



REMOÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA USANDO ADSORVENTES: ZEÓLITA MCM-22 E MEMBRANA ZEOLÍTICA MCM-22 DE ÁGUAS RESIDUAIS.

Antonielly S. Barbosa; Antusia S. Barbosa; M. G. F. Rodrigues

1-Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Av. Aprígio Veloso 882– Bodocongó – CEP: 58429-970 – Campina Grande – PB – Brasil.
Telefone: (83) 2101-1488 – Fax: 2101-1488 – E-mail: antoniellybarbosa@yahoo.com.br,
meiry@deq.ufcg.edu.br

RESUMO: O objetivo deste estudo foi conduzir uma investigação no desempenho dos materiais: membrana zeolítica e MCM-22 como adsorventes no processo de separação emulsão óleo/água. Os sólidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). As análises de difração de raios X dos materiais indicaram que estes são isentos de fases amorfas e possuem alto grau de cristalinidade. Baseado nos dados experimentais pode-se concluir que a membrana zeolítica e a zeólita MCM-22 tem potencial no processo de separação de emulsões óleo/água, entretanto a membrana zeolítica MCM-22 apresentou melhor resultado de remoção de óleo em comparação com a zeólita MCM-22.

PALAVRAS-CHAVE: MCM-22, membrana zeolítica, contaminante orgânico.

ABSTRACT: The aim of this study was to conduct an investigation into the performance of materials: zeolite membrane and MCM-22 as adsorbents in the separation process oil / water emulsion. The solids were characterized by X-ray Diffraction (XRD) spectroscopy and X-ray energy dispersive (EDX). Analyses of X-ray diffraction indicated that these materials are free of amorphous phases and have a high degree of crystallinity. Based on the experimental data one can conclude that the zeolite membrane and the zeolite MCM-22 has the potential for the separation of oil / water emulsions, though the membrane zeolite MCM-22 showed better results oil removal compared to the process zeolite MCM-22..

KEYWORDS: MCM-22, zeolite membrane, organic contaminant

1. INTRODUÇÃO

A água contaminada por óleo é comumente despejada por grandes siderúrgicas e indústrias petrolíferas. A poluição da água por diferentes tipos de óleos tem sido, e continua a ser um problema específico e grave, devido à dificuldade no tratamento de efluentes oleosos. Os óleos que são encontrados em águas podem ser graxa, querosene, lubrificantes, combustível diesel, gasolina, etc (Li et al., 2013). 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 (Cui et al., 2008).

Os altos custos de algumas tecnologias avançadas desenvolvidas e testadas no tratamento de águas oleosas, tais como coagulação química, microfiltração e ultrafiltração (Hu et al., 2004,), inibiram a



aplicação destas técnicas. Portanto, é importante o desenvolvimento de uma tecnologia eficaz e econômica para remover os poluentes oleosos de água contaminada.

As membranas zeolíticas e zeólitas têm sido estudadas exaustivamente devido aos seus potenciais de aplicações em processos de separação de indústrias petroquímica, química e bioquímica (Caro et al., 2000 e Dong et al., 2008).

Recentemente, as membranas zeolíticas tem demonstrado ser importantes na remediação de poluente de água de produção (Heng et al., 2007; Heng et al., 2008; Li et al., 2007; Li et al., 2007).

Existe grande interesse em explorar materiais alternativos (membranas zeolíticas e zeólitas). A literatura sobre a síntese de membrana zeolítica MCM-22 é muito escassa, poucos artigos (Makita et al., 2011, Balkus Jr. et al., 2002; Cheng et al., 2001) mostraram a síntese da membrana zeolítica MCM-22. Nosso grupo de pesquisa (laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais) tem publicado uma série de trabalhos (Araújo et al., 2012; Barbosa et al., 2012, Queiroz et al., 2011; Barbosa et al., 2011) 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/ α -alumina) e zeólitas MCM-22 foram preparadas visando avaliar sua eficiência no processo de descontaminação de águas oleosas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese da Zeólita MCM-22

Foram utilizados os seguintes reagentes para a síntese das amostras de MCM-22: sílica amorfa (SiO_2); hidróxido de sódio (NaOH); sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); hexametilenimina (HMI). 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 com a seguinte composição molar: 0,511 SiO_2 : 0,039 NaOH: 0,024 Al_2O_3 : HMI: 23,06 H_2O , 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.

2.2. Síntese do suporte poroso (α -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.

2.3. Síntese da Membrana Zeolítica (MCM-22/ α -alumina)

Na preparação da membrana zeolítica foi utilizada a técnica de mistura mecânica que consistiu em misturar os dois sólidos, a zeólita MCM-22 e o suporte cerâmico (α -alumina) e em seguida foi realizada uma prensagem mecânica com 4 toneladas.

3. CARACTERIZAÇÃO



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 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de $0,5^\circ$ a 10° e $0,5$ a 80° .

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) - As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

Preparação das Emulsões óleo/água - Para a realização dos ensaios de banho finito, foram produzidas emulsões óleo/água com concentrações de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Foi adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 ppm para simular a salinidade da água do mar. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos.

Na Figura 1 encontra-se a ilustração das emulsões de 100, 300 e 500 ppm preparadas, comparadas com água pura para melhor visualização.



Água Pura 100ppm 300ppm 500ppm

Figura 1. Emulsões de 100, 300 e 500 ppm.

Preparação e Realização de Ensaios de Banho Finito - Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento. Adicionou-se 0,5 g de membrana zeolítica MCM-22 a 50 ml das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 ppm. O conjunto (emulsão óleo/água + membrana zeolítica) permaneceu em contato, sem agitação durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema. Foram realizados estudos com agitação, mas não são

apresentados neste trabalho. Não ocorre a formação de duas fases sem agitação porque conforme descrito anteriormente às emulsões foram preparadas sob agitação intensa (17000 rpm).

Determinação da Concentração de Óleo (Método do Clorofórmio) - A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após o tempo determinado (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.

Para determinar a quantidade de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionar 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. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente usada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (17 e 18) e de águas produzidas. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

Determinação da quantidade de óleo- A percentagem de remoção total de óleo (%Rem) e a Capacidade de Remoção de óleo em equilíbrio (q_{eq}) foram obtidas através das equações (1) e (2), respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que, % Rem é a percentagem total de remoção de óleo; C_0 é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg/L; C é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg/L.

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (2)$$



Em que, q_{eq} é a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g de adsorvente; C_0 é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg/L; C_{eq} é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg/L; V é o volume do adsorbato, em L; m é a massa do adsorvente, em g.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas de raios X dos materiais obtidos neste trabalho (membrana zeolítica e zeólita MCM-22).

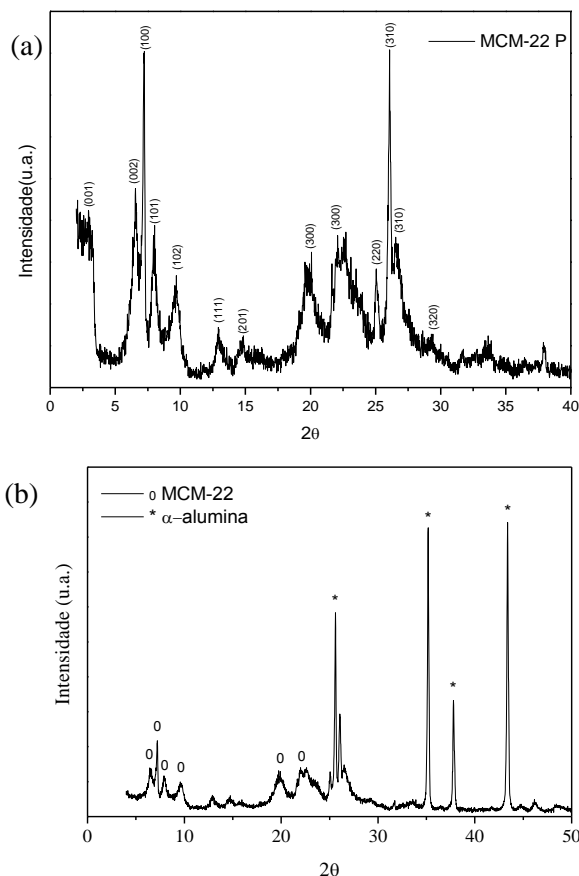


Figura 2. Difratogramas de Raios X da zeólita MCM-22 e membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina).

Na Figura 2b, Observam-se picos característicos da zeólita MCM-22 e do suporte cerâmico (α -alumina), confirmando a formação da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina). Verifica-se, que a formação dos

picos da zeólita MCM-22 são similares aos reportados na literatura (Barbosa et al., 2012) e a presença de picos característicos de materiais do tipo MCM-22, nas regiões correspondentes a $2\theta = 12-25^\circ$ e $2\theta = 26-29^\circ$, sem a presença de impurezas (Lawton et al., 1996). Foi possível observar, também (Figura 2a e 2b), os picos indexados como (001) e (002) que são característicos da topologia MWW segundo a literatura (Leite, 2011).

A formação dos picos do óxido de alumínio encontra-se na região correspondente a $2\theta = 25 - 45^\circ$, é possível observar a presença da fase cristalina estável α - Al_2O_3 (ficha padrão JCPDF 10 - 0173) para o suporte cerâmico. Permitindo classificar o suporte cerâmico (α -alumina) como material cristalino e puro.

O padrão de DRX da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) é mostrado na Figura 2b. Os picos relativos para o padrão de DRX são similares àqueles encontrados para a zeólita em pó, sugerindo que os cristais da zeólita MCM-22 formados sobre o suporte cerâmico (α -alumina) são randomicamente orientados.

As Tabelas 1 e 2 apresentam as composições químicas, na forma de óxidos, da zeólita MCM-22 e membrana zeolítica MCM-22, respectivamente.

Tabela 1- Composição química da zeólita MCM- 22.

Componentes	MCM-22
SiO ₂ (%)	94,02
Al ₂ O ₃ (%)	5,88
Impurezas (%)	0,09
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (%)	15,98

Tabela 2 - Composição química da membrana zeolítica MCM-22 (α -alumina).

Componentes	MCM-22
SiO ₂ (%)	89,7
Al ₂ O ₃ (%)	10,0
Impurezas (%)	0,3
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (%)	9,0

É possível observar a partir dos resultados das Tabelas 1 e 2, que a zeólita MCM-22 e membrana zeolítica MCM-22 (α -alumina) apresentaram alto percentual de sílica (SiO₂) e baixo teor de alumina (Al₂O₃) na



estrutura zeolítica, o que lhes confere uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ característico da estrutura MWW (IZA – Portal web on line da (International Zeolite Association) disponível em: <<http://www.iza-online.org/>>).

Tratamento de emulsões óleo/água com zeólita MCM-22 e membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina)

A zeólita MCM-22 e a membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) foram usadas para o tratamento de águas contaminadas com óleo, em sistema estático, contendo 50 ml das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 mg/L.

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção total de óleo e capacidade de remoção para a zeólita MCM-22 e membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) estão apresentados na Tabela 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3 - Resultados obtidos para percentagem de remoção total de óleo e capacidade de remoção, para a zeólita MCM-22.

Ensaio s	C ₀ Teórica (mg/L)	C ₀ Real (mg/L)	C (mg/L)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	100	130	17,45	86,58	11,26
2	500	505	259,3	48,64	24,56
3	500	505	257,63	48,98	24,74
4	100	130	18,33	85,90	11,17
5	300	312	109,06	65,04	20,29
6	300	312	102,97	66,99	20,90
7	300	312	105,80	67,05	20,62

*C₀ TEÓRICA – Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) nominal.

*C₀ REAL – Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) pretendida.

%Rem – Porcentagem total de remoção de óleo.

q_{eq} – capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g de adsorvente.

O melhor resultado obtido, para a zeólita MCM-22, foi do ensaio 1, atingindo percentagem de remoção total de óleo 86,58 % que pode ser atribuído a natureza da zeólita

que age como uma peneira molecular. Foi observado que a capacidade remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado obtido no ensaio realizado a alta concentração, sendo 24,74 mg de óleo são removidos para cada grama de zeólita MCM-22.

Tabela 4 - Resultados obtidos para percentagem de remoção total de óleo e capacidade de remoção, para a membrana zeolítica MCM-22.

Ensaio s	C ₀ Teórica (mg/L)	C ₀ Real (mg/L)	C (mg/L)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	100	96	19,61	79,57	7,64
2	500	500	18,13	96,37	48,19
3	500	500	27,63	94,47	47,24
4	100	96	18,33	77,67	7,76
5	300	319	10,38	96,75	30,86
6	300	319	12,97	95,93	30,60
7	300	319	15,80	95,05	30,32

A interpretação dos resultados apresentados na Tabela 4 conduz aos seguintes resultados:

- Os melhores resultados de remoção total de óleo foram observados nos ensaios 2 e 5, com 96,37% e 96,75%, entretanto os ensaios 3, 6 e 7 apresentaram percentagem superiores a 90,00%.
- Para concentração de 100 ppm, verificou-se valores de percentagem de remoção total de óleo acima de 75,00%

Foi observado que a capacidade remoção de óleo no equilíbrio, isto é, q_{eq}: (quantidade do óleo removido por grama de membrana zeolítica) obteve o melhor resultado no teste realizado a alta concentração, sendo 48,19 mg de óleo são removidos para cada grama de membrana zeolítica.

Estes resultados estão de acordo com a literatura (Rodrigues, 2009; Mota, 2010; Oliveira, 2012) onde foram utilizados como adsorventes argilas organofílicas e carvão ativado no processo de remoção de óleo de água contaminada, nas mesmas condições utilizadas neste trabalho.



A membrana zeolítica MCM-22 obteve melhores resultados, para remoção de óleo, quando comparada com a zeólita MCM-22, tornando o uso da membrana zeolítica MCM-22 economicamente viável.

5. CONCLUSÃO

Através da Difração de Raios x, foi possível verificar que os métodos de síntese empregados foram efetivos na obtenção da zeólita MCM-22 e membrana zeolítica MCM-22, que apresentaram picos característicos das estruturas MWW.

O melhor resultado obtido, para a zeólita MCM-22, foi do ensaio 1 atingindo porcentagem de remoção total de óleo 86,58 % que pode ser atribuído a natureza da zeólita que age como uma peneira molecular.

A membrana zeolítica MCM-22 apresentou no ensaio 5 o melhor resultado, atingindo uma porcentagem de remoção total de óleo de 96,75%.

A membrana zeolítica MCM-22 obteve melhores resultados, para remoção de óleo, quando comparada com a zeólita MCM-22, tornando o uso da zeólita natural economicamente viável.

6. REFERÊNCIAS

LI, J.; LUO, M.; ZHAO, C.; LI, C.; WANG, W.; ZU, Y.; FU, Y. *Bioresource Technology*, 2013, 128, 673–678.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325, 420–426.

HU, X. E.; BEKASSY-MOLNAR, E.; KORIS, A. *Desalination* 2004, 163, 355–360.

CARO, J.; NOACK, M.; M. KÖLSCH, M.; SCHÄFER, R. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, 38, 3-24.

DONG, J.; LIN, Y.S.; KANEZASHI, M.; TANG, Z.J. *Appl. Phys.* 2008, 104 12-17.

HENG, S.; YEUNG, K.L.; DJAFER, M.; CHROTTER, J.C. *J. Membr. Sci.*, 2007, 289, 67-75.

HENG, S.; YEUNG, K.L.; JULBE, A.; AYRAL, A.; SCHROTTER, J.C.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 115, 137.

LI, L.X.; LIU, N.; MCPHERSON, B.; LEE, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 1584-1589.

L.X. LI; J. DONG; T.M. NENOFF; *Sep. Purif. Technol.* 2007, 53, 42-48.

MAKITA, K.; HIROTA, Y.; EGASHIRA, Y.; YOSHIDA, K.; SASAKI, Y.; NISHIYAMA, N. *Journal of Membrane Science*, 2011, 372, 269–276.

BALKUS JR., K. J.; GBERY, G.; DENG, Z. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 52, 141–150a.

CHENG, M.; HU, G.; TAN, D.; X. BAO. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 50, 69 – 76.

ARAÚJO, A. P.; RODRIGUES, M. G.F. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2012, 3(3), 51-58.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. In: 7th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, 2012, Foz do Iguaçu.

QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, M. G. F. In: 16 Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

BARBOSA, A. S.; DOS SANTOS, E. R. F.; LEITE, R. C. N.; RODRIGUES, M. G. F. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2012, 7.3, 180–184.

LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; C., D. CHANG; G. H. HATZIKOS; D. N. LISSY; M. K. RUBIN; H.K. C. TIMKEN; S. STEUERNAGEL; D. E. WOESSNER, *Journal of Physical and Chemical*, 1996, 100, 3788-3798.

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.

IZA – Portal web on line da (International Zeolite Association) disponível em: <<http://www.iza-online.org>.

RODRIGUES, S. C. G. Preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistema de separação emulsão óleo/água Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

MOTA, M. F.; Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos, Dissertação de



Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

OLIVEIRA, G. C. Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida e a Petrobras pelo apoio financeiro.