

# **PREPARAÇÃO DE MEMBRANA ZEOLÍTICA MCM-22 E AVALIAÇÃO NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA**

A. S. Barbosa\*, A. S. Barbosa, M. G. F. Rodrigues

Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – 58.429-970, Campina Grande – PB, Brasil.

e-mail\*: [antoniellybarbosa@yahoo.com.br](mailto:antoniellybarbosa@yahoo.com.br)

## **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi preparar, por método de crescimento secundário, e avaliar a capacidade da membrana zeolítica MCM-22 em sistema de separação óleo/água em um sistema de fluxo contínuo. A membrana zeolítica MCM-22 foi caracterizada através de diferentes técnicas: Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um sistema de fluxo contínuo. O teste de medida de fluxo mássico de emulsão água/óleo foi realizado em bomba peristáltica, em que a membrana zeolítica MCM-22 foi testada. Através dos resultados obtidos, pode-se observar a eficiência do método utilizado na preparação da membrana zeolítica e também foi possível observar que a membrana zeolítica MCM-22, obtida por método de crescimento secundário apresentou percentuais de remoção equivalentes aos padrões exigidos pela Resolução nº 392 do CONAMA.

Palavras-chave: MCM-22, membrana zeolítica, separação óleo/água.

## Introdução

Efluentes oleosos gerados por várias indústrias e posteriormente descarregados no ambiente natural gera um grave problema ecológico, em todo o mundo. Estes efluentes ocorrem mais frequentemente em uma forma de emulsão de óleo em água <sup>(1)</sup>. Efluentes oleosos são um dos principais poluentes do ambiente aquático, em sua maioria são descartados por uma variedade indústrias como: refinarias, indústrias petroquímicas e transporte <sup>(2)</sup>.

Nas últimas décadas, tem sido mostrado que a separação por membrana é uma tecnologia limpa e eficiente para o tratamento de águas residuais oleosas. As vantagens são: (i) elevada eficiência de remoção de óleo; (ii) baixo custo de energia; (iii) design compacto em comparação aos tratamentos tradicionais, incluindo a separação mecânica, filtração e de-emulsificação <sup>(3)</sup>.

Os altos custos de algumas tecnologias avançadas desenvolvidas e testadas no tratamento de águas oleosas, tais como coagulação química, microfiltração e ultrafiltração <sup>(4)</sup>, inibiram a aplicação destas técnicas. Portanto, é importante o desenvolvimento de uma tecnologia eficaz e econômica para remover os poluentes oleosos de água contaminada.

Numerosos métodos podem ser aplicados para a separação de óleo em emulsões de água, tais como adsorção, coagulação, tratamento com membrana, filtração biológica, flotação, métodos de hidrociclone <sup>(5)</sup>. No entanto, a aplicação destas técnicas tem sido limitada por razões técnicas e econômico. Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de empregarem-se trocadores iônicos naturais, como, por exemplo, aluminossilicatos, os quais apresentam baixo custo, alta disponibilidade. Os principais componentes desse grupo são argilas e zeólitas <sup>(6-7)</sup>.

As membranas zeolíticas têm sido estudadas exaustivamente devido ao seu potencial de aplicações em processos de separação de indústrias petroquímica, química e bioquímica <sup>(8-9)</sup>.

Existe grande interesse em explorar materiais alternativos (membranas zeolíticas). A literatura sobre a síntese de membrana zeolítica MCM-22 é muito escassa, poucos artigos <sup>(10 - 12)</sup> mostraram a síntese da membrana zeolítica MCM-22. Nosso grupo de pesquisa (laboratório de Desenvolvimento de Novos

Materiais) tem publicado uma série de trabalhos <sup>(13 - 16)</sup> sobre preparação e caracterização de membranas zeolíticas.

Neste sentido, destacamos a importância em estudar a síntese de materiais (membranas zeolíticas) buscando avaliar o potencial como adsorvente. Portanto, neste estudo, membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina) foram preparadas utilizando o método de *Dip Coating* visando avaliar sua eficiência no processo de descontaminação de águas oleosas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese da zeólita MCM-22

A zeólita MCM-22 foi preparada utilizando o método de síntese hidrotérmica. Numa síntese típica, 2,488g de aluminato de sódio foi dissolvido em uma solução contendo 1,544g hidróxido de sódio em 415g de água deionizada, à temperatura ambiente, sob agitação mecânica por 20 minutos, para total dissolução do sal. A esta mistura foram adicionados 25,4 g da hexametilenimina (HMI), gota a gota por 40 minutos e em seguida 30,7g de sílica amorfa foi adicionada, sob agitação. O gel formado foi envelhecido por 30 minutos sob agitação mecânica, à temperatura ambiente. Em seguida, o gel foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável e levado para a estufa, onde permaneceu por 10 dias a uma temperatura de 150 °C (tratamento hidrotérmico). Após este tempo, o sólido foi recuperado por centrifugação, lavagem e secagem a 60 °C por um período de 24 horas. Após esse processo a amostra foi triturada em um almofariz e peneirada (malha 200mesh) para posterior caracterização.

### *Síntese do suporte poroso ( $\alpha$ -alumina)*

Prepararam-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40 % de alumina; 0,2 % de PABA (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 °C; umidificou-se com 7 % de água, deixou-se repousar por um dia.

### *Síntese da Membrana Zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -alumina)*

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

Neste método a superfície do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina foi semeado por *Dip coating* utilizando uma dispersão de etanol contendo 5% de sementes da zeólita MCM-22. 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 MCM-22, 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 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 MCM-22.

A membrana zeolítica MCM-22 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.

### Caracterização

Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) - As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

Difração de Raios-X (DRX) – Os dados coletados foram das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020  $2\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°( $2\theta$ )/min, com ângulo  $2\theta$  percorrido de 0° a 50°.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 200 FEG.

## Preparação das Emulsões óleo/água

O efluente sintético (emulsão) foi preparado com água deionizada com concentração de 100 mg/L de óleo LUBRAX comercial. A emulsão foi preparada a partir da pesagem de uma amostra de óleo lubrificante em um Becker de 100 mL, e adicionada água deionizada. Foi adicionado á emulsão cloreto de sódio para simular a salinidade da água do mar. A emulsão foi preparada sob agitação intensa, 2000 rpm em agitador mecânico, rotação suficiente para a formação da emulsão, durante 20 minutos.

A seleção das condições de preparação da emulsão foi baseada em trabalhos desenvolvidos no LABNOV anteriormente.

**Avaliação das membranas:** O desempenho das membranas no que se refere ao fluxo do permeado foi analisado em um sistema em escala de laboratório. O sistema consistiu de uma bancada contendo os seguintes componentes: Reservatório para emulsão com capacidade máxima para 5 litros; Bomba Peristáltica com vazão de 5 mL/min; Um reator de acrílico, com vedações de silicone, para colocação da membrana zeolítica em seu interior; Becker de 250 ml para coletar a emulsão permeada através da membrana zeolítica e um relógio digital para medir o intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado através da membrana e o tempo decorrido entre as coletas.

O funcionamento do sistema e a coleta da emulsão permeada através membrana foram executados da seguinte maneira: Foi colocada emulsão, sempre no mesmo nível, dentro do reservatório; a bomba peristáltica foi acionada e registrou-se o tempo inicial;

Após a primeira gota permeada foi iniciada a coleta utilizando um becker de 250 ml. Esta coleta durou exatamente 15 minutos; o becker de 250 ml (com a emulsão permeada) foi recolhido e o volume coletado foi quantificado em proveta. O valor medido da emulsão permeada foi anotado em planilha, assim como, o horário da coleta.

**Determinação das concentrações de óleo e graxa:** A concentração de óleo presente na fase aquosa foi determinada através de análises de absorbância

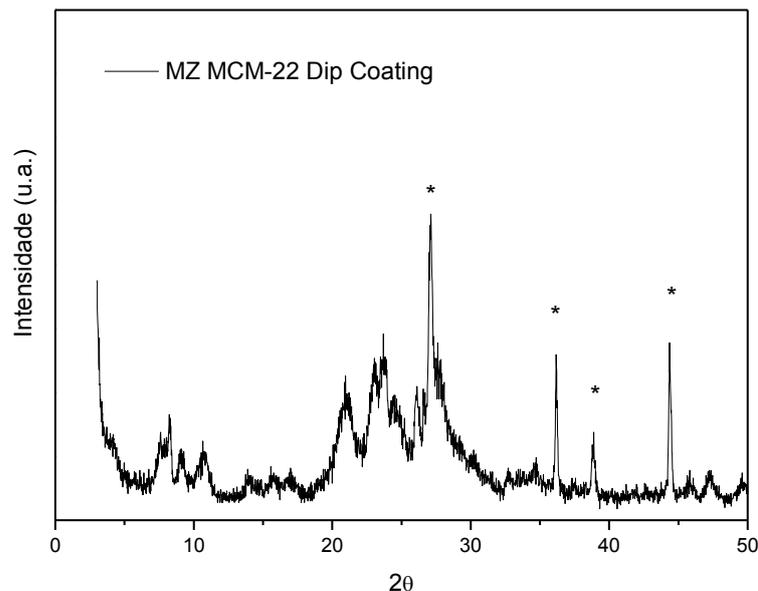
utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração de absorvância versus concentração utilizando concentrações diferentes de óleo conhecidas. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água <sup>(17)</sup> e de águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Levando em consideração essas informações as análises de absorvância foram lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução teve como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo.

No processo de extração do óleo remanescente existem algumas variáveis importantes, assim como: quantidade de solvente, tempo de agitação e o número de etapas de extração. De acordo com Curbelo (2002), esse método foi padronizado e verificou-se que a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

Para determinar a quantidade 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) com o auxílio de uma seringa. 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.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o difratograma de raios x da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtida através do método de crescimento secundário – *Dip coating*.



**Figura 1.** Difratoograma da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtido através do método de crescimento secundário – **Dip coating**, onde o símbolo (\*) indica os picos da alumina.

A análise do difratograma de raios X (Figura 1) mostra as duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MCM-22 e  $\alpha$ -alumina. O padrão de DRX mostrou que a zeólita MCM-22 sintetizada sobre o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) apresentou estrutura cristalina conforme relatado por <sup>(18)</sup>, sem evidência de outras fases cristalinas (impurezas).

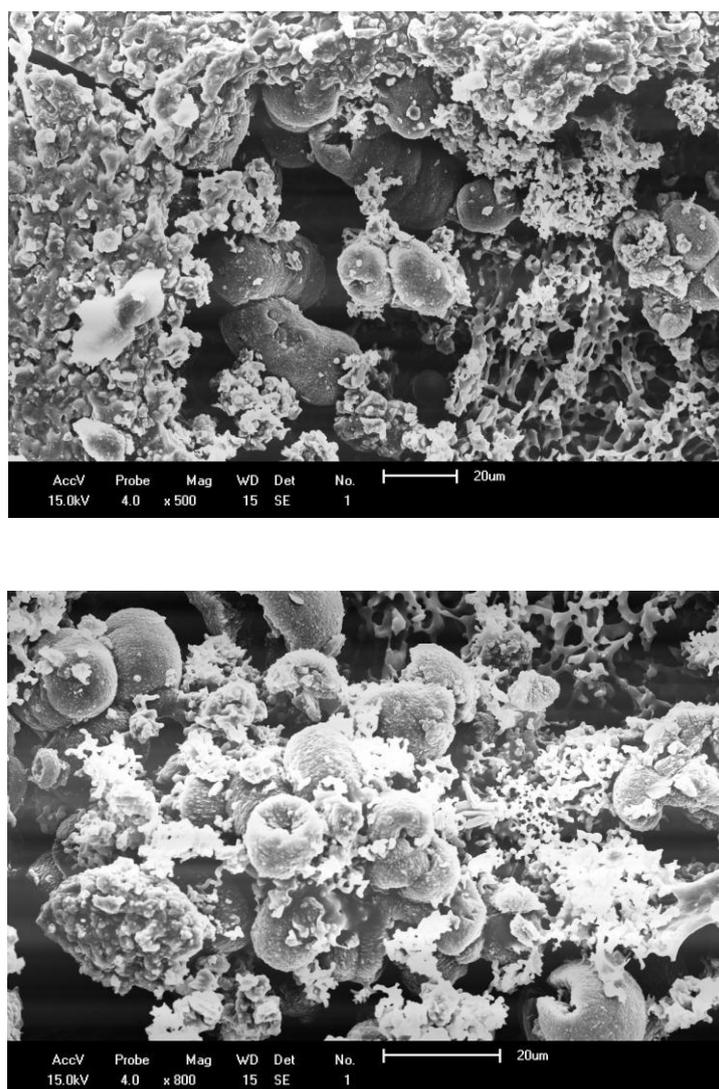
A Tabela 1 apresenta a composição química, na forma de óxidos, da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina).

**Tabela 1.** Composição química da membrana zeolítica MCM-22 (*Dip coating* /  $\alpha$ -alumina).

Componentes (%)	Membrana zeolítica ( $\alpha$ -alumina)
SiO <sub>2</sub>	92,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0
Impurezas	0,7
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,2

Os resultados apresentados na Tabela 1, mostra que a membrana zeolítica MCM-22 (*Dip coating* /  $\alpha$ -alumina) apresentou alto percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e baixo teor de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na estrutura zeolítica. O valor obtido para a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , é característico da estrutura MWW<sup>(19)</sup>.

A Figura 2 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, para a membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina), referente à camada ativa (zeólita MCM-22) ampliadas 500 e 800 vezes, obtida através do método de crescimento secundário - *Dip coating*.

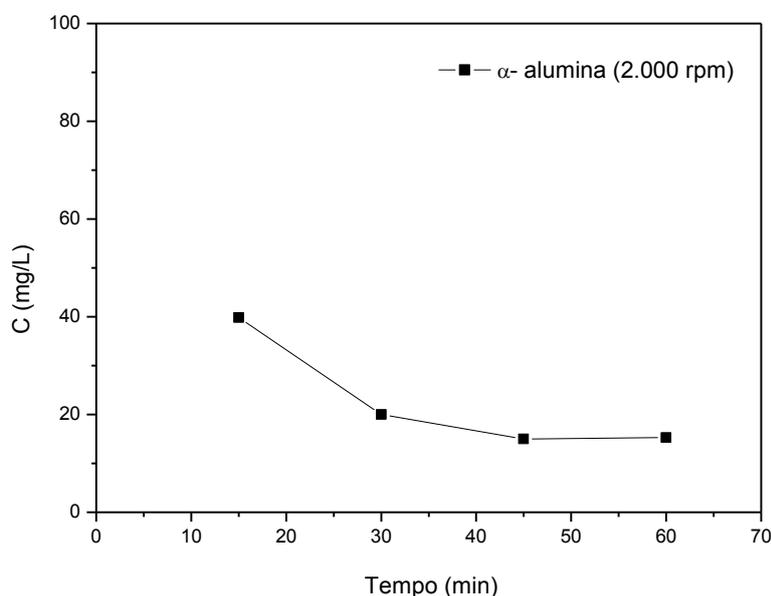


**Figura 2.** Micrografias da camada ativa da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtida por método de crescimento secundário - *Dip coating*.

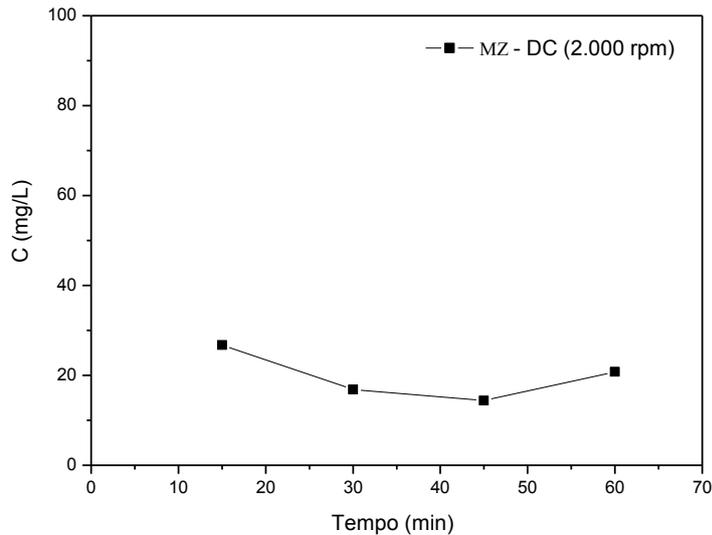
Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar a formação de uma camada ativa (zeólita MCM-22) na superfície do suporte poroso ( $\alpha$ -alumina). Observar-se a existência de 2 zonas na superfície da membrana.

A morfologia da camada ativa depositada sobre o suporte poroso ( $\alpha$ -alumina) forma agregados regulares esféricos <sup>(20)</sup>.

As Figuras 3 apresentam as medidas de teor de óleo no permeado versus o tempo, obtidas com emulsão água/óleo em uma célula de filtração para o suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina e para a membrana zeolítica MCM-22, obtida através do método de *Dip coating*.



**Figura 3.** Gráfico da concentração de óleo no fluxo do permeado do suporte cerâmico  $\alpha$ -alumina.



**Figura 4.** Gráfico da concentração de óleo no fluxo do permeado da membrana zeolítica MCM-22, obtida através do método de crescimento secundário – *Dip Coating*.

Analisando as medidas de fluxo de teor de óleo no permeado das Figuras pode-se verificar que a membrana zeolítica MCM-22, obtida através do método de síntese de *Dip coating* obteve uma maior percentual de remoção de óleo, no início do processo. Este fato pode ser explicado devido à camada de zeólita MCM-22 depositada na superfície do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) ser espessa.

Através da Figura 4, podemos observar que a membrana zeolítica MCM-22, apresentou percentuais de remoção equivalentes aos padrões exigidos pela Resolução nº 392 do CONAMA <sup>(21)</sup>.

Verifica-se que após 60 minutos de monitoramento do sistema ocorre uma maior remoção do teor de óleo presente na emulsão água/óleo. Isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento da concentração de óleo provoca um maior entupimento da membrana, com uma provável concentração de polarização próxima à superfície da membrana.

## Conclusões

O padrão de XRD mostrou que a membrana zeolítica MCM-22 não mostrou nenhuma evidência de outras fases caracterizadas como impurezas. A micrografia da membrana zeolítica MCM-22 mostrou a formação de uma camada de zeólita sobre o suporte cerâmico, que partículas esféricas cresceu na superfície do suporte cerâmico. A membrana zeolítica MCM-22 conseguiu uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, mostrando assim, que tem potencial para esta aplicação.

## REFERENCIAS

1. GRYTA, M.; KARAKULSKI, K. and MORAWSKI, A. W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. *Water Research*, v. 35, p. 3665–3669, 2001.
2. ABBASI, M.; SALAH, A.; MIRFENDERESKI, M.; MOHAMMADI, T.; PAK, A. Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes. *Desalination*, v. 252, p.113–119, 2010.
3. J. Cui; X. Zhang; H. Liu; S. Liu; K. L. Yeung, *Journal of Membrane Science*, 2008, 325, 420–426.
4. X. E. Hu; E. Bekassy-Molnar; A. Koris, *Desalination* 2004, 163, 355–360.
5. TUAN V.; TSUYO S.; TAKAYA H.; KOICHI Y.; MASAHIKO S.; RYOSUKE D.; HUY T.; JIE W. Performance of tiny micro bubbles enhanced with “normal cyclone bubbles” in separation of fine oil-in-water emulsions. *Chemical Engineering Science*, v. 94, p. 1–6, 2013.
6. BANDOSZ, T. J.; *Activated Carbon Surface in Environmental Remediation*, Academic Press, Oxford, 2006.
7. SAQUETO, K. C.; MACHADO, A. M. R.; SALVADOR, N. N. B.; Uses of Natural Scolecite Zeolite in the Removal of Cd(II), Cr(III) e Pb(II). *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, v. 5, 2006
8. J. Caro; M. Noack; P. Kölsch; R. Schäfer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, 38, 3-24.
9. J. Dong; Y.S. Lin; M. Kanezashi; Z. Tang, *J. Appl. Phys.* 2008, 104 12-17.
10. K. Makita; Y. Hirota; Y. Egashira; K. Yoshida; Y. Sasaki; N. Nishiyama. *Journal of Membrane Science*, 2011, 372, 269–276.
11. K. J. Balkus Jr.; G. Gbery; Z. Deng. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 52, 141–150a.
12. M. Cheng; G. Hu; D. Tan; X. Bao. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 50, 69 – 76.
13. A. S. Barbosa; A. S. Barbosa; M. G. F. Rodrigues. In: 7th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, 2012, Foz do Iguaçu.
14. M. B. Queiroz; M. G. F. Rodrigues. In: 16 Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.
15. A. S. Barbosa; M. G. F. Rodrigues. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

16. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, D.C. p. 1268, 1985.
17. CURBELO, F.D.S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de mestrado. PPGEQ, UFRN. Natal – RN, Março de 2002.
18. YANG, J.; YANG, J. Y.; ZHOU, Y.; WEI, F.; LIN, W. G.; ZHU, J. H. Hierarchical functionalized MCM-22 zeolite for trapping tobacco specific nitrosamines (TSNAs) in solution. Journal of Hazardous Materials, v. 179, p. 1031 - 1036, 2010.
19. LEITE, R. C. N.; síntese hidrotérmica de zeólitas do tipo MCM-22 com rotas de síntese com mínimo de direcionadores orgânicos e preparação de catalisadores contendo níquel, platina e rutênio. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2011.
20. CHENG, Y.; LU, M.; LI, J.; SU, X.; PAN, S.; JIAO, C.; FENG, M. Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions. Journal of Colloid and Interface Science, v. 369, p. 388–394, 2012.
21. 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 dá outras providências. Publicada no DOU de 9 de agosto de 2007.

## ABSTRACT

The objective of this work was prepared by secondary growth method , and evaluate the ability of the MCM -22 zeolite membrane separation system in oil / water in a continuous flow system . The zeolite membrane MCM -22 was characterized by different techniques : X-Ray Spectrometry Energy Dispersive ( EDX ) , X-ray Diffraction ( XRD ) and Scanning Electron Microscopy ( SEM ) . A continuous flow was used. The test for measuring mass flow of water / oil emulsion was conducted in peristaltic pump , wherein the membrane zeolite MCM- 22 was tested. Through the results , we can observe the efficiency of the method used in the preparation of zeolite membrane and was also observed that the zeolite MCM- 22 membrane , obtained by secondary growth method showed removal percentages equivalent to the standards required by Resolution 392 CONAMA .

Keywords : MCM -22 , zeolite membrane , oil / water separation .