

APLICAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES SBA-15 E Al-SBA-15 COMO ADSORVENTES NA SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA

J. C. Marinho (1); G. N. Rached (1); M. G. F. Rodrigues (1)

¹Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: janaina.esa@gmail.com

RESUMO: Este trabalho propõe caracterizar e avaliar as peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10) onde foram avaliados como adsorventes no processo de separação óleo emulsionado em água. Investigar o potencial das razões Si/Al na separação óleo/água e a influência da razão Si/Al. Os adsorventes foram preparados pelo método hidrotérmico convencional. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados da caracterização dos adsorventes evidenciaram que os materiais foram obtidos com êxito, observando através das caracterizações a fase hexagonal do material e bandas de adsorções presentes no material coerente com a literatura. No entanto, as peneiras moleculares sintetizadas foram utilizadas como adsorventes no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito, os quais comprovaram que a peneira molecular Al-SBA-15 (Si/Al=10) obteve maior percentagem de remoção comparado ao SBA-15 e possuindo grande potencial na separação óleo/água.

Palavras-chave: Al-SBA-15, adsorvente, óleo/água.

INTRODUÇÃO

Um grande enfoque tem sido dado à preservação do meio ambiente, principalmente quando se trata de recursos naturais não renováveis. A fiscalização através dos órgãos competentes, com relação aos impactos ambientais e a preservação do meio ambiente têm estimulado as indústrias a se preocuparem com o tratamento dos seus efluentes (1).

O despejo de óleos e graxas em afluentes é um problema que ocorre com a água lançada por várias indústrias tais como: refinarias de petróleo e alimentícias. O efluente de emulsões do tipo óleo-água é encontrado na indústria de petróleo durante sua produção, refinamento e ao longo de todo o processo, chamado de água produzida (2).

A fim de melhorar a qualidade da água, pesquisas estão sendo desenvolvidas em função dos problemas oriundos do descarte de água em alto mar a fim de enquadrá-las nas normas ambientais. Alguns dos materiais que tem sido utilizado como adsorventes na remoção de compostos orgânicos são denominados como sólido

inorgânico. A conveniência desses materiais manifesta em suas estruturas que permite o acesso de moléculas de determinado diâmetro e extensas superfícies e cavidades internas onde ocorrem processos de adsorção (3).

O termo “peneira molecular” foi introduzido para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético inferior ou superior aos diâmetros dos poros das zeólitas. Diâmetro cinético corresponde ao menor tamanho que uma determinada molécula atinge, quando ela está em movimento. Essa propriedade, também definida como seletividade de forma, foi, então, tida como a base da arquitetura de novos tipos de materiais zeolíticos (4).

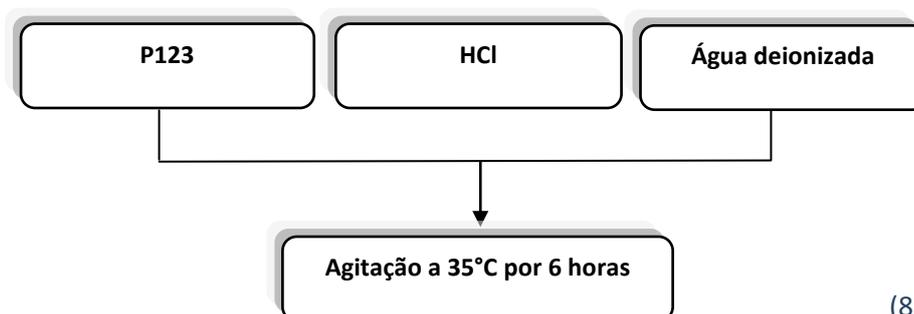
Este trabalho teve por objetivo sintetizar as peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10) e avaliar o seu desempenho como adsorvente em sistemas de separação de emulsão óleo/água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da peneira molecular SBA-15

Baseado no procedimento experimental adaptado do trabalho de Zhao (5). Na síntese da SBA-15, os reagentes foram misturados para obter um hidrogel reativo com composição molar: 1.0 SiO₂: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O. Os reagentes foram misturados e mantidos sob aquecimento a 35°C por 24 horas (pH = 1) para obter um gel homogêneo; depois a mistura foi transferida para a autoclave e acondicionado em estufa por 48 horas, previamente aquecida a 100°C. O material retirado da estufa foi lavado com água destilada e seco a 60°C por 24 horas. Após esse processo o material obtido foi calcinado para total remoção do P123 dos poros da peneira molecular mesoporosa, em uma mufla, a temperatura de 550 °C com rampa de aquecimento de 5°C/min permanecendo nesta temperatura por 8 horas.

Na Figura 1 está apresentado o diagrama para síntese da SBA-15.



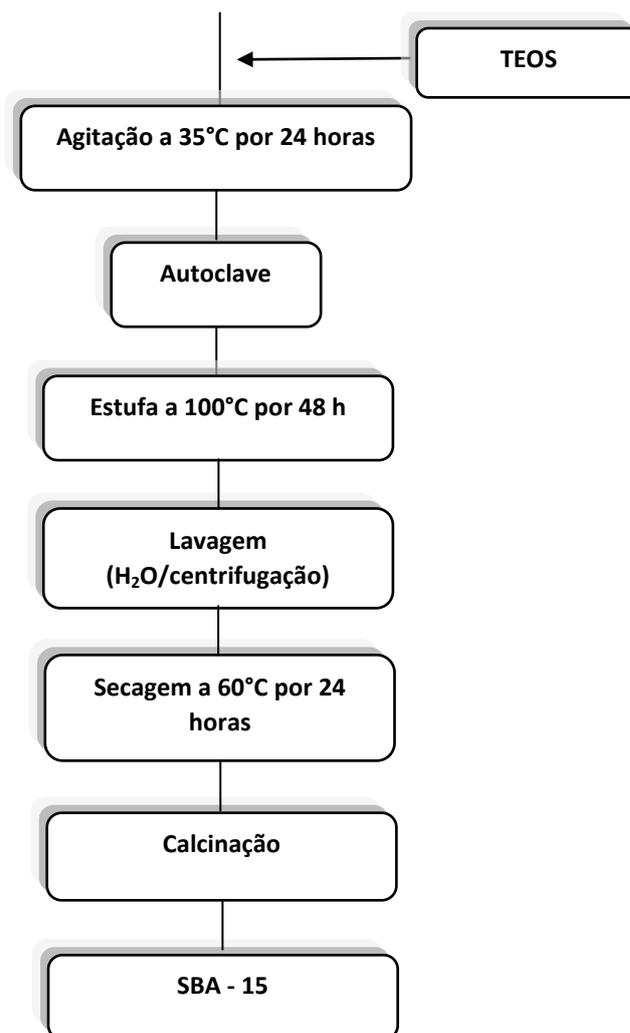
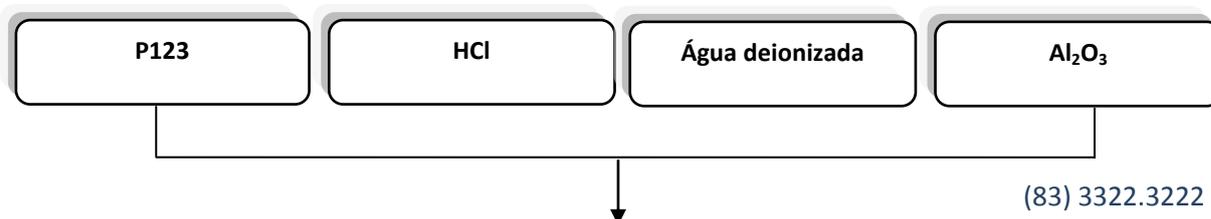


Figura 1. Diagrama da metodologia da síntese da peneira molecular SBA-15.

Síntese da peneira molecular Al-SBA-15

Baseado no procedimento experimental adaptado do trabalho de Zhao (5) foi realizada a preparação da peneira molecular SBA-15, acrescentando pseudobohemita (Oxidróxido de alumínio AlOOH), razão Si/Al=10, como fonte de alumínio na síntese, gerando a peneira molecular Al-SBA-15. A calcinação foi realizada a 550 °C (10°C/min) durante 8 horas, gerando Al-SBA-15 calcinada.

Na Figura 2 está apresentado o diagrama para síntese da Al-SBA-15 (Si/Al=10).



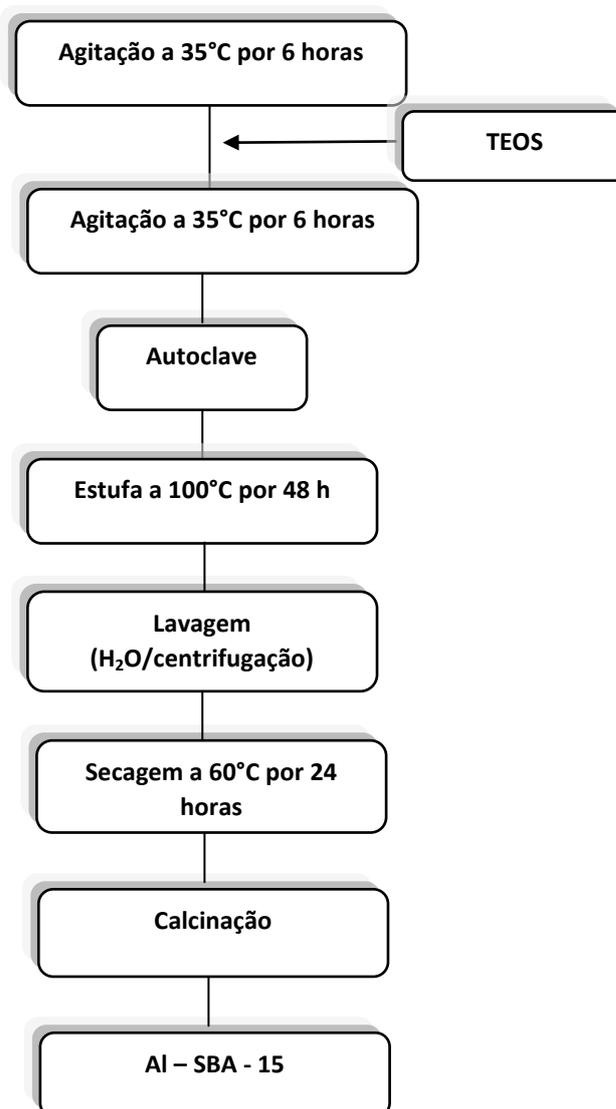


Figura 2. Diagrama da metodologia da síntese da peneira molecular Al-SBA-15 (Si/Al=10).

Caracterização

Difração de raios X (DRX): Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de $2^\circ (2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 0,5 a 10° .

Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): As peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10 e 100) foram caracterizados através pelo método do pó, numa região de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. O aparelho utilizado para análise de FTIR

foi um espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB-102 séries FT-IR.

Preparação das emulsões óleo/água

Para a realização dos ensaios de banho finito, serão produzidas emulsões óleo/água com concentrações de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm. O óleo utilizado na preparação das emulsões será o óleo lubrificante, da marca Lubrax. As emulsões serão preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos.

Realização do Banho Finito

Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com o procedimento a seguir: Foi adicionado 0,5 g do adsorvente a 50 ml das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 ppm. Após a adição, o conjunto (emulsão óleo/água + adsorvente) foi levado para a agitação mecânica, variando de 100, 200 e 300 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (6). Após este período, as amostras foram analisadas quanto ao teor de óleo.

Determinação do teor de óleos e graxas

Método do Clorofórmio

A concentração de óleo presente na fase aquosa (emulsões óleo/água) foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. 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 (7) e de águas produzidas. Neste comprimento de onda serão observadas as faixas referentes às ligações C-H de aromáticos presentes no meio. As análises de absorvância foram lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução teve como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo.

Percentual de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (Qeq)

A espectrofotometria de UV – Visível é utilizada para a determinação de teor de óleos e graxos presentes na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (Qeq) foi obtida através da Equação (1) respectivamente:

$$\%Rem = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que:

%Rem: percentagem de remoção

C_o : concentração da solução inicial ($mg.L^{-1}$)

C : concentração da amostra ($mg.L^{-1}$)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X

Os resultados de difração de raios X das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10) calcinadas podem ser observados a partir das Figuras 3 (a) e (b).

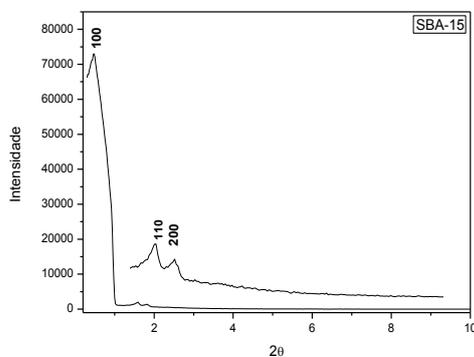


Figura 3a. Curvas de Difração de Raios X da peneira molecular SBA-15.

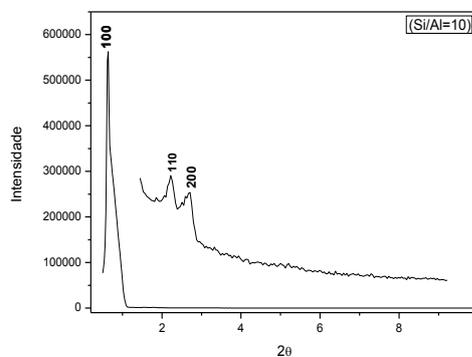


Figura 3b. Curvas de Difração de Raios X da peneira molecular Al-SBA-15 (Si/Al=10).

Nas Figuras 3 (a) e (b) são apresentadas curvas de difração de raios X das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al= 10), em baixo ângulo (0,5-10°). Verifica-se a presença de três picos, característicos de materiais mesoporosos do tipo SBA-15. O primeiro pico apresenta uma elevada intensidade, atribuída a linha de reflexão do plano (100) e os outros dois com menores intensidades, que são correspondentes às reflexões dos planos (110) e (200) caracterizando assim a estrutura hexagonal

mesoporosa conforme descrito por (8). Conforme análise dos resultados verificou-se que o processo de calcinação do material não comprometeu de maneira significativa a estrutura de simetria hexagonal do suporte, o que é observado pela presença de três pontos de reflexão (100), (110) e (200).

Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10) podem ser verificados por meio das Figuras 4 (a) e (b), nesta ordem. As análises foram conduzidas com o objetivo de identificar as frequências vibracionais e suas respectivas ligações inorgânicas presentes nas estruturas.

Observa-se nas Figuras 4 (a) e (b) espectros de infravermelho na região de 600 a 4000 cm^{-1} dos materiais mesoporosos SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10) apresentando bandas referente às ligações Si-Al-Si (797cm^{-1}), Si-OH (955cm^{-1}), Si-O-Si (1052 cm^{-1}), água adsorvida (1650 cm^{-1}) e grupos hidroxilas internos e externos ($3223\text{-}3530\text{ cm}^{-1}$) que correspondem à peneira molecular mesoporosa (9).

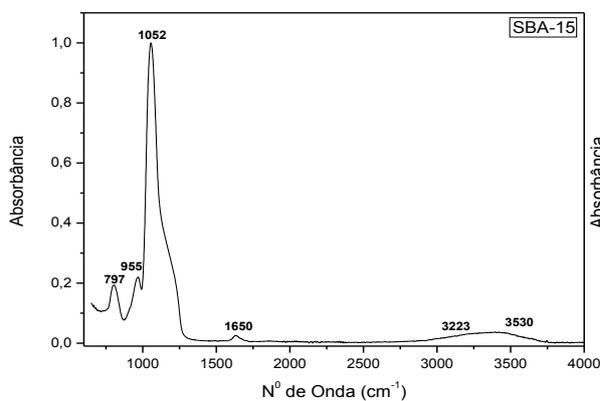


Figura 4a. Espectros na região do infravermelho da peneira molecular SBA-15.

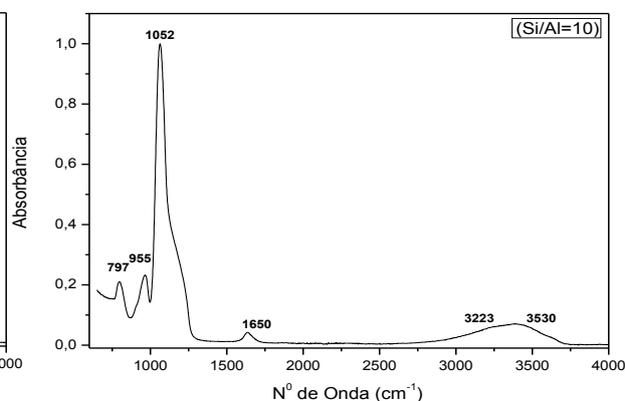


Figura 4b. Espectros na região do infravermelho da peneira molecular Al-SBA-15 (Si/Al=10).

Analisando todos os espectros foi possível verificar que todas as amostras possuem perfil de bandas similares, apresentando-se praticamente dentro das mesmas faixas de comprimento de onda, pois referem - se ao mesmo tipo de material.

Percentagem de remoção emulsão óleo/água

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados referentes à percentagem de remoção de óleo no equilíbrio para o sistema de remoção de óleo de emulsões óleo/água pelos adsorventes SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10).

Tabela 1: Percentagem de remoção de óleo usando as peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10).

Testes	Concentração (mg.L ⁻¹)	Agitação (rpm)	% Rem SBA-15	% Rem Al-SBA-15
1	100	100	-	60,31
2	300	200	96,82	97,88
3	300	200	83,06	92,01
4	500	300	83,54	91,19
5	300	200	79,89	91,53
6	100	300	-	93,65
7	500	100	95,25	98,42

Observou-se pelos resultados apresentados na Tabela 1 que houve acréscimo na capacidade de adsorção pela presença do Alumínio na peneira molecular SBA-15. Onde foram utilizadas as mesmas condições de agitação e concentração é possível observar que a peneira molecular Al-SBA-15 tem uma maior capacidade de remoção de óleo do que a peneira molecular SBA-15.

CONCLUSÕES

As peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al= 10) foram sintetizada com êxito, conforme comprovado pelas técnicas de DRX e FTIR.

Padrões de difração de raios X mostraram que os picos característicos da estrutura foram preservados após a introdução do alumínio. Observou-se que as peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 foram obtidas com alto grau de ordenação hexagonal.

Mesmo não havendo uma mudança significativa na estrutura do material, percebe-se que a remoção de óleo foi mais elevada quando aplicado a peneira molecular Al-SBA-15 em relação a peneira molecular SBA-15.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro, e a CAPES e o CNPq pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- (1) FU, F.; WANG, Q.; Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Removal Of Heavy Metal Ions From Wastewaters: A Review, p 407-418, 2011.
- (2) AHMADUN. F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment, J. Hazard. Mater, v.170, p.530-551, 2009.
- (3) BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, Y. B.; SCHELENKER, I. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. Journal of the American Chemical Society, v. 114, p. 10843, 1992.
- (4) CORIOLANO, A. C. F.; MELO, P. M. G.; ARAUJO, A. S.; SILVA, C. G. C.; ARAÚJO L. C. L. F. Pirólise de resíduo de petróleo utilizando material mesoporoso do tipo Al-SBA-15. Revista Eletrônica de Petróleo e Gás. Ano 3, n. 1, p. 39-48, 2015.
- (5) ZHAO, D. Y., HUO, Q. S., FENG, J. L., CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998.
- (6) CURBELO ,F. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p.88, 2002.
- (7) HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P. e RODDIE, B. D., Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea

oil platforms. Marine pollution Bulletin, v. 38, n.12, p.1141-1151, 1999.

(8) ZHAO, D. Y., HUO, Q. S., FENG, J. L., CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

(9) SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHA, P. K.; LAL, K. B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. Applied Catalysis A: General, v. 242, p.347-364, 2003.