

# FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS ZEOLÍTICAS Y/Y-ALUMINA USANDO OS MÉTODOS DE FRICÇÃO E DIP-COATING E SUA AVALIAÇÃO NA SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Maria Eduarda Barbosa Araujo<sup>1</sup>; Antusia dos Santos Barbosa<sup>1</sup>; Antonielly dos Santos Barbosa<sup>1</sup>;  
Meiry Glaucia Freire Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: [antusiasb@hotmail.com](mailto:antusiasb@hotmail.com)

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, considerável atenção tem sido dada para a descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente. Águas residuais oleosas são comumente descarregadas por grandes siderúrgicas e indústrias relacionadas ao processamento de petróleo e é um grande problema de poluição de várias indústrias, devido à dificuldade no seu tratamento (YI *et al.*, 2011).

Efluentes provenientes de refinaria apresentam composição química bastante complexa. Além de uma grande quantidade de óleo, podem conter uma série de poluentes derivados de várias fontes em função dos diferentes processos empregados no refino do petróleo. O descarte dos efluentes oleosos só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos. A concentração máxima permitida de óleo e sólidos nos efluentes depende da legislação de cada país (VASANTH *et al.*, 2013).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, determina que efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e adequação às condições, padrões e exigências definidas na Resolução nº 357 (CONAMA, 2005), que determina que o lançamento da água produzida nos corpos aquáticos deverá apresentar uma concentração de óleos e graxas de até 20 mg/L, com relação ao descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393/2007 do CONAMA (2007), que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Entre os vários processos existentes para tratamento de efluente oleoso, o processo de separação por membrana vem demonstrando ser um processo bastante eficiente (VASANTH *et al.*, 2011). Os estudos realizados nas últimas décadas têm demonstrado que a separação por membranas é uma técnica limpa e eficaz para o tratamento de efluentes oleosos (KARIMNEZHAD *et al.*, 2014). A mesma tem uma alta eficiência de remoção de óleo, baixo custo de energia e design compacto em comparação com os tratamentos tradicionais. No entanto, a obstrução da membrana é um problema grave e um programa rigoroso de retrolavagem (fluxo oposto ao da filtração) e uso de produtos químicos é muitas vezes necessário para manter o desempenho da membrana (CUI *et al.*, 2008; SU *et al.*, 2012).

As membranas inorgânicas, tais como membranas cerâmicas e de carbono são bastante adequadas para processos que envolvem altas temperaturas e ambientes químicos agressivos e têm sido aplicadas com sucesso para o tratamento de águas residuais oleosas (CHEN *et al.*, 2009). As membranas inorgânicas são usadas em diferentes aplicações, devido apresentar vantagens como: estabilidade a altas temperaturas e a resistência à pressão, boa estabilidade química, alta resistência mecânica, durabilidade e boas propriedades anti-incrustante. As membranas inorgânicas podem ser

produzidas a partir de alumina, mulita, cordierita, sílica, zirconia e outros óxidos (GALLEGO-LIZON *et al.*, 2002).

Entre as membranas inorgânicas estão as membranas zeolíticas. Elas apresentam excelentes desempenhos de separação em vários campos, podendo ser aplicadas em separação de gases, na catálise e em separação de líquidos (ZENG; GUO, 2014). As membranas zeolíticas tem atraído cada vez mais atenção em processos de separação de mistura óleo/água, por sua excelente resistência química a ácidos e soluções salinas e também resistência à corrosão (WEN *et al.*, 2013).

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na síntese de membranas zeolíticas e remoção óleo água (BARBOSA *et al.*, 2015) onde foram investigados as melhores formas de tratamentos de efluentes oleosos utilizando argilas e membranas zeolíticas. Com isto, este trabalho consiste em sintetizar as membranas zeolíticas Y/ $\gamma$ -alumina utilizando os métodos de crescimento secundário (fricção e dip-coating) e sua avaliação no processo de separação emulsão óleo/água.

## **METODOLOGIA/Membrana cerâmica**

**Síntese da alumina:** A síntese da alumina foi realizada por 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  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e patamar de 2 horas.

**Preparação da membrana cerâmica:** Preparou-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina obtida anteriormente; 0,2% de PABA 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  $60^\circ\text{C}$ ; 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 toneladas.

## **Síntese das Membranas Zeolíticas (Y/ $\gamma$ -alumina)/Método de Crescimento Secundário - Rubbing**

Uma quantidade de semente da zeólita Y foi friccionada (semeada) na superfície da membrana cerâmica (BARBOSA 2015). Em seguida a membrana cerâmica semeada foi colocado em cadinhos de teflon contendo a mistura reacional da zeólita Y, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 7 horas. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon foi retirado da autoclave onde foi verificado um sólido branco depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana zeolítica, separado de uma solução aquosa. Este precipitado é representado pela zeólita Y. Por fim 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.

## **Método de crescimento secundário - Dip coating**

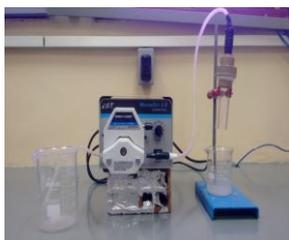
A superfície da membrana cerâmica ( $\gamma$ -alumina) foi semeada por Dip coating utilizando uma dispersão de etanol contendo 5 % de sementes da zeólita Y. As membranas foram mergulhadas a esta dispersão, onde permaneceram por um período de 1 min e em seguida foram secos a  $60^\circ\text{C}/\text{min}$ . Este procedimento foi repetido três vezes. O procedimento do tratamento hidrotérmico (cristalização da membrana zeolítica) foi o mesmo descrito anteriormente no procedimento do método de crescimento secundário (Rubbing).

## Preparação da Emulsão óleo/água

As emulsões foram preparadas utilizando-se água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SL SAE 20W/50 – API SL. Foram produzidas emulsões óleo/ água com concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup>. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa de 17000 rpm, rotação suficiente do agitador de alta rotação para a formação da emulsão, durante 20 min.

## Desempenho das membranas zeolíticas (Y/γ-alumina)

Os desempenhos das membranas zeolíticas no que se refere ao fluxo do permeado foram analisados em um sistema de separação emulsão óleo/água com fluxo contínuo (coluna), em escala de laboratório. Para os ensaios de separação emulsão óleo/água foi utilizada uma coluna de separação de vidro e uma bomba peristáltica - Masterflex (Figura 1).



**Figura 1.** Coluna de vidro de separação por membrana e sistema de fluxo contínuo utilizado nos testes de separação emulsão água/óleo (coluna), em escala de laboratório.

As coletas do permeado foram realizadas em intervalos de 10 min por um período total de 60 min para cada membrana. Para o cálculo do fluxo permeado das membranas zeolíticas foi usada a Equação.

$$Fluxo = \frac{V_{\text{água}}}{t \times A}$$

Em que:

v = volume (L), t = tempo de permeado (h), A = área da membrana (m<sup>2</sup>)

## Determinação da Concentração de Óleo

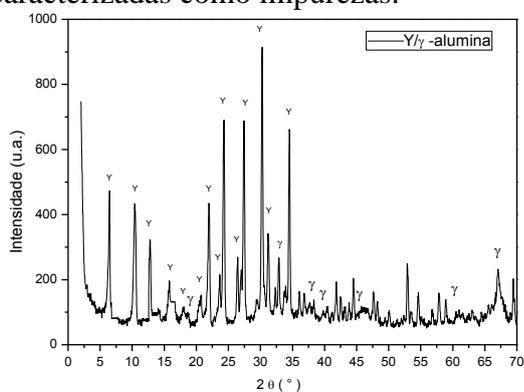
O óleo contido nas amostras foi determinado por meio de análises de absorvância utilizando Espectrofotômetro de UV - Visível. Inicialmente preparado, uma curva de calibração, de absorvância versus concentração utilizando concentrações conhecidas de óleo. A curva construída é nas concentrações de 0 a 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 (GREENBERG *et al.*, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999) 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 foram feitas nesse comprimento de onda. Este procedimento de execução tem como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo lubrificante. O método utilizado foi padronizado e verificado que para o processo de extração do óleo a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, com tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra. A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consistiu em coletar 5ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos, e após a separação da fase, foi realizado a coleta da

fase solvente (clorofórmio + óleo) com o auxílio de uma seringa. Realizou-se a leitura da absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro. Por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

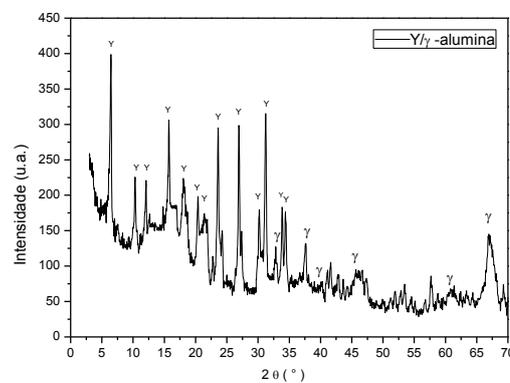
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das membranas zeolíticas Y/ $\gamma$ -alumina, obtidos a partir do método do crescimento secundário – Rubbing, e Dip-coating estão apresentados nas Figuras 2 e 3.

Os difratogramas das membranas zeolíticas obtidas apresentaram duas fases distintas, uma das fases é caracterizada por picos da zeólita Y, com picos na região de  $2\theta = 6,2^\circ$ ;  $10,3^\circ$ ;  $12,5^\circ$ ;  $15,8^\circ$ ;  $18,5^\circ$ ;  $20,0^\circ$ ;  $23,4^\circ$ ;  $26,8^\circ$ ; e  $31,0^\circ$  e a outra fase com picos característicos da  $\gamma$ -alumina, no intervalo de  $2\theta = 19^\circ$ ,  $2\theta = 32-45^\circ$  e  $2\theta = 60-67^\circ$  de acordo com as fichas JCPDS 43-0168 e JCPDS Card No. 10 – 0425, respectivamente. Não foi observada a presença de outras fases zeolíticas caracterizadas como impurezas.



**Figura 2.** Difratograma da membrana zeolítica Y/ $\gamma$ -alumina, a partir do método do crescimento secundário – Rubbing.

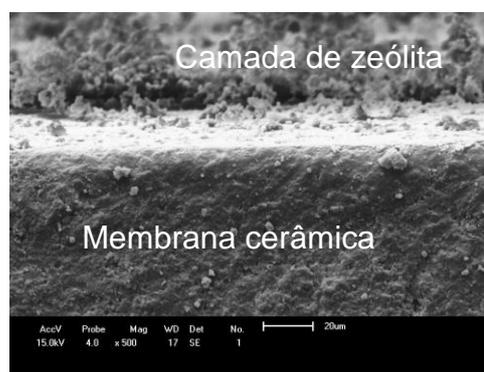


**Figura 3.** Difratograma da membrana zeolítica Y/ $\gamma$ -alumina, a partir do método do crescimento secundário – Dip-coating.

Nas Figura 4 e 5 estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das membranas zeolíticas Y/ $\gamma$ -alumina, obtidos a partir do método do crescimento secundário – Rubbing e Dip-coating.



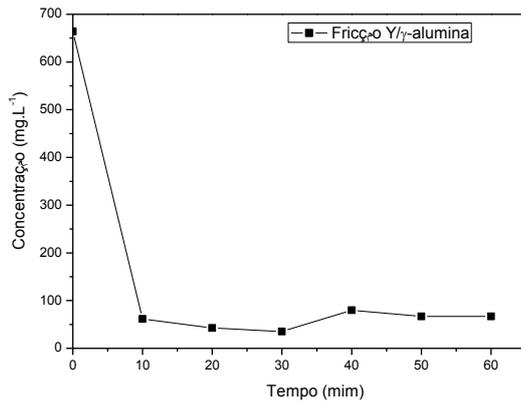
**Figura 4.** Micrografia da membrana zeolítica Y/ $\gamma$ -alumina, obtido a partir do método do crescimento secundário – Rubbing.



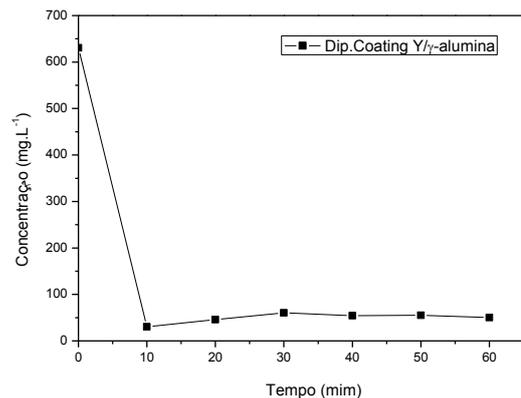
**Figura 5.** Micrografia da membrana zeolítica Y/ $\gamma$ -alumina, obtido a partir do método do crescimento secundário – Dip-coating.

Foi observado a partir das imagens apresentadas nas Figuras 4 e 5 que a camada superficial da membrana cerâmica  $\gamma$ -alumina foi completamente coberta por cristais da zeólita Y, mostrando que os métodos de crescimento secundário – Rubbing e – Dip-coating foram bastantes eficientes na obtenção das membranas zeolíticas Y/ $\gamma$ -alumina. Também é possível observar uma estrutura formada por aglomerados de partículas, apresentando uma estrutura homogênea e com presença de poros (ITOH *et al.*, 2015).

A concentração do permeado em função do tempo de filtração para o experimento utilizando as membranas zeolíticas Y/ $\gamma$ -alumina é observado nas Figuras 6 e 7.



**Figura 6.** Concentração do permeado em função do tempo filtração para a membrana zeolítica Y/ $\gamma$ -alumina obtida pelo método de crescimento



**Figura 7.** Concentração do permeado em função do tempo filtração para a membrana zeolítica Y/ $\gamma$ -alumina obtida pelo método de crescimento

A partir da Figura 6 pode-se verificar um decréscimo de 90,72% na concentração do permeado nos primeiros 10 minutos de filtração, 93,57% em 20 minutos e 94,66% em 30 minutos, levando em consideração a concentração inicial. Com 40 minutos de filtração observa-se um leve aumento na concentração de óleo no permeado, diminuindo sua capacidade de remoção para 87,95%, a mesma permaneceu praticamente constante até o final do processo de filtração. Este fato pode ser causado devido ao processo de filtração frontal, ou seja, perpendicular a superfície, favorecendo a passagem das gotículas menores de óleo presentes no interior dos poros da membrana aumentando a concentração de óleo no permeado.

Observa-se (Figura 7) um decréscimo de 95,20% na concentração do permeado nos primeiros 10 minutos de filtração, levando em consideração a concentração inicial. Após esse período praticamente não se observa alteração da concentração, isto é apresentou-se estável durante o intervalo de tempo de 50 minutos de filtração.

A eficiência de separação para a emulsão óleo/água das membranas zeolíticas Y/ $\gamma$ -alumina, obtidas pelos métodos de crescimento secundário, apresentaram comportamento satisfatório com valores de remoção superior a 90%. A eficiência da separação foi calculada através da razão entre a concentração do permeado e concentração inicial da emulsão.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos por DRX e MEV das membranas zeolíticas foi comprovado que as condições de preparação foram adequadas, uma vez que foram observadas duas fases distintas das membranas zeolíticas com ausência de impurezas. As membranas zeolíticas obtidas (métodos de crescimento secundário) apresentaram um alto desempenho para separação óleo/água ( $\geq 90\%$ ). Sendo assim as membranas são bastante promissoras no processo de separação emulsão óleo/água.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a Petrobras pelo auxílio financeiro e a Capes pelas bolsas de Doutorado e Pós-doutorado concedidas.

## **REFERÊNCIAS**

YI, X. S.; YU, S. L.; SHI, W. X.; SUN, N.; JIN, L. M.; WANG, S.; ZHANG, B.; MA, C.; SUN, L. P. Desalination. v.281, p.179–184, 2011.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Desalination. v.320, p.86–95, 2013.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Journal of Membrane Science. v.379, p.154–163, 2011.

KARIMNEZHAD, H.; RAJABI, L.; SALEHI, E.; DERAKHSHAN, A. A.; AZIMI, S. Applied Surface Science. v.293, p.275–286, 2014.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. Journal of Membrane Science. v.325, p.420–426, 2008.

SU, C.; XU, Y.; ZHANG, W.; LIU, Y.; LI, J. Applied Surface Science. v.258, p.2319–2323, 2012.  
CHEN, W.; SU, Y.; ZHENG, L.; WANG, L.; JIANG, Z. Journal of Membrane Science. v.337, p.98–105, 2009.

GALLEGO-LIZON, T.; EDWARDS, E.; LOBIUNDO, G.; SANTOS, L.F.D. Journal of Membrane Science. v.197, p.309–319, 2002.

ZENG, J.; GUO, Z. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. v.444, p.283–288, 2014.  
WEN, Q.; DI, J.; JIANG, L.; YU, J.; XU, R. Chemical Science. v.4, p.591–595, 2013.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M.G.F. Desalination and Water Treatment, v. 1, p. 1-8, 2015.

BARBOSA, A.; S. Tese apresentado ao Programa do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R.; CLESCERI, L. S. APHA – American Public Health Association, 16° Edição, p. 498-499, 1985.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D., Marine pollution Bulletin, v. 38, p. 1141-1151, 1999.

ITOH, N.; ISHIDA, J.; KIKUCHI, Y.; SATO, T.; HASEGAWA, Y. Separation and Purification Technology. v. 16, p. 346–352, 2015.

