintetizada com 5% de sementes) e a membrana cerâmica γ -alumina em pó. Após a mistura física foi realizada uma prensagem mecânica com quatro toneladas por dois minutos e em seguida a membrana inorgânica foi levada à mufla a 700°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 1 hora.



2.4 Caracterização

2.4.1 Difração de raios X

As amostras foram analisadas através do 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 $^{\circ}$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 5 $^{\circ}$ a 45 $^{\circ}$.

2.4.2 Adsorção Física de Nitrogênio

As características texturais das amostras foram avaliadas pelas isotermas de adsorção-dessorção de N $_2$ a -196 $^{\circ}$ C usando um equipamento da marca Micrometrics ASAP 2020 numa faixa de pressão relativa (p/p $_0$) variando entre 0,02 a 1,0.

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Estes experimentos foram realizados num microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Zeólita ZSM-5 foi caracterizada através das análises de Difração de raios X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio pelo método BET e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A membrana cerâmica γ -alumina e a membrana inorgânica ZSM-5/ γ -alumina foram caracterizadas através das análises de Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.1 Difratogramas de raios X

Pode ser visto através das Figuras 2, 3 e 4 os Difratogramas de raios X da membrana cerâmica γ -alumina, da zeólita

ZSM-5 e membrana inorgânica ZSM-5/ γ -alumina, respectivamente.

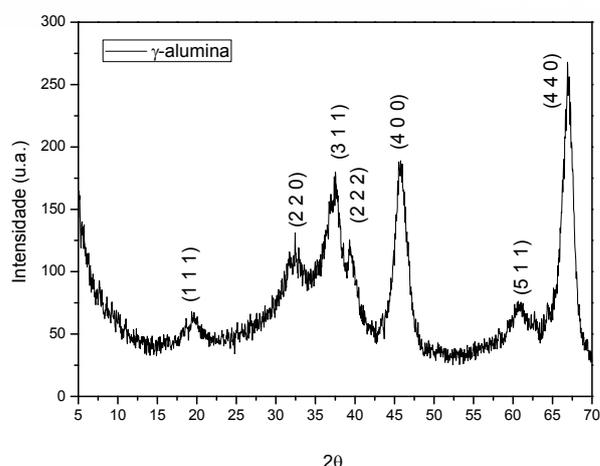


Figura 2 – Difratograma da membrana cerâmica γ -alumina.

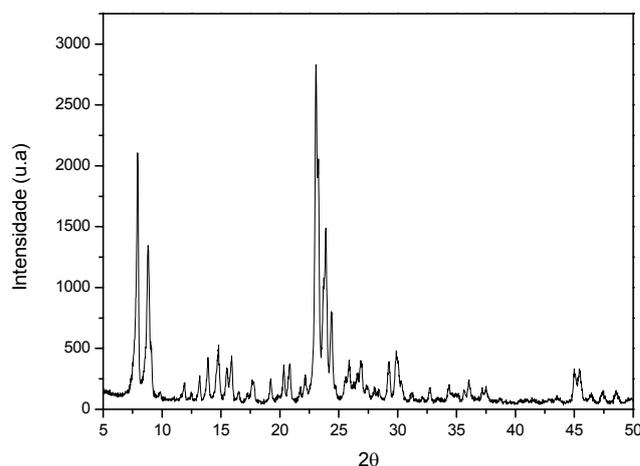


Figura 3 – Difratograma da zeólita ZSM-5.

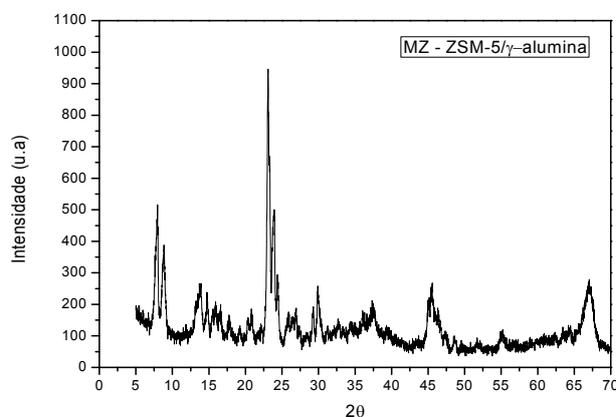


Figura 4 – Difratograma da Membrana Inorgânica ZSM-5/ γ -alumina.



Na Figura 2 observa-se os picos característicos e bem resolvidos da fase γ -alumina. Não há a presença de fases secundárias ou impurezas, sendo esta então, um material puro.

Na Figura 3 as características predominantes da zeólita ZSM-5 são evidenciadas. Esta apresenta cinco picos bem definidos: um duplete que se localiza em $2\theta = 7-9^\circ$ e um triplete em $2\theta = 23-25^\circ$. Não há presença de fases secundárias na estrutura, isto é, a mesma apresenta somente picos característicos da zeólita ZSM-5. Silva [2012] sintetizou a zeólita ZSM-5 e obteve resultados similares.

É possível identificar na Figura 4 os picos relacionados à fase zeolítica ZSM-5 e à fase correspondente da γ -alumina, mantendo-se os picos característicos após o processo de sinterização, conforme verificado na literatura [SCHEIBLER et al., 2014].

3.2 Adsorção Física de Nitrogênio

Pode ser vista através da Figura 5 as isotermas de Adsorção-dessorção do Nitrogênio para a zeólita ZSM-5 calcinada.

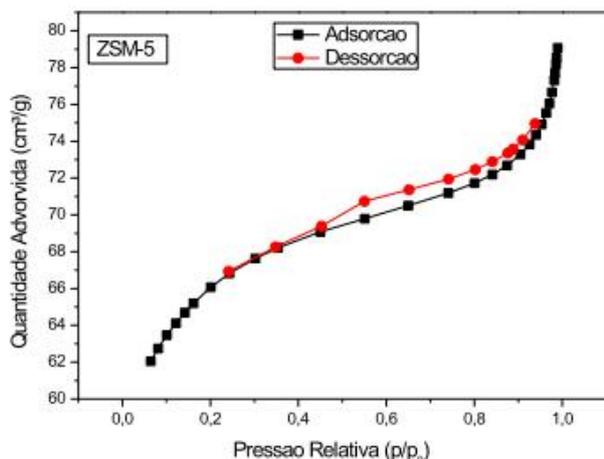


Figura 5 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da zeólita ZSM-5.

É possível verificar que a forma da curva de adsorção pode ser considerada uma combinação do tipo I e tipo IV de

acordo com a classificação da IUPAC, isto indica que a estrutura é microporosa. Dou et al., [2015] obteve resultados semelhantes.

A Tabela 1 apresenta os dados de análise textural e parâmetros cristalográficos da zeólita ZSM-5 calcinada.

Tabela 1 – Dados da análise textural da ZSM-5 obtidos por adsorção física de N_2 e Parâmetros cristalográficos baseados na análise via Difração de raios X.

Zeólita ZSM-5 Calcinada				
S_{BET} (m^2/g)	Volume de Microporos (cm^3/g)	Dimensão de cela unitária (Å)		
		a	b	c
224	0,12	22,439	20,258	13,434

Os parâmetros cristalográficos (dimensão de cela unitária) que se verifica na Tabela 1 estão em concordância com os dados relatados no IZA (International Zeolite Association) e com Santos [2014].

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

É possível observar os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura do suporte cerâmico γ -alumina, da zeólita ZSM-5 e membrana inorgânica ZSM-5/ γ -alumina, nas figuras 6, 7 e 8, respectivamente.

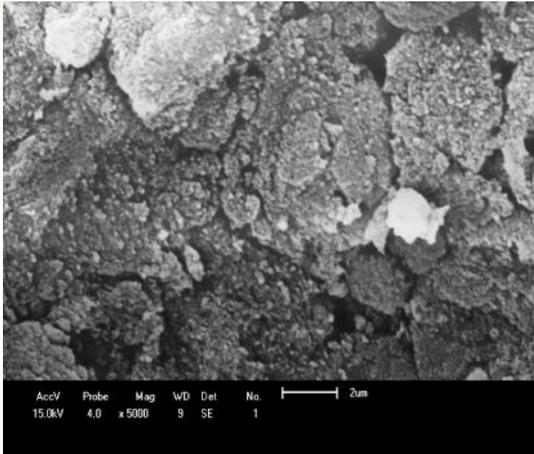


Figura 6 – Microscopia Eletrônica de Varredura da membrana cerâmica γ -alumina.

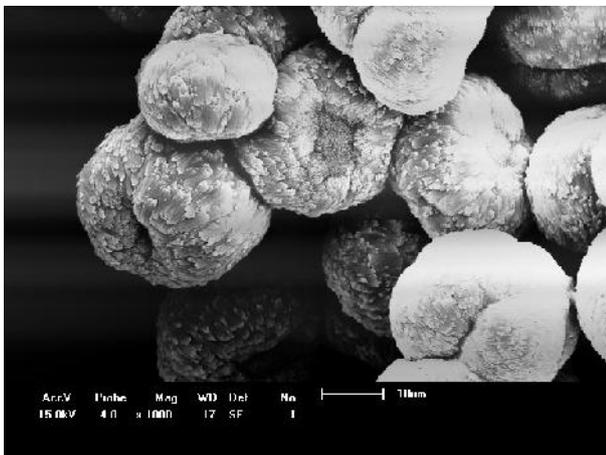


Figura 7 – Microscopia Eletrônica de Varredura da Zeólita ZMS-5.

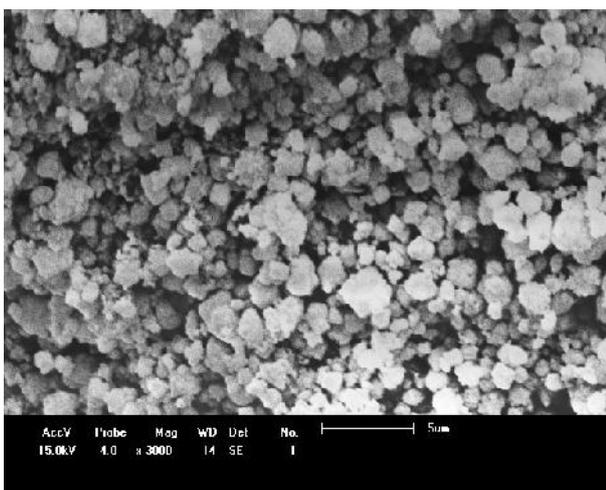


Figura 8 – Microscopia Eletrônica de Varredura da Membrana Inorgânica ZSM-5/ γ -alumina.

De acordo com a Figura 6, é possível verificar que a morfologia da membrana cerâmica γ -alumina evidencia a formação de uma estrutura homogênea e com presença de poros, conforme observado por Abedini et al., [2012].

Pode ser vista na Figura 7 um aglomerado de partículas com crescimento uniforme e formatos aproximadamente esféricos, afirmando a morfologia característica da zeólita ZSM-5.

Por fim observa-se uma estrutura heterogênea com ausência de trincos ou defeitos superficiais para a membrana inorgânica na Figura 8, enfatizando que esta apresenta uma morfologia de boa qualidade para uma membrana.

4. CONCLUSÕES

As análises de Difração de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Adsorção Física do Nitrogênio pelo método BET, comprovaram a formação da estrutura cristalina da zeólita ZSM-5.

A partir das análises de Difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura foi confirmada a formação da estrutura da membrana cerâmica γ -alumina.

A membrana inorgânica ZSM-5/ γ -alumina manteve os picos característicos da zeólita ZSM-5 e da membrana cerâmica γ -alumina verificando que sua após a mistura física, sua estrutura manteve-se inalterada. A morfologia dos materiais obtidos foi coerente e corrobora com a literatura, enfatizando assim que a membrana apresenta bons resultados.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH-25/ANP/Petrobras e a CAPES pelas bolsas concedidas e o apoio financeiro da PETROBRAS.



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDINI, S., PARVIN, N.; ASHTARI, P. **Preparation, characterization and microstructural optimization of a thin - alumina membrane on a porous stainless steel substrate.** Materials Science and Engineering A. v. 533 p. 1-8, 2012.
- ARMOA, M.H.; JAFELICCI JR., M. **Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas.** Ciência e Tecnologia: FATEC-JB, v. 2, n.1, p. 80-97, 2011.
- CARO, J.; NOACK, M.; KÖLSCH, P., SCHÄFER, R. **Zeolite membranes – state of their development and perspective.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 38, p. 3-24, 2000.
- DOU, B.; LV. G.; WANG. C.; HAO. Q.; HUI. K. **Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia.** Chemical Engineering Journal, v. 270, p.549-556, 2015.
- FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ H. J.; **Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre.** Cerâmica v. 46, p. 300, 2000.
- GIANNETO, G.; **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales,** Ed. Caracas, 1990.
- LAU, L. Y.; **BR PI 8506248,** 1987.
- LI, H.; HAAS-SANTO, K.; SCHYGULLA, U.; DITTMAYER, R.; **Inorganic microporous membranes for H₂ and CO₂ separation - Review of experimental and modeling progress.** Chemical Engineering Science, v. 127, p.401-417, 2015.
- LUNA, F. **Modificação de zeólita para uso em catálise.** Química Nova, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001.
- LUZ, A. B. Zeólitas: **Propriedades e Usos Industriais.** Cetem, 1995.
- PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; MIGNONI, M. L. **Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a Partir de Argilas Naturais.** Química Nova, v. 30, n. 1, 2007.
- RANGEL, M. do C.; **Membranas Inorgânicas e Reatores Catalíticos.** Química Nova, v. 20, n. 2, p.486-492, 1997.
- SANTOS, E. R. F. **Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/g-alumina, MCM-41/g-alumina, e composto MFI-MCM-41/g-alumina) destinadas a separação emulsão óleo-água.** 2014, 130p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Campina Grande-PB.
- SCHEIBLER, J. R.; SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ -Alumina) in the oil/water separation process. Desalination and Water Treatment,** v.1 p. 1-7 , 2014.
- SILVA, E. D. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 – Avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano.** 2012, 163p. Tese de Doutorado, Universidade de São Carlos – UFSCAR, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. São Carlos-SP.