

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Preparação da membrana zeolítica Y/ γ -alumina e sua avaliação em sistema de separação óleo/água

AUTORES:

Jonas Ribeiro de Araújo¹, Antonielly dos Santos Barbosa¹, Antusia dos Santos Barbosa¹, Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-25 ANP, jonaseq2011@gmail.com, ¹Departamento de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 20 a 23 de outubro de 2015, em Curitiba-PR. 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 8ºPDPETRO.

PREPARAÇÃO DA MEMBRANA ZEOLÍTICA Y/ γ -ALUMINA E SUA AVALIAÇÃO EM SISTEMA DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA

Abstract

Currently, the issue of oily wastewater is one of the main environmental concerns. The severity of the oil pollution problem comes in sync with the expansion of oil exploration and production activities as well as industrial growth around the world. Oils in wastewater can be found in various forms, such as fats, oils, cutting oils, heavy hydrocarbons and light hydrocarbons. These oils may also be divided into two categories, which are free oils and emulsified oils. The free fraction of the oil effluent is easier to handle by physical techniques such as gravity separation and cloning. In contrast, emulsions or oil droplets dispersed in aqueous phase are more difficult to treat due to its high stability in the aqueous phase. Emulsions may be divided into two groups: Simple emulsions and multiple emulsions. In simple emulsions, oil droplets are dispersed in the oil phase immiscible in water. Meanwhile, in multiple emulsions, additional emulsions occur itself an emulsion, wherein one or more of a droplet can be found within a multiple emulsion globules. Currently, there is an increase in the number of processes developed for the removal of water pollutants, whether organic or inorganic pollutants. Among the various existing processes, the adsorption method is presented as a viable alternative for the removal of organic and inorganic pollutants in water through the use of synthetic materials such as zeolite membranes. The fact that these membranes possess a small pore size (~ 0.41 nm) and a high hydrophilic behavior of zeolite NaA makes these membranes show highly selective for water. On what has been exposed, this work aims the synthesis of zeolite membrane Y/ γ -alumina through the secondary growth method - Dip Coating and evaluate the removal capacity of oil / water emulsion of zeolite membrane Y/ γ -alumina, aiming at a subsequent application of the membrane to remove organic contaminants from the water, reducing the environmental impact. The respective prepared samples: zeolite Y, ceramic support γ -alumina and zeolite membrane Y/ γ -alumina were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Through the results obtained for the X-Ray Diffraction and the Scanning Electron Microscopy, it observed that the method of synthesis used for the preparation of zeolite membrane Y/ γ -alumina was effective.

Introdução

A importância do petróleo e gás natural na civilização moderna é bem conhecida. No entanto, a maioria das atividades, como a produção de petróleo e processos de produção de gás geram grandes volumes de resíduos líquidos. 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 e é chamado de água de produção ou água produzida, e nelas, contém vários componentes orgânicos e inorgânicos e a descarga dessa água produzida pode poluir águas superficiais e subterrâneas, e o solo (Ahmadum et al., 2009).

Segundo Yang et al. (2015), atualmente, observa-se um aumento na quantidade de processos desenvolvidos para a remoção de poluentes da água, sejam estes poluentes orgânicos ou inorgânicos. Dentre os vários processos existentes, o método da adsorção apresenta-se como uma alternativa viável para a remoção de poluentes orgânicos ou inorgânicos na água, através do uso de materiais sintéticos como as membranas inorgânicas.

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 inorgânicas 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 inorgânicas 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 inorgânicas 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. As membranas inorgânicas do tipo NaA, por exemplo, foram bastante comercializadas no fim da década de 1990 visando aplicação em processos como a remoção de água e a desidratação do álcool (Cejka et al., 2007).

Com isso, este trabalho tem como objetivo a síntese da membrana zeolítica Y/ γ -alumina por meio do método de crescimento secundário – *Dip Coating*, bem como avaliar a capacidade de remoção de emulsão óleo/água da membrana zeolítica Y/ γ -alumina.

Metodologia

Síntese da zeólita Y

A síntese da zeólita Y foi realizada utilizando o método descrito por Ginter et al. (1992).

Síntese do suporte (γ -alumina)

A síntese do suporte cerâmico foi realizada por meio do método descrito por Araújo et al. (2010).

Síntese da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina)

O procedimento utilizado na obtenção da membrana zeolítica através do método de crescimento secundário - *Dip coating*, também consiste em impregnar cristais zeolíticos na superfície dos suportes cerâmicos (porosos), utilizando uma dispersão de zeólita (Chida e Mizuno, 2009).

Neste método a superfície do suporte cerâmico de γ -alumina foi semeada por *dip coating* utilizando uma dispersão de etanol contendo 5% de sementes da zeólita Y. Os suportes foram mergulhados a esta dispersão, onde permaneceram por um período de 1 minuto e em seguida foram secos a 60 °C/min. Este procedimento foi repetido três vezes.

Os suportes porosos semeados foram colocados 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 90°C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 24h. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e sua temperatura baixada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon foi retirado da autoclave onde verificou-se que um sólido branco estava 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 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.

Resultados e Discussão

Os padrões do difratograma de raios X na varredura de 2 θ de 3° a 70° da zeólita Y são apresentados na Figura 1.

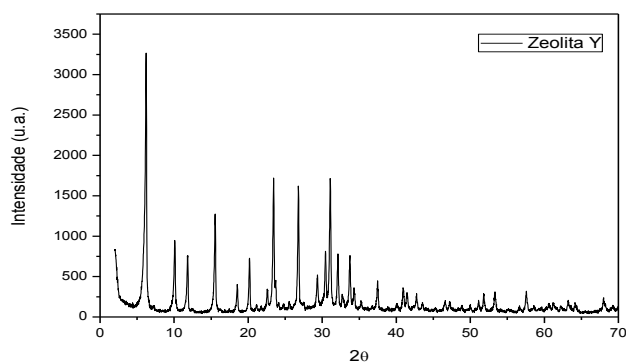


Figura 1. Difratoograma de raios X da zeólita Y sintetizada.

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 mostrado o difratograma de raios X após a decomposição térmica a uma temperatura de 1000°C do sulfato de alumínio por um tempo de 2h, conforme descrito na parte experimental.

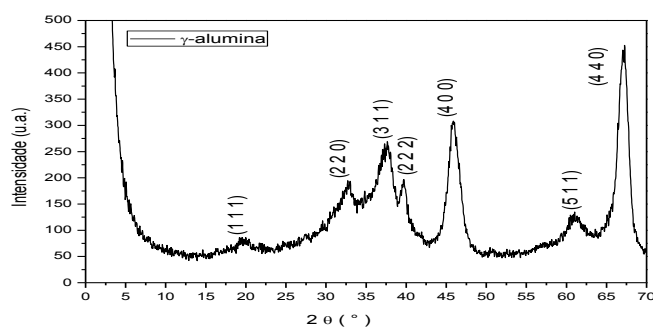


Figura 2. Difratoograma de raios X do suporte cerâmico (γ -alumina) sintetizado.

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).

O DRX na varredura de 2θ de 3° a 70° para a membrana inorgânica (Y/ γ -alumina) é mostrado na Figura 3.

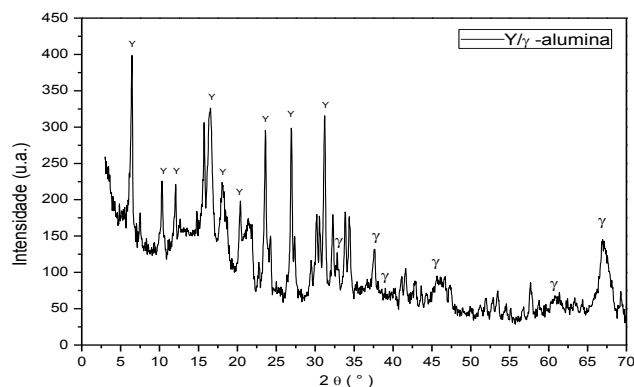


Figure 3. Difratoograma da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina) sintetizada.

Na Figura 3, 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.

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da zeólita Y, com magnitude de 5000 vezes, é mostrada na Figura 4.

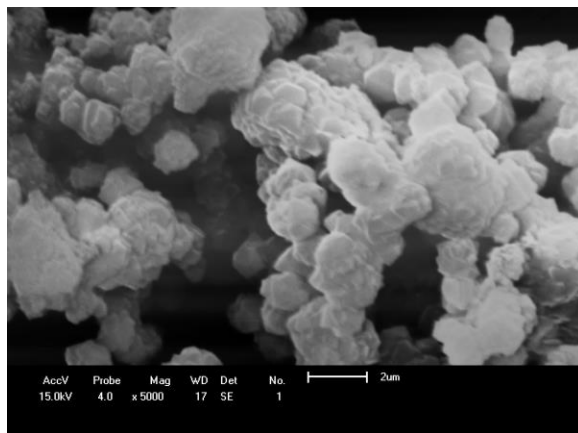


Figura 4. Micrografia da zeólita Y sintetizada.

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).

As imagens do suporte cerâmico γ -alumina e da membrana inorgânica (Y/ γ -alumina) obtidas por MEV ampliadas 5000 vezes estão apresentadas nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

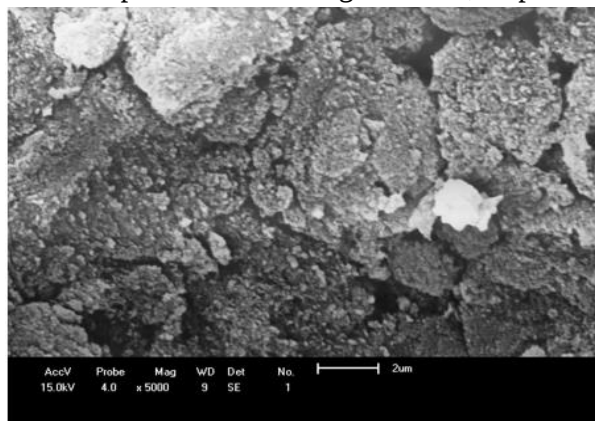


Figura 5. Micrografia do suporte cerâmico (γ -alumina).

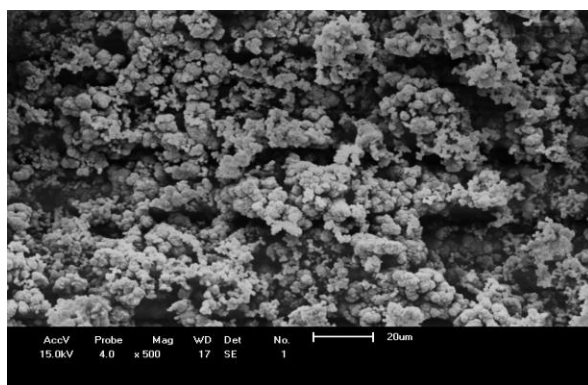


Figura 6. Micrografia da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina).

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).

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, confirmando a formação da membrana inorgânica em questão, como é relatado em Araújo et al. (2014).

A Figura 7 apresenta as medidas de teor de óleo no permeado em função do tempo, obtidas com emulsão óleo/água em uma célula de filtração para a membrana zeolítica Y/ γ -Al₂O₃.

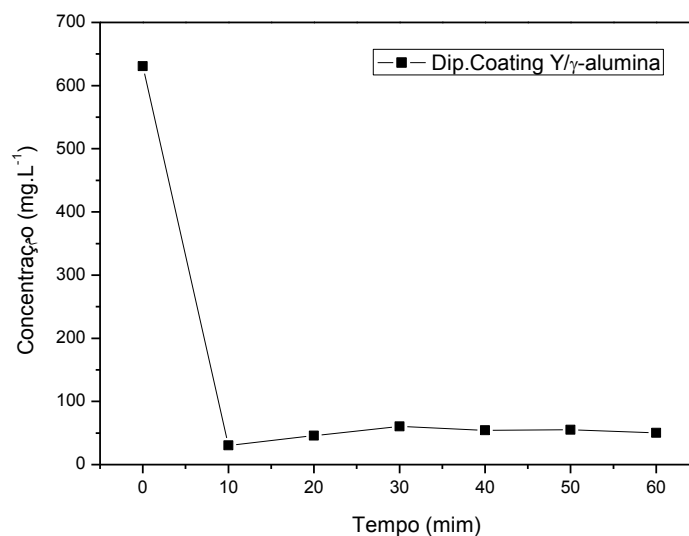


Figura 7. Concentração de óleo no fluxo do permeado da membrana zeolítica Y/ γ -Al₂O₃, em função do tempo.

A partir da Fig. 7, pode-se observar que a membrana zeolítica Y/ γ -Al₂O₃ apresentou percentuais de remoção equivalentes às normas exigidas pela Resolução 392 de acordo com o CONAMA (2007).

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que os métodos de obtenção dos três materiais adsorventes testados 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.

Foi possível observar uma redução significativa da concentração de óleo no permeado para a membrana zeolítica Y/ γ -Al₂O₃, mostrando assim, que a mesma apresenta potencial para esta aplicação.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

1. A. J. Burggraaf; L. Cot. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, **1996**.
2. A. P. Araújo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, **2010**.
3. CONAMA, Resolução nº 392, de 08 de agosto de 2007 que dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural e da outras providências. Publicada no DOU de 9 de agosto de 2007.
4. D. M. Ginter; T. A. Bell; C. J. Radke. *Molecular Sieves*, **1992**, 1, 6-31.
5. E. R. F. Santos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, **2014**.
6. F. Ahmadun; A. Pendashteh; L. C. Abdullah; D. R. A. Biak; S. S. Madaeni; Z. Z. Abidin *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 170, 530-531.
7. H. Chida; T. Mizuno, U. S. Patent 0.269.276 A1, **2009**.
8. J. Caro; M. Noack. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 115, 215-233.
9. J. Cejka; H. V. Bekkum; A. Corma; F. Schuth. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
10. J. R. Araújo; A. S. Barbosa; M. G. F. Rodrigues. Anais do 10º Encontro Norte/Nordeste de Catálise, Recife, **2014**.
11. K. Okamoto; H. Kita; K. Korii; K. Tanaka. *Ind. Eng. Chem. Res*, **2001**, 40, 163-175.
12. W. Yang; Z. Yu; B. Pan; L. Lv; W. Zhang. *Chemical Engineering Journal* 268, **2015**, 268, 399-407.