

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização da zeolita Y e Avaliação de sua performance em um sistema de separação emulsão óleo/água.

AUTORES:

Ana Paula Araújo, Meiry Gláucia Freire Rodrigues

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

CARACTERIZAÇÃO DA ZEOLITA Y E AVALIAÇÃO DE SUA PERFORMANCE EM UM SISTEMA DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA.

Abstract

The purpose of this study was to investigate the performance of zeolite Y as adsorbent in the system of separation of emulsified oil / water. The preparation of Y zeolite broke the hydrogels with the following molar compositions: 6Na₂O: 1Al₂O: 7SiO₂: 165H₂O. The hydrothermal crystallization occurred in a preheated oven at 95 °C for period of 3 days. The solids were characterized by energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Analyses of X-ray diffraction indicated that the synthesized material has typical peaks of zeolite Y structure and SEM images according to the literature are characteristic of zeolite Y. Values as high as 96.19 % of removal efficiency and 49.16 mg/g of removal capacity were reached in the assays, indicating that the promisor zeolite Y is in the process of separation of oil / water emulsions.

Introdução

A caracterização de adsorventes zeolíticos é necessária para identificar os fatores que influenciam sua capacidade de adsorção e o mecanismo de difusão em seus poros. A estrutura de poros afeta quase todas as propriedades físicas dos adsorventes, como a resistência mecânica, a difusividade, a capacidade de adsorção, etc (Neves e Schwartzman, 2005). As zeólitas Y são formadas por cristais de alumino silicato, com aspecto de um pó muito fino, caracterizadas pela presença de pequenos microporos dentro de seus cristais, sendo usadas como adsorventes seletivos nos processos de separação e purificação de hidrocarbonetos. São empregadas na separação de hidrocarbonetos por possuírem o tamanho dos poros estritamente regular, poros de dimensões moleculares que habilitam a separação seletiva, estabilidade térmica alta e a possibilidade de regenerar catalisadores desativados. A seletividade dos hidrocarbonetos pela zeólita Y ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, a um efeito de peneiramento molecular (Schwanke, et al., 2002). Fujikata et al. (1998) , Masuda et al. (1996) e Malvesti et AL. (2009) reportam estudos de difusão e adsorção em zeólitas do tipo Y.

Na indústria do petróleo a mistura óleo/água (água oleosa) ocorre nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados (Oliveira, 1995). Durante o processo de produção do petróleo é comum a co-produção de água e gás. O descarte ou até mesmo a reinjeção da água co-produzida só é permitido após a remoção do óleo e sólidos em suspensão a níveis aceitáveis (Ramalho, 1992). A Resolução CONAMA 357/2005, estabelece que para o descarte em corpos receptores, o limite de óleos e graxas na água produzida é de até 20 mg/dm³ (Medeiros, 2008). Pode-se classificar a presença de óleo em água sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsionado e solubilizado (Schons, 2008). Na forma emulsionada o diâmetro das gotas de óleo presentes na água situa-se em torno de 50 µm o que dificulta a separação por meios gravitacionais. A separação do óleo emulsificado requer a desestabilização da emulsão óleo em água (O/A) (Cerqueira e Marques, 2011).

Diante do exposto acima este trabalho tem como objetivo, sintetizar e caracterizar a zeólita Y e avaliar sua capacidade de adsorção e desempenho em um sistema de separação emulsão óleo/água.

Metodologia

A metodologia para realização do trabalho seguiu os seguintes passos:

1º passo: obtenção da zeólita Y por meio da síntese hidrotérmica;

2º passo: caracterização das amostras através das técnicas de Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).

3º passo: análises - determinação da concentração de óleo na fase aquosa pelo método do clorofórmio; determinação da quantidade de óleo no equilíbrio.

Síntese da zeólita Y

A zeólita Y foi obtida utilizando-se o método de síntese hidrotérmica, de acordo com o procedimento experimental adaptado de Guillou et al. (2009).

Para a obtenção de 500 g de gel de composição química: $6\text{N}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 7\text{SiO}_2 : 165\text{H}_2\text{O}$; foram preparadas duas soluções, **A e B**. A solução A (fonte de silício) e a solução B (fonte de alumínio). Para a preparação da solução A, pesou-se 47,05g de NaOH, transferiu-se para um Becker, adicionou-se 279,47g de água destilada e deixou-se a solução em agitação até a completa dissolução, então acrescentou-se lentamente 54,41g de SiO_2 . Deixou-se a amostra envelhecendo por 6 horas sob agitação constante. Para a preparação da solução B, pesou-se 4,69g de NaOH e dissolveu-se em 20mL de água sob agitação constante até a completa dissolução então adicionou-se na 21,21g de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (aluminato de sódio). A **solução B** foi adicionada gota a gota na **solução A**, homogenizando-se sob agitação mecânica à temperatura ambiente até obter-se um gel de consistência uniforme e coloração branca. O gel permaneceu em repouso por 24 horas (etapa de envelhecimento necessária para a formação da zeólita Y). Após esse período o gel foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável e levado a estufa, onde permaneceu por 3 dias a uma temperatura de 95 °C (tratamento hidrotérmico). Retirou-se a amostra da estufa, verificou-se o pH e, em seguida filtrou-se a vácuo e lavou-se até pH neutro (utilizou-se água destilada para auxiliar na filtração). A amostra foi então levada à estufa para o processo de secagem a uma temperatura de 60 °C por 24 horas. Após esse processo a amostra foi triturada em um almofariz e peneirada (malha L 200mesh) para posterior caracterização.

Caracterização as amostras

Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A espectrometria de fluorescência de raios x foi utilizada com o objetivo de se determinar semi-quantitativamente os elementos presentes na amostra. Isto foi possível através da aplicação de raios x na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios x emitidos. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de raios-X por Energia Dispersiva - *EDX-700 Shimadzu*.

Difração de Raios X

As amostras foram analisadas através do método do pó, empregando-se um difratômetro de raios x *Shimadzu XRD-6000* com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 5° a 45°.

Microscopia eletrônica de Varredura

As amostras em forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro, por um metalizador, fixado em um porta-amostra de alumina por uma fita adesivo de carbono. As micrografias para realização de estudos morfológicos e microestruturais das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, Quanta 200 FEG.

Determinação da Concentração de Óleo (Método do Clorofórmio)

A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após 6 horas foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração. A curva foi feita variando as 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. Para determinar a concentraç de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionou-se 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação da fase, foi feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo). Foi realizada a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

Determinação da quantidade de óleo

A porcentagem de remoção total de óleo (Rem (%)) e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (Ceq) foram obtidas utilizando-se as equações 1 e 2:

$$\%Rem = ((C_0 - Ceq)/C_0) * 100 \quad (2)$$

Onde:

%Rem – Porcentagem total de remoção de óleo;

C₀ – Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água)

concentração, em ppm;

Ceq – Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em ppm.

$$Ceq = V/m * (C_0 - Ceq) \quad (3)$$

Onde:

Ceq – capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g de adsorvente;

C₀ – Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em ppm;

Ceq – Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em ppm;

V – volume do adsorbato, em mL;

m – massa do adsorvente, em g.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química, na forma de óxidos, da amostra NaY sintetizada em laboratório.

Tabela 1: Composição química na forma de óxidos da amostra zeólita Y sintetizada.

Componentes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Impurezas	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
%	63,43	24,17	12,35	0,04	63,43

De acordo com os resultados da Tabela 1, a amostra apresentou um moderado teor de sílica (63,43 %), uma razão Si/Al da zeólita Y maior que 2, dados que de acordo com GIANNETTO (1989) e são característicos da zeólita do tipo Y.

A técnica de difração de raios x foi utilizada com o objetivo de observar a cristalinidade do material sintetizado no laboratório, bem como proceder a sua identificação. A Figura 1 mostra o difratograma de raios X da zeólita Y na forma sódica, onde estão identificados alguns de seus picos característicos.

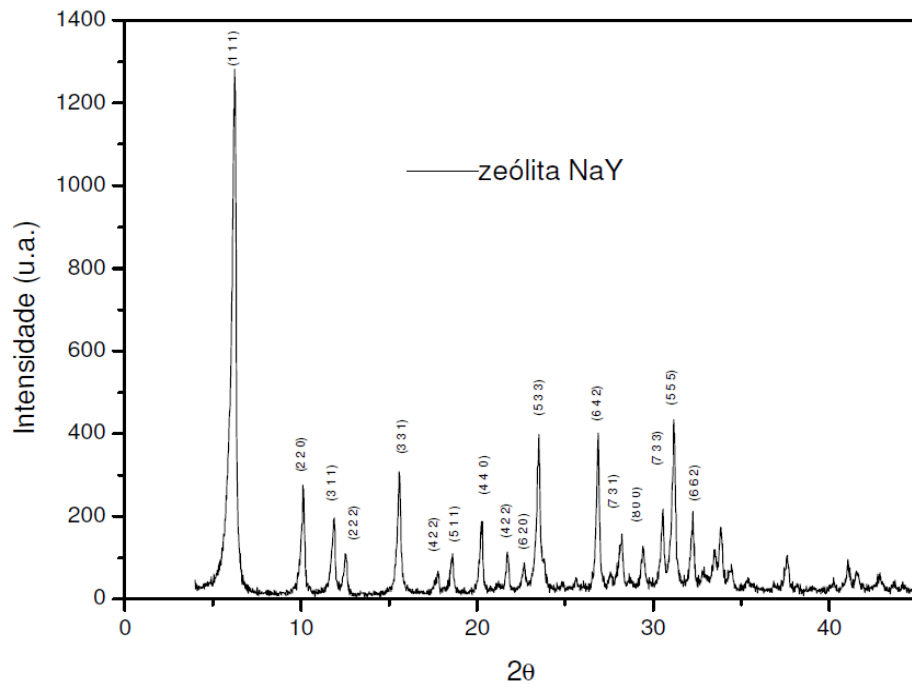
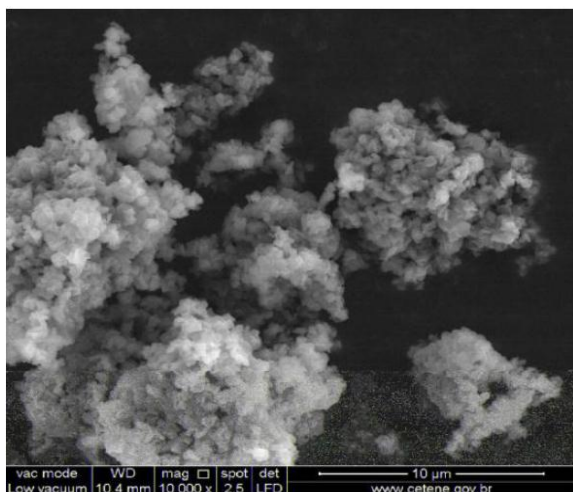
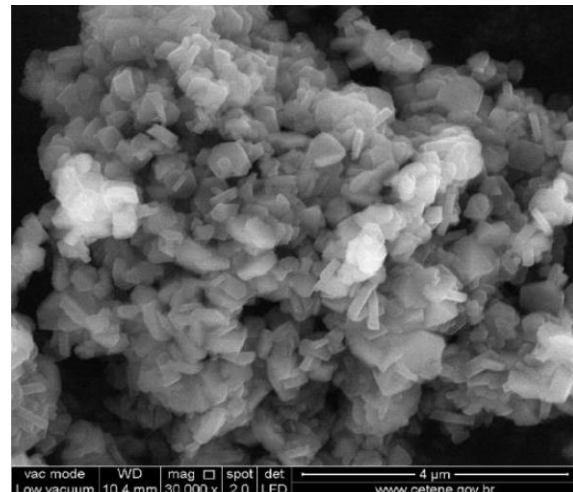


Figura 1 - Difratograma de raios x da zeólita Y sintetizada (forma sódica).

A Figura 2 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da zeólita Y, em diferentes magnitudes.



(a)



(b)

Figura 2 – Micrografias da zeólita Y nas magnitudes: (a) 1000 vezes e (b) 30000 vezes.

É possível observar-se que a amostra possui uma morfologia homogênea, onde as partículas estão aglomeradas, apresentando tamanho uniforme. Quando Htay e Mya (2008) sintetizaram a zeólita Y obtiveram imagens de MEV com as mesmas características.

A porcentagem de óleo removida e a capacidade de remoção em cada ensaio são apresentadas na Tabela 2. Neste estudo utilizou-se um adsorvente zeolítico (zeólita Y) para promover a separação da emulsão óleo/água a partir de efluentes sintéticos.

Tabela 2: Resultados obtidos para a zeólita Y. Condições: Temperatura ambiente, sem agitação

Separação Óleo/Água utilizando zeólita Y					
ENSAIO	C ₀ TEÓRICA (mg/L)	C ₀ REAL (mg/L)	Óleo (mg/L)	% Rem	q _{eq}
1	100	106	21,02	80,17	8,49
2	200	212	18,06	91,48	19,39
3	300	314	18,52	94,11	29,57
4	400	420	16,02	96,19	40,44
5	500	520	28,97	94,44	49,16

O ensaio 4, apresentou o melhor resultado atingindo porcentagem de remoção total de óleo 96,19 % que pode ser atribuído a natureza da zeólita que age como uma peneira molecular (Ellis, Korth e Peng , 1995). Concentrações diferentes apresentaram o mesmo percentual de remoção (ensaio 4 e 5), devido ao padrão de capacidade de adsorção da zeólita sintetizada.

Conclusões

As análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura da zeólita Y indicaram confirmar a formação da zeólita Y evidenciando que o material analisado possui alto grau de cristalinidade, sendo isentos de fases amorfas. Estes dados demonstram que o método de síntese utilizado neste estudo é adequado para a síntese desta zeólita Y na forma pura.

Atingiu-se um percentual de quase 100% de remoção total de óleo (96,19 %). Foi observado que a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio depende do padrão de capacidade de adsorção da zeólita sintetizada

Agradecimentos

A Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e B combustíveis (ANP), pela concessão de bolsa de Doutorado, ao Programa de Recursos Humanos (PRH-25) da ANP, a FINEP e a PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- A. Cerqueira, M. Marques, Quim. Nova, (2011) Vol. 34: 59-63,
- A. Malvesti, M. Mignoni, R. Scherer, F. Penha, S. Pergher, Quim. Nova, (2009), Vol. 32: 1491-1494.
- C. Neves, M. Schwartzman, Quim. Nova, (1998) Vol. 28: 622-628.
- F. Guillou, L. Rouleau, G. Pirngruber, V. Valtcher, Microporous and mesoporous Materials, (2009), Vol.119:1-8.

G. Giannetto, Zeolitas, Edit - Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, (1989).

G. Medeiros, Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal (2008) 124p.

J. Ellis, J. Korth, L. Peng; Fuel 74 (1995) 860-864.

J. Ramalho, em: Curso Básico De Processamento De Petróleo: Tratamento De Água Oleosa. Rps/Dirol/Sepet, (1992).

M. Htay, M. Mya, World Academy of Science, Engineering and Technology, (2008), Vol. 48: 144-120.

M. Schons, Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto, (2008), 168p.

R. Oliveira, Dissertação de Mestrado, Coppe/UFRJ, Rio de Janeiro (1995). 120p.

R. Schwanke, G. Silva, C. Maliska, A. Souza, anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Natal, (2002).

T. Masuda, K. Fukada, Y. Fujikata, H. Ikeda, K. Hashimoto, Chem. Eng. Sci., (1996), Vol.. 51: 1879-1888.

Y. Fujikata, T. Masuda, H. Ikeda, K. Hashimoto, Microporous and Mesoporous Materials, (1998), Vol. 21: 679-686.