

MEMBRANA ZEOLÍTICA NaA: PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Leonardo Romero de Brito Silva ¹

Tellys Lins Almeida Barbosa ²

Meiry Gláucia Freire Rodrigues ³

RESUMO

A membrana zeolítica NaA foi preparada pelo método de síntese hidrotérmica e avaliada no processo de separação emulsão óleo/água. A membrana zeolítica (NaA/ α -Al₂O₃) foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e fluxo de água. O desempenho da membrana foi avaliada por testes de separação emulsão óleo/água de um efluente sintético, utilizando um módulo de aço inox nas condições de concentrações iniciais da emulsão 30 e 100 mg/L, temperatura de 25 °C e pressão de 2,0 bar. A membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃ foi obtida com sucesso sem fissuras e com alta pureza. Valores de rejeição superiores a 97 % do óleo foram obtidos com fluxo de 55,26 L/h.m² 50 L/h.m², respectivamente. Os resultados mostraram que a membrana zeolítica mostrou o valor final da concentração no permeado de 0,6 mg/L e 2,9 mg/L, que estão dentro dos padrões exigidos pela Resolução no 392 do CONAMA que é de até 20 mg/L óleos minerais. A membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃ é promissora no processo de separação emulsão óleo/água.

Palavras-chave: Membrana zeolítica NaA, Síntese hidrotérmica, Separação emulsão óleo/água.

INTRODUÇÃO

Numerosas atividades industriais envolvendo petróleo, minerais e produtos farmacêuticos geram grandes quantidades de águas residuais emulsionadas, que representam uma ameaça significativa aos ecossistemas (TAO; WANG, 2014; WEN et al., 2013). Emulsões óleo/água são formadas como um produto final ou um fluxo de resíduos em muitos processos industriais. As indústrias de petróleo e gás, farmacêuticas, alimentos e bebidas, cosmética, metalúrgica, mineração e tintas produzem emulsões, seja como uma mercadoria valiosa ou um subproduto indesejável. Uma das maiores preocupações ambientais relacionadas às emulsões óleo/água são as águas residuais industriais conhecidas como água produzida, um subproduto dos processos de extração de óleo e gás.

¹ Graduando pelo curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, leoromero1998@gmail.com

² Doutor pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, tellyslins@hotmail.com

³ Doutor pela Université de Poitiers, França, meiry.rodriques@ufcg.edu.br

Como as misturas de óleo e água (uma dispersão ou emulsão) são sistemas multifásicos, sua separação é inerentemente um problema de interface. Processos convencionais de separação tais como separação por gravidade, coagulação, desmulsificação, absorção de óleo, flotação, biodegradação e troca iônica eram utilizados para o processo de separação óleo-água (SURESH; PUGAZHENTHI, 2016). No entanto, a desvantagem dos métodos convencionais inclui um elevado custo energético, amplo espaço para instalação, equipamento de separação sofisticado, utilização de compostos tóxicos para funcionamento, baixa eficiência de separação para baixa concentração de petróleo, e geração de poluentes secundários (ABADI et al., 2011). Recentemente, considerável atenção acadêmica tem sido dada para alcançar uma separação eficaz de óleo/água utilizando membranas zeolíticas.

As membranas zeolíticas são materiais inorgânicos e cristalinos, propícios à utilização em processos industriais e vem destacando-se também em estudos sobre o meio ambiente. Isto é devido às suas propriedades físicas e químicas de adsorção, difusão preferencial e peneiramento molecular, além de permitirem a separação de gás e a separação das misturas produzidas nos reatores catalíticos de membrana e microssistemas, entre outros. Destacando-se para esse tipo de material a tecnologia e a economia do processo, além do desenvolvimento sustentável (HERNÁNDEZ et al., 2012; CUI et al., 2008).

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais – LABNOV/UFCG) vem desenvolvendo pesquisas sobre membranas zeolíticas (ARAÚJO et al., 2010; ARAÚJO; RODRIGUES, 2012; BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2014; BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2015; BARBOSA; BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2017; BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2018; BARBOSA; BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2018; BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2019; BARBOSA et al., 2020; CUNHA et al.; 2018; SCHEIBLER et al., 2014; SILVA; BARBOSA; RODRIGUES, 2015; SILVA et al., 2017) para diversas aplicações.

Neste artigo, a membrana zeolítica NaA foi produzida pelo método de síntese hidrotérmica e avaliada no processo de separação de emulsão de óleo/água.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado

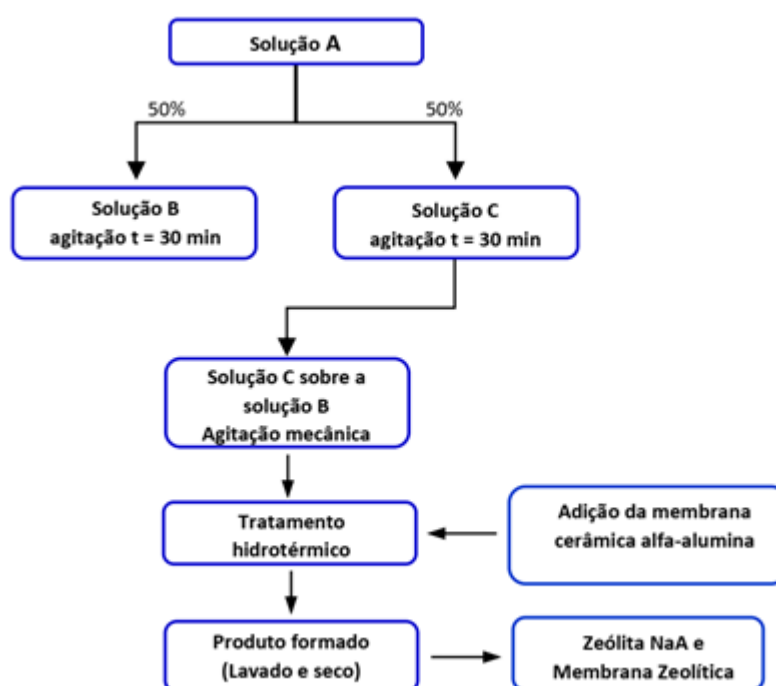
no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Preparação da membrana zeolítica NaA/ α -alumina

A síntese hidrotérmica para a formação da membrana zeolítica segue as mesmas condições da síntese da zeólita NaA, sintetizada sob pressão autógena pela nucleação e crescimento dos cristais de zeólita na superfície do suporte cerâmico (α -alumina). Uma camada relativamente fina de zeólita NaA cristaliza na superfície e/ou nos poros deste suporte.

O suporte cerâmico (α -alumina) foi lavado em uma solução de acetona (1mol/L) e seco a 60 °C antes de sua utilização. Este suporte cerâmico previamente lavado foi adicionado à mistura reacional da zeólita NaA, então o produto (mistura reacional + suporte cerâmico) foi colocado em um cadinho de teflon e inserido numa autoclave de aço inoxidável que foi conduzido à estufa a temperatura de 100 °C por 4 horas. Decorrido o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. A membrana zeolítica NaA/ α -alumina foi retirada do cadinho de teflon e 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.

Figura 1 - Diagrama esquemático da síntese da membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃.



Caracterização

Difração de raios X

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° .

Microscopia Eletrônica de Varredura

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura VEGA Tescan.

Preparação da emulsão óleo/água

As emulsões com concentrações de 30 e 100 mg/L foram preparadas com água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SJ SAE 40 por 17000 rpm/20 minutos de agitação.

Determinação das concentrações de óleo e graxa

O método do clorofórmio (MOTA; RODRIGUES; MACHADO, 2014) foi utilizado para análise de determinação da concentração de óleo da emulsão e para as análises de óleo residual do permeado.

Avaliação da membrana cerâmica de baixo custo no processo de separação emulsão óleo/água

A membrana foi avaliada no processo de separação óleo/água utilizando as seguintes condições: Concentrações iniciais de emulsão óleo/água 30 e 100 mg/L, Temperatura 25°C e pressão de 2,0 bar. O processo foi avaliado durante um período de 120 minutos.

A determinação dos fluxos e o coeficiente de rejeição foram obtidos através das Equação 1 e 2, respectivamente:

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$\% Re m = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (2)$$

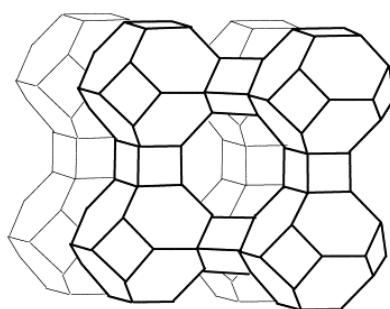
Em que J é o fluxo do líquido ($L/h.m^2$); V é o volume do permeado (L); A é a área da membrana (m^2) e Δt é o tempo de permeação (horas); C_i é a concentração de óleo na alimentação (mg/L); C é a concentração de óleo no permeado (mg/L).

REFERENCIAL TEÓRICO

A separação óleo/água tornou-se uma questão cada vez mais importante e urgente nos processos industriais químicos modernos e na proteção ambiental devido ao aumento das águas residuais oleosas industriais, bem como aos frequentes acidentes com derramamento de óleo. Muitos materiais têm sido desenvolvidos para a separação óleo-água. Por exemplo, alguns materiais do tipo "remoção de óleo", com propriedades hidrofóbicas e oleofílicas, têm sido utilizados para absorver óleo da água, como o carvão ativado, aerogel hidrofóbico, polímeros reticulados, etc. Entretanto, tais materiais sofrem com a limitação da reciclabilidade e da poluição secundária durante o processo de pós-tratamento, bem como com o desperdício tanto de óleo absorvido quanto de materiais oleofílicos (WEN et al., 2013).

As membranas zeolíticas são porosas e termicamente estáveis, ácidas ou básicas, e apresentam propriedades hidrofílicas ou organofílicas (KOSINOV et al., 2016). A operação é simples e requer apenas uma pequena área para funcionar, sem a necessidade de produtos químicos adicionais. As zeólitas policristalinas Linde Tipo A (LTA) são intensamente hidrofílicas e têm um poro central de aproximadamente $4,2 \text{ \AA}$ (AUERBACH, S., CARRADO, K., DUTTA, 2003). As nanopartículas da zeólita LTA mostraram uma elevada rejeição de pequenas moléculas nas separações gasosas (BRECK et al., 1956). Na Figura 1 está ilustrada a estrutura da zeólita NaA.

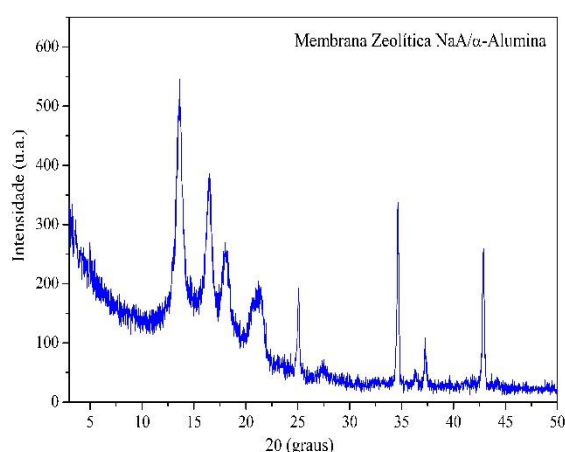
Figura 2 – Estrutura da zeólita NaA.



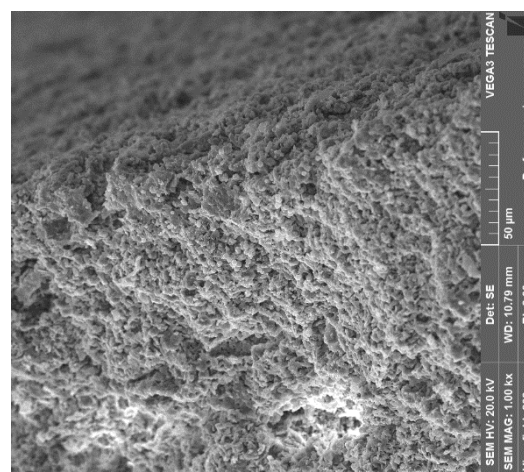
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 (a) exibe o padrão de DRX da membrana zeolítica NaA sintetizada utilizando o método de síntese hidrotérmica. Na Figura 3 (b) está apresentada a imagem obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) correspondente a membrana zeolítica NaA sintetizada pelo método de síntese hidrotérmica.

Figura 3 – (a) Difratoograma da membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃; (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da membranas zeolítica NaA/ α -Al₂O₃.



(a)



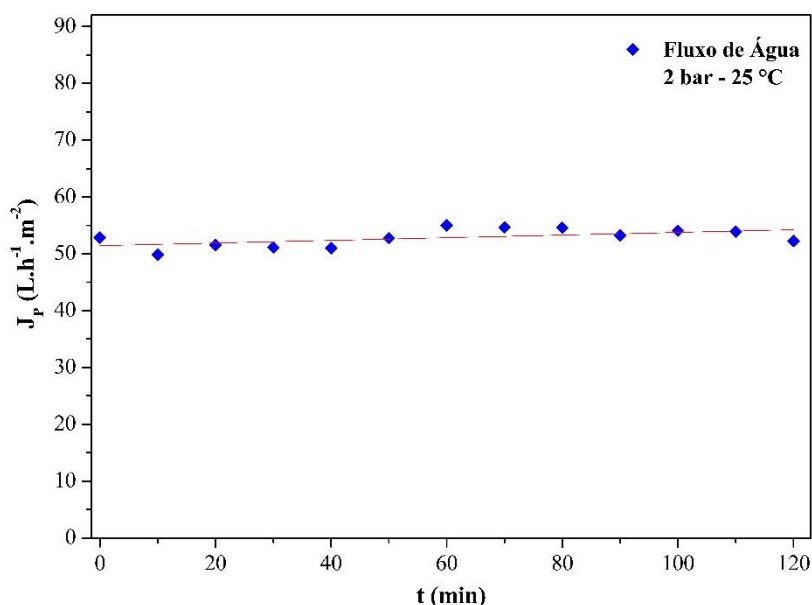
(b)

Como pode ser observado na Figura 3 (a) o difratograma apresentou picos referentes ao padrão de DRX da zeólita NaA conforme a biblioteca JCPDS nº 39-0222, igualmente reportados por (TREACY; HIGGINS, 2007), e não demonstram o aparecimento de fases concorrentes da zeólita NaA (MOHAMED et al., 2009).

Observa-se que a morfologia obtida da membrana zeolítica NaA é cúbica. Em relação a deposição da camada zeolítica no suporte cerâmico, percebe-se um excelente recobrimento (menor espaço intercrystalinos na camada zeolítica). Este resultado está em concordância com a literatura (BARBOSA et al., 2020; XU et al., 2004).

Para avaliar o desempenho e a presença de defeitos na membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃ foi utilizada a caracterização do fluxo de água. É um fator chave nas aplicações de membranas, pois permite o tratamento de maiores quantidades de líquido a custos mais baixos. As medidas de fluxo de água para a membrana zeolítica é mostrada na Figura 4.

Figura 4. Fluxo de água pura em função do tempo para a membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃. Condições operacionais: P = 2,0 bar, Temperatura = 25 °C, tempo = 120 minutos.

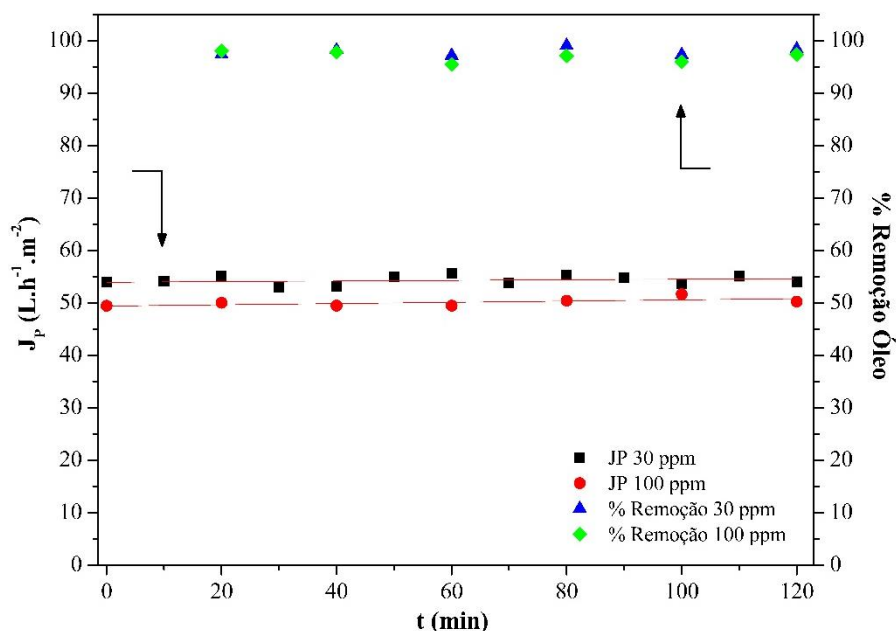


O resultado de fluxo de água pura (Figura 3) mantém-se praticamente constante ao longo dos 120 minutos de experimento. O maior valor do fluxo de água foi 55,96 L/h.m² nos 60 minutos de operação. Parâmetros de microestrutura, tais como, tamanho do poro e porosidade das membranas cerâmicas tem uma grande influência no fluxo de permeado e retenção (LI; XING; XU, 2006).

Avaliação do desempenho da membrana zeolítica no tratamento de efluente sintético contendo emulsão óleo/água

Na Figura 5 está apresentado o Fluxo permeado e rejeição em função do tempo para a membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃.

Figura 5 - (a) Fluxo permeado e rejeição em função do tempo para a membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃. Condições operacionais: P = 2,0 bar, Temperatura = 25 °C, tempo = 120 minutos, Concentrações iniciais: 30 mg/L e 100 mg/L.



Constata-se uma estabilidade da membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃ em função do tempo, independente da concentração inicial (30 ou 100 mg/L). As propriedades físicas, tais como tamanho dos poros e sua distribuição por toda a membrana são fundamentais para o desempenho de separação (LI et al., 2012). A distribuição do tamanho de partícula é uma característica significativa do material na preparação de uma membrana assimétrica porque está associada com porosidade e tamanho de poro (De ANGELIS et al., 2013). A zeolita NaA é amplamente usada para separar moléculas polares de não polares por permeação porque é extremamente hidrofílica devido ao seu baixa relação Si/Al.

Baseado nos testes de separação emulsão óleo/água, a membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃ foi eficiente, independentemente da concentração inicial utilizada (30 ou 100 mg/L), removendo valores superiores a 97,0 % do óleo.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos neste trabalho utilizando a membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃. Além disso, os resultados do desempenho de outras membranas de microfiltração inorgânica usadas para a separação emulsão óleo/água é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados de microfiltração de membranas zeolíticas utilizadas para separação emulsão óleo/água.

| Membrana | Método de preparação | Parâmetros | Fluxo (L/m ² .h) | Coefficiente de Rejeição (%) | Ref. |
|---|-----------------------------------|---|-----------------------------|------------------------------|------------------------|
| NaA/ α -Al ₂ O ₃ | Hidrotérmica 100 °C 4 h | Óleo sintético C _f (mg/L): 30 C _f (mg/L): 100 C _p (mg/L): 0,615 C _p (mg/L): 2,9 Pressão: 2.0 bar Temp.: 25 °C | 55,26 50 | 98,00 97,00 | Este Trabalho |
| Compósito NaA/ α -Al ₂ O ₃ | Mistura mecânica 100 °C 4 h | Óleo sintético C _f (mg/L): 100 C _p (mg/L): 2.2 Pressão: 2,0 bar Temp.: 25 °C | 150 | 97,80 | Barbosa et al., 2020 |
| ZSM-5/gamma-alumina | Pressão atmosférica, 25 °C | Óleo sintético C _f (mg/L): 600 Pressão atmosférica Temp.: 25 °C | 264 | 91,30 | Scheibler et al., 2014 |

Os resultados dos coeficientes de rejeição para a membrana NaA/ α -Al₂O₃ sintetizada neste trabalho para as duas concentrações utilizadas (30 ou 10 mg/L) foram similares, e em outros casos, superiores aos encontrados na literatura (BARBOSA et al., 2020; SCHEIBLER et al., 2014).

Os autores (BARBOSA et al., 2020) utilizaram a membrana compósita NaA/ α -Al₂O₃ e avaliando-as para separação emulsão óleo/água nas mesmas condições, exceto pela preparação por mistura mecânica. A remoção emulsão óleo/água usando esta membrana compósita apresentou alta retenção de óleo (97,80 %).

Em comparação com os resultados encontrados na literatura (SCHEIBLER et al., 2014) os resultados da membrana zeolítica NaA/ α -Al₂O₃ produzida neste estudo foram superiores a ZSM-5/gama-alumina. Este fato pode ser explicado a partir de dois fatores: i) diferentes estruturas zeolíticas. A estrutura da zeólita ZSM-5 apresenta dois sistemas de canais que se entrecruzam aos quais se ingressa por aberturas formadas por anéis de dez membros com diâmetro em torno de 6 Å. Um dos sistemas é retilíneo (5,4 – 5,6 Å) e o outro é sinusoidal (5,1 – 5,4 Å) enquanto a zeólita NaA apresenta (Figura 1) apresenta uma grande cavidade conhecida como supercavidade α de diâmetro interno igual a 11,4 Å. O acesso a essa grande cavidade se dá através de poros de 4,2 Å de diâmetro. Dependendo do tipo de cátion de compensação presente na zeólita A, o tamanho de poro efetivo pode variar. Neste caso específico, o cátion é o sódio e o diâmetro efetivo é em torno de 4 Å, e a zeólita é a 4A (ou NaA) (AUERBACH;

CARRADO; DUTTA) e ii) Valores de pressão diferentes. Neste estudo foi utilizada 2 bar, e no caso do trabalho dos autores (SCHEIBLER et al., 2014), foi utilizada a pressão atmosférica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi preparada a membrana zeolítica NaA (MZNaA), que é composta de duas partes: o suporte cerâmico e a camada de cristais da zeólita NaA. A membrana zeolítica foi sintetizada por síntese hidrotérmica sobre o suporte cerâmico (α -alumina). O método utilizado para a síntese da membrana zeolítica se mostrou eficaz. Através da microscopia eletrônica de varredura verificou-se a formação de uma superfície heterogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais.

Neste estudo, foi avaliada a remoção do óleo lubrificante mineral utilizando a MZNaA e conclui-se que a membrana apresenta a capacidade de remover o óleo lubrificante, evidenciando uma alta eficiência, com valor de percentagem de rejeição superior a 97,00 %.

REFERÊNCIAS

- ABADI, S. R. H. et al. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 222–228, 2011.
- ARAÚJO, A. P.; RODRIGUES, M. G. F. Síntesis de una membrana zeolítica de tipo y soportada en α -alúmina: efecto del tratamiento térmico sobre la estructura. **Avances en ciencias e ingeniería**, v. 3, p. 51-58, 2012.
- ARAÚJO, A. P.; SILVA, V. J.; CRISPIM, A. C.; MENEZES, R. R.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis of Zeolite Membrane (Y/ α -Alumina). **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 1058-1063, 2010.
- AUERBACH, S., CARRADO, K., DUTTA, P. **Zeolite Science and Technology**. Marcel Dekker, 2003.
- BARBOSA, A. S.; BARBOSA A. S.; RODRIGUES M.G.F. 11th Internacional Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Porto, 2013.
- BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M.G.F. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, p. 3665, 2015.
- BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. 13th Internacional Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Houston, 2017.
- BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis of zeolite membrane (NaY/alumina): effect of precursor of ceramic support and its application in the process of oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 141-154.
- BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Materials Science Forum**, v. 805, p. 272, 2014.
- BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Materials Science Forum**, v. 912, p. 12, 2018.

- BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Y-Type Zeolite Membranes: Synthesis by Secondary by Method and Application in Treatment of Oily Effluents. **Materials Science Forum**, v. 958, p. 23-28, 2019.
- BARBOSA, T. L. A. et al. Synthesis and application of a composite NaA zeolite / gamma-alumina membrane for oil-water separation process (Síntese e aplicação de uma membrana compósita zeólita NaA / gama-alumina para o processo de separação de óleo / água). **Cerâmica**, v. 66, p. 137–144, 2020.
- CUI, J. et al. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 420–426, 2008.
- CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; MOTA, F. M.; RODRIGUES, M. G. F. MACHADO, F. **Materials Science Forum**, v. 912, p. 263, 2018.
- De ANGELIS L.; CORTALEZZI M.M.F. Ceramic membrane filtration of organic compounds: Effect of concentration, pH, and mixtures interactions on fouling. **Separation and Purification Technoly**, v. 118, p. 762-775, 2013.
- HERNÁNDEZ, M. G.; SALINAS-RODRÍGUEZ, E.; GÓMEZ, S.; ROA-NERI, J. A. E.; RODRÍGUEZ, R. F. Membranas zeolíticas en la industria y el medio ambiente. **Materiales Avanzados**, v. 18, p. 9-17, 2012.
- KOSINOV, N. et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 65–79, 2016.
- LI, F. et al. Modification of ceramic membranes for pore structure tailoring: The atomic layer deposition route, **Journal of Membrane Science**, v. 397-398, p. 17-23, 2012.
- LI, W.; XING, W.; XU, N. Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes. **Desalination**, v. 192, n. 1–3, p. 340–345, 2006.
- MOHAMED, R. M. et al. Synthesis of highly ordered cubic zeolite A and its ion-exchange behavior. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 348, n. 1–3, p. 87–92, 2009.
- MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. Oil-water separation process with organoclays: A comparative analysis. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 237–245, 2014.
- QIU, L.; MURASHOV, V.; WHITE, M. A. Zeolite 4A: Heat capacity and thermodynamic properties. **Solid State Sciences**, v. 2, n. 8, p. 841–846, 2000.
- SCHEIBLER, J. R.; SANTOS, E. R. F.; RODRIGUES, M. G. F. **Desalination and Water Treatment**, v. 1, p. 1-7, 2014.
- SILVA, F. M. N.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. 12 th Internacional Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Szczein, 2015.
- SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. 13th Internacional Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Houston, 2017.
- SURESH, K.; PUGAZHENTHI, G. Development of ceramic membranes from low-cost clays for the separation of oil–water emulsion. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 5, p. 1927–1939, 2016.
- TAO, S.; WANG, Y. Synthesis of hierarchically porous silica film with controllable surface wettability. **International Nano Letters**, v. 4, n. 1, 2014.
- TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition**, 2007.
- WEN, Q. et al. Zeolite-coated mesh film for efficient oil-water separation. **Chemical Science**, v. 4, n. 2, p. 591–595, 2013.
- XU, X. et al. Synthesis of NaA zeolite membrane on a ceramic hollow fiber. **Journal of Membrane Science**, v. 229, n. 1–2, p. 81–85, 2004.