



SÍNTESE DA MEMBRANA ZEOLÍTICA Y/ γ -ALUMINA E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS

Jonas Ribeiro de Araújo¹; Antonielly dos Santos Barbosa²; Antusia dos Santos Barbosa³; Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁴

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – jonaseq2011@gmail.com

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – antoniellybarbosa@yahoo.com.br

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

⁴Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química meirygfr@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a síntese da membrana zeolítica Y/ γ -alumina por meio do método de crescimento secundário – *Rubbing*, bem como avaliar o comportamento adsorptivo da membrana zeolítica Y/ γ -alumina em solventes orgânicos, visando uma posterior aplicação dessa membrana na remoção de contaminantes orgânicos da água. As respectivas amostras preparadas: zeólita Y, suporte cerâmico γ -alumina e membrana zeolítica Y/ γ -alumina foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por meio dos resultados obtidos para a Difração de Raios X e para a Microscopia Eletrônica de Varredura, foi possível observar que o método de síntese utilizado para a preparação da membrana zeolítica Y/ γ -alumina mostrou-se eficaz. Em relação ao teste de capacidade de adsorção, a membrana zeolítica Y/ γ -alumina apresentou uma maior afinidade para a gasolina.

Palavras-chave: Membrana zeolítica Y/ γ -alumina, zeólita Y, suporte γ -alumina, *Rubbing*, capacidade de adsorção.

1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento das indústrias de petróleo e gás, petroquímica, farmacêutica, indústrias metalúrgicas e de alimentos, levou à grande produção de águas residuais contendo poluentes orgânicos. A necessidade de tratar as águas é um desafio inevitável. Além disso, os rápidos crescimentos populacional e econômico levaram a uma maior demanda por água potável principalmente em áreas com escassez de água (Shannon et al, 2008).

Esses compostos orgânicos são tóxicos, mesmo em baixas concentrações, para os microrganismos que são responsáveis pela biodegradação em sistemas de tratamento de esgotos convencionais. As principais responsáveis pela poluição destas águas são as indústrias petroquímica e de refino de petróleo, plantas de fabricação de aço e de metal, indústrias metalúrgicas, além do derramamento de óleo no mar durante o transporte. As emulsões óleo/água são feitas no sentido de recuperar o óleo proveniente dos reservatórios dos campos



de petróleo, uma vez que a taxa de degradação natural do óleo é extremamente baixa e os filmes de óleo podem dificultar o processo natural da oxigenação da superfície da água, bem como pode evitar a penetração da radiação solar, o que põe em perigo a vida aquática. Esse efluente deve atender aos padrões estabelecidos pelos órgãos reguladores competentes, sejam estes órgãos presentes em uma esfera municipal, estadual ou federal (Kundu et al., 2013).

Segundo Nikkhah et al. (2014), diferentes técnicas têm sido desenvolvidas para a remoção de contaminantes de óleo a partir de água. Eles são classificados em métodos químicos, biológicos e físicos. Estes incluem diferentes tipos de filtros, a dosagem química, osmose, separação por gravidade, ultra-filtração, micro-filtração, os processos biológicos, flotação por ar, biorreator de membrana, coagulação química, eletrocoagulação e eletroflotação reversa.

Dentre as técnicas desenvolvidas para o tratamento de efluentes, a remoção do óleo a partir de emulsões de óleo em água (águas oleosas) é um aspecto importante no controle da poluição. Em estações de tratamento de águas residuais, muitas técnicas tradicionais são utilizadas para a separação de efluentes oleosos. A separação por membrana, desenvolvida nos últimos 50 anos, é uma das técnicas de separação de emulsões que contêm gotículas de óleo com um diâmetro inferior a 20 μm (Abbasi et al., 2010).

As membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde cristais de zeólitas crescem em forma de filme contínuo sobre um suporte comercial meso ou macroporoso (α , γ - alumina, titânio ou aço inoxidável), de geometria plana ou tubular que proporciona resistência mecânica à membrana (Caro et al., 2008). Essas membranas zeolíticas

constituem uma alternativa em termos de separação de misturas de espécies que apresentam diferenças de tamanho ou de propriedades de adsorção, por que a separação dessas misturas é difícil de ser realizada utilizando membranas poliméricas ou outras operações de separação (Okamoto et al., 2001). As propriedades de transporte (isto é, permeação e eficiência de separação) das membranas zeolíticas dependem, em grande extensão, dos aspectos microestruturais da membrana e da arquitetura das membranas e módulos. (Burggraaf et al., 1996). Com a combinação das propriedades de adsorção e de peneiramento molecular, as membranas zeolíticas são úteis para a separação contínua de misturas contendo moléculas não adsorventes, ou diferentes compostos orgânicos, ou misturas de gases/vapores permanentes ou água/produtos orgânicos.

Tendo em vista isso, esse trabalho tem como objetivo produzir a membrana γ -alumina almejando a aplicação da mesma no tratamento de águas residuais.

2. METODOLOGIA

2.1 Experimental

2.1.1 Síntese da zeólita Y

A síntese da zeólita Y foi realizada utilizando o método descrito por Ginter et al. (1992). A zeólita Y foi sintetizada por meio do uso dos seguintes reagentes: hidróxido de sódio (NaOH, Vetec), aluminato de sódio (NaAlO_2 , Aldrich), silicato de sódio (Na_2SiO_3 , Vetec) e água deionizada. Foram preparados dois géis denominados de gel de semente (gel A) e gel de síntese (gel B). Para a produção do gel A, misturou-se 19,95 de água deionizada + 4,07g de hidróxido de sódio + 2,09g de aluminato de sódio. Em seguida, essa mistura foi agitada em um Becker até total dissolução, denominando de solução (1). Na sequência, adicionou-se 8,548g de silicato de sódio + 14,256g



de água deionizada na solução (1) e deixou-se sob agitação por um período de 24h em temperatura ambiente. Após o período de 24h, prepara-se outro gel através dos seguintes passos: Mistura-se em um Becker 32,851g de água deionizada + 0,039g de hidróxido de sódio + 3,279g de aluminato de sódio e agita-se até dissolver, denominado de solução (2). Em seguida, adiciona-se 22,24g de água deionizada + 13,39g de silicato de sódio na solução (2), agita-se até dissolver, denominando o gel de síntese (B).

Após o processo de preparação do gel de semente e do gel de síntese, misturou-se 4,158g do gel de semente (A) com o gel de síntese (B) e deixa-se sob agitação por um período de 20 minutos. Em seguida, o gel de síntese obtido foi transferido para uma autoclave e inserido em estufa por um período de 7h a uma temperatura de 90°C. Em seguida, a amostra obtida foi lavada com água destilada até atingir um pH igual a 9 e levada à estufa para secagem, obtendo-se NaY.

2.1.2 Síntese do suporte cerâmico (γ -alumina)

O processo de obtenção da γ -alumina é composto de cinco etapas principais: preparação da dispersão, moagem em moinho de bolas, secagem, prensagem e sinterização do suporte cerâmico. O suporte γ -alumina foi sintetizado por meio dos seguintes reagentes: sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Vetec), PABA ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, dispersante), álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$). Na etapa de preparação da dispersão, foram preparados 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina obtida por decomposição térmica do sulfato de alumínio, 0,2% de PABA (ácido para-amino benzoico) dissolvido em álcool, 0,5% de ácido oleico e 59,3% de álcool etílico. Na conformação por prensagem a seco, a adição de 1% a 3% em peso de aditivos é recomendada. Embora sejam adicionadas em pequenas

quantidades e, além disso, sejam eliminadas posteriormente, não aparecendo no produto final, são essenciais na obtenção de um produto cerâmico final com um menor número de defeitos.

Na etapa de moagem em moinho de bolas, O sistema foi submetido à homogeneização em moinho de bolas por 1h, processo físico que utiliza forças mecânicas para reduzir os tamanhos de partículas que constituem um pó cerâmico. Umidificou-se com 7% de água e deixou-se repousar por 24h. Posteriormente a massa foi levada à estufa a uma temperatura de 60°C durante 24h.

Para a etapa de prensagem, o pó seco obtido foi pesado e colocado ao molde onde foi prensado com 4 ton, dando origem aos suportes cerâmicos planos (γ -alumina). É uma etapa do processamento em que se efetua simultaneamente a conformação e a compactação do pó cerâmico, processo relativamente simples, de baixo custo e pode ser utilizado para a obtenção de cerâmicas de forma variadas em alta escala de produção. O pó seco obtido foi pesado e colocado ao molde onde foi prensado com 4 ton dando origem aos suportes planos (γ -alumina). Os suportes cerâmicos foram produzidos com as seguintes dimensões: diâmetro de 26,6 mm e espessura de 3,6 mm.

Por fim, o suporte cerâmico obtido a partir do sulfato de alumínio foi sinterizado em forno elétrico laboratorial (mufla) na temperatura de 700°C utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min durante 2h com o intuito de se identificar qual o melhor tempo e temperatura de sinterização de obtenção da γ -alumina.

2.1.3 Síntese da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina)

A metodologia utilizada para obtenção da membrana zeolítica através do método de crescimento secundário –



Rubbing consiste em impregnar uma camada de semente (cristais zeolíticos) na superfície dos suportes cerâmicos (Rouleau et al., 2008).

Nesse método, um grama da zeólita Y é friccionada (semeada) na superfície do suporte cerâmico. O suporte poroso semeado é colocado em cadinhos de teflon contendo o gel de síntese da zeólita Y, os quais são inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 150°C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 10 dias. Após o tempo de cristalização, a autoclave é retirada da estufa e sua temperatura baixada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon é retirado da autoclave onde se verifica que um sólido branco está depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa. Este precipitado pode ser representado pela zeólita Y.

A membrana zeolítica Y é retirada do cadinho de teflon e em seguida é realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de Buchner, os cristais são lavados com água destilada e secos à temperatura ambiente.

2.2 Caracterização

2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando o método de pó, empregando-se em difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de 0,02°, tempo por passo de 1,0s e velocidade de varredura de 2°/min, no intervalo de 2 entre 3° e 70°.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSx 550.

2.2.3 Teste de Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção de solventes orgânicos foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00g do material adsorvente (membrana zeolítica Y/ γ -alumina) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado no recipiente com o solvente a ser testado, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação [1]:

$$A_d = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) \quad [1]$$

Onde:

P_1 : Peso do material após adsorção;

P_2 : Peso do material adsorvente seco;

A_d : Capacidade de adsorção para o fluido e o adsorvente testado.

Os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em porcentagem de material adsorvido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 é apresentado o difratograma de raios X na varredura de 2 de 3° a 50° da zeólita Y.

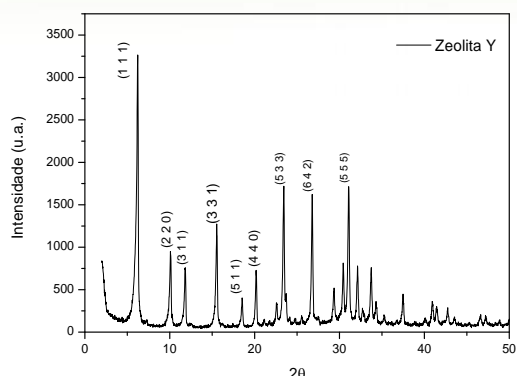


Figura 1: Difratoograma de raios X da zeólita Y sintetizada.

A partir do difratograma verificou-se que o material obtido possui picos característicos da zeólita Y, com picos correspondentes aos valores de 2θ em $6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $17,6^\circ$; $20,0^\circ$; $21,7^\circ$; $26,0^\circ$; $27,9^\circ$; $31,0^\circ$ e $34,0^\circ$, que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association) e com a ficha JCPDS 43-0168, são picos típicos da zeólita Y sódica (NaY).

Na Figura 2 está apresentada a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da zeólita Y, com magnitude de 5000 vezes.

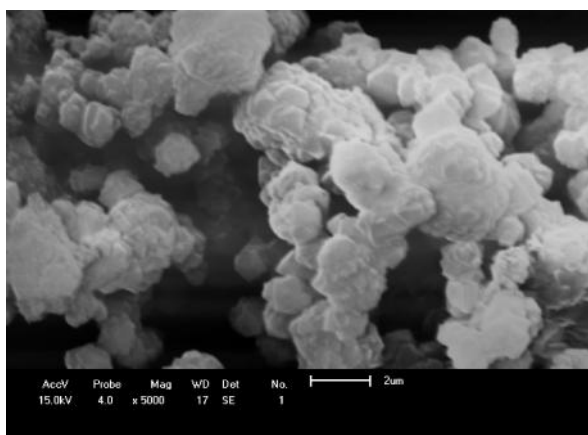


Figura 2: Micrografia da zeólita Y sintetizada.

A micrografia mostrou que a amostra sintetizada (Zeólita Y) possui uma morfologia homogênea, onde as partículas estão aglomeradas,

apresentando um tamanho uniforme, como é relatado em Zhang et al. (2008).

Na Figura 3 está mostrado o difratograma de raios X do suporte cerâmico (γ -alumina) após a decomposição térmica a uma temperatura de 1000°C do sulfato de alumínio por um tempo de 2h, conforme descrito na parte experimental.

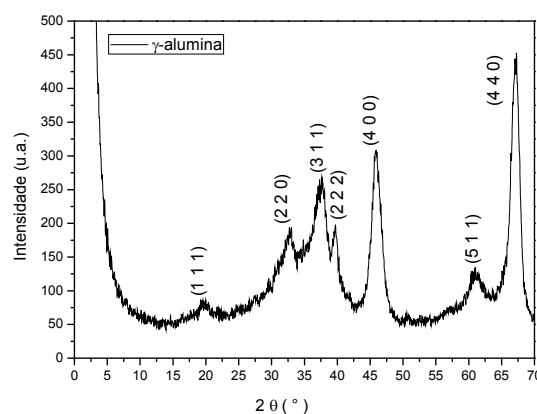


Figura 3: Difratoograma de raios X do suporte cerâmico (γ -alumina) sintetizado.

É possível observar picos bem resolvidos na amostra nos intervalos de $2\theta = 19^\circ$, $2\theta = 32-45^\circ$ e $2\theta = 60-67^\circ$ sendo os mesmos característicos da formação da γ -alumina (ficha padrão JCPDS Card No. 10 - 0425).

A imagem do suporte cerâmico γ -alumina, obtida por MEV ampliada 5000 vezes está apresentadas na Figura 4.

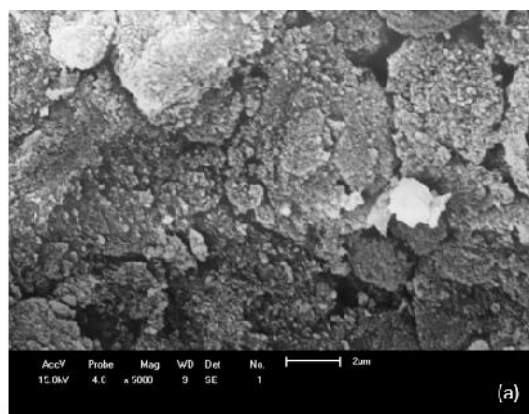




Figura 4: Micrografia do suporte cerâmico (γ -alumina).

A micrografia referente ao suporte cerâmico (γ -alumina) mostra uma estrutura formada por aglomerados de partículas, sendo possível observar uma estrutura homogênea e com presença de poros, como é relatado em Santos (2014).

Na Figura 5 é apresentado o difratograma de raios X, na varredura de 2θ de 3° a 70° para a membrana zeolítica (Y/ γ -alumina).

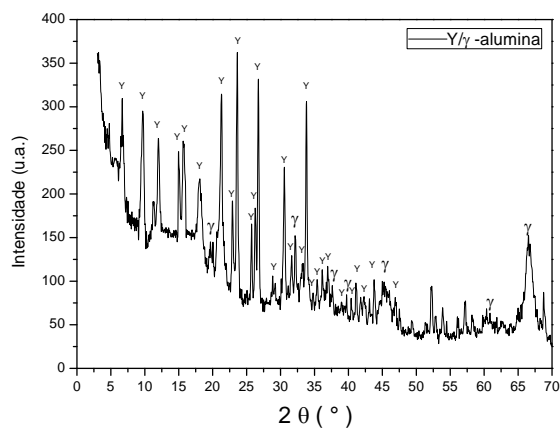


Figura 5: Difratograma de raios X da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina) sintetizada.

Na Figura 5, observou-se a presença dos picos característicos da zeólita Y e da γ -alumina no DRX da membrana inorgânica, sem a evidência de impurezas, indicando a formação da membrana inorgânica Y/ γ -alumina.

Na Figura 6 está apresentada a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina), com magnitude de 5000 vezes.

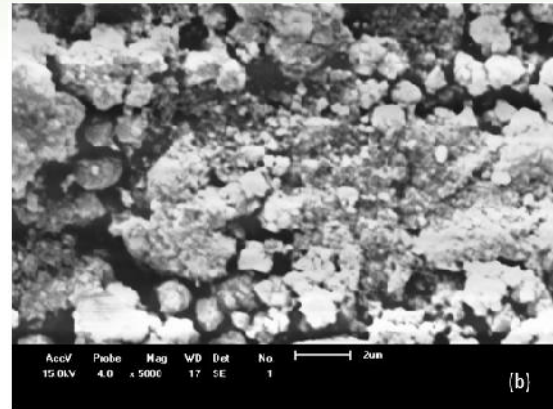


Figura 6: Micrografia da membrana inorgânica (Y/ γ -alumina).

Por meio do MEV da Figura 6, é possível observar a presença de aglomerados de partículas de forma heterogênea, com presença de partículas em formato cúbico, mostrando a presença da zeólita Y. Este fato confirma a formação da membrana inorgânica em questão, como é relatado em Araújo et. al. (2014).

Na Tabela 1 e na Figura 7 estão apresentados os resultados referentes à capacidade de adsorção da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina).

O teste de capacidade de adsorção foi realizado para avaliar a afinidade dos adsorventes com a gasolina, o diesel e o querosene, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 1, a membrana inorgânica (Y/ γ -alumina) apresentou uma maior capacidade de adsorção em gasolina quando comparada com os outros materiais testados.

Tabela 1: Capacidade de adsorção das amostras.

Solvente orgânico	Porcentagem de material adsorvido (%)
Gasolina	57,86
Querosene	44,29
Diesel	42,62



Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo, a Petrobrás e a CAPES pelo apoio financeiro.

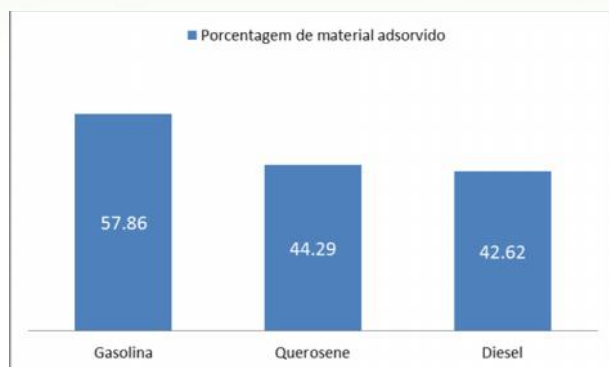


Figura 7: Comportamento adsortivo dos solventes orgânicos testados.

No estudo realizado por Silva et al. (2014), observou-se um baixo potencial de adsorção para a argila Vermiculita natural nos mesmos solventes orgânicos testados nesse trabalho, o que não acontece para o teste com a membrana zeolítica Y/ γ -alumina, uma vez que essa membrana apresenta um maior potencial adsortivo em solventes orgânicos do que a argila Vermiculita, o que mostra que a membrana zeolítica Y/ γ -alumina é um material extremamente promissor no tocante à adsorção de solventes orgânicos.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que os métodos de obtenção da zeólita, do suporte e da membrana zeolítica se mostraram eficazes, uma vez que as análises de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios X estão condizentes com o que é relatado na literatura para os três materiais testados, permitindo assim que a membrana zeolítica possa ser útil como adsorvente de óleo em um processo de tratamento de águas residuais oleosas.

5. AGRADECIMENTOS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, M.; SALAH, A.; MIRFENDERESKI, M.; MOHAMMADI, T.; PAK, A. **Dimensional Analysis of Permeation Flux for Microfiltration of Oily Wastewaters Using Mullite Ceramic Membranes**. *Dessalination*, v. 252, p. 113-119, 2010.

ARAÚJO, J. R.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Anais do 10º Encontro Norte/Nordeste de Catálise**. Recife, 2014.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L.; **Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology**, Elsevier, Amsterdam, 1996.

CARO, J.; NOACK, M.; **Zeolite Membranes – Recent Developments and Progress**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, p. 215-233, 2008.

GINTER, D. M., BELL, A. T., RADKE, C. J., **Synthesis of Microporous Materials**, Molecular Sieves, New York, v. 1, p. 6, 1992.

KUNDU, P.; MISHRA, I. M., **Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater (oil-in-water emulsion) using Packed Bed of Polymeric Resin Beads**, *Separation and Purification Technology*, v.118, p. 519-529, 2013.

NIKKHAH, A. A.; ZILOUEI, H.; ASADINEZHAD, A.; KESHAWARZ, A., **Removal of Oil from Water using Polyurethane foam Modified with Nanoclay**, *Chemical Engineering Journal*, v.262, p.278-285, 2015.



OKAMOTO, K., KITA, H., KORII, K., TANAKA, K.: ***Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures***, Ind. Eng. Chem. Res, v.40, p.163-175, 2001.

ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; GUILLOU, F.; VALTCHEV, V. ***Supported zeolite composite membranes synthesized by controlling the penetration or gelation of the precursor into the support pores***. Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, 2008.

SANTOS, E. R. F.; ***Síntese das Membranas Zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e composto MFI-MCM-41/ γ -alumina) Destinadas à Separação Emulsão Óleo-Água***, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campina Grande-PB.

SHANNON, M. A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J. G.; MARINAS, B. J.; MAYES, A. M. ***Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades***, Nature, v. 452, p. 301-310, 2008.

SILVA, F. M. N.; SCHEIBLER, J. R.; SILVA, E. L.; SILVA, M. A.; RODRIGUES, M. G. F., ***Anais do 10º Encontro Brasileiro de Adsorção***. Guarujá, 2014.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; LI, Y.; ***Synthesis and characteristics of Y-zeolite/MCM-48 biporous molecular sieve***, Applied Catalysis A: General 345, p. 73-79, 2008.