



AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS (α -ALUMINA E γ -ALUMINA) EM SISTEMA CONTÍNUO DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Antusia. S. Barbosa¹; Antonielly. S. Barbosa¹, M. G. F. Rodrigues¹

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: antusiasb@hotmail.com.

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar a capacidade das membranas cerâmicas do tipo (α -alumina e γ -alumina) em sistema de separação emulsão óleo/água. A membrana cerâmica (α -alumina) foi preparada por compactação e sinterização a 1200 °C e a membrana cerâmica (γ -alumina) foi sintetizada por decomposição do sulfato de alumínio e sinterização a 1000 °C. As membranas cerâmicas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Porosimetria de Mercúrio. Foi utilizado um sistema contínuo para separação emulsão óleo/água. Baseado nos resultados de Difração de Raios X e Porosimetria de Mercúrio foi possível verificar que os métodos utilizados para preparar as membranas cerâmicas foram efetivos. As membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina) desempenharam boas performances no tratamento de água contaminada com óleo, sendo que a membrana cerâmica α -alumina foi mais eficaz do que a membrana cerâmica γ -alumina.

PALAVRAS-CHAVE: Membranas cerâmicas; γ -alumina e α -alumina; separação emulsão óleo/água.

ABSTRACT: The objective of this work was to prepare, characterize and evaluate the ability of ceramic membranes of type (α -alumina and γ -alumina) separation system in oil / water emulsion. The ceramic membrane (α -alumina) was prepared by compacting and sintering at 1200 °C and ceramic (γ -alumina) membrane was synthesized by decomposition of aluminum sulfate and sintering at 1000 °C. Ceramic membranes were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Mercury Porosimetry. A continuous system for separating oil / water emulsion was used. Based on the results of X-ray Diffraction and Mercury Porosimetry was possible to verify that the methods used to prepare the ceramic membranes were effective. Ceramic membranes (α -alumina and γ -alumina) played good performances in the treatment of water contaminated with oil, and the ceramic membrane α -alumina was more effective than ceramic membrane γ -alumina.

KEYWORDS: Ceramic membranes; γ -alumina and α -alumina, separation emulsion oil/water.



1. INTRODUÇÃO.

Infelizmente, acidentes com derramamento de petróleo são bastante comuns, sabendo que o montante estimado de óleo derramado em todo o mundo é igual a 400 mil toneladas por ano. O derramamento de petróleo não só causa grandes perdas econômicas, mas também causa grandes danos ao meio ambiente marinho e a vida marinha.

No entanto, a forma de lidar eficazmente com a espessura do filme de óleo apenas 10 μ m ou menos (perto do limite do filme de óleo) é um grande desafio no futuro.

Os materiais absorventes existentes utilizadas para atingir este objetivo incluem dispersantes químicos, membranas, materiais absorventes de espuma, fabricados a partir de polímeros, materiais altamente porosos, etc. Embora amplamente aplicada em aplicações práticas, estes materiais ainda tem limitações Chen *et al.*, (2013).

A tecnologia de membrana é utilizada em processos industriais, em tratamento de efluentes industriais, e é utilizado atualmente para campo de petróleo em tratamento de água produzida Ebrahimi *et al.*, (2010).

O processo de filtração por membranas para tratamento de água tem aumentado em todo o mundo por causa dos avanços na eficiência do tratamento e redução dos custos operacionais. Processos com membrana impulsionada de baixa pressão, como microfiltração e ultrafiltração (UF) estão sendo consideradas como alternativas atraentes para tratamento de água Alpatova *et al.*, (2014).

As membranas cerâmicas (ou inorgânicas) atraíram o interesse devido a sua estabilidade mecânica, térmica e química superior. A principal vantagem do uso das membranas cerâmicas é a capacidade de atingir os objetivos atuais e penderes tratamento regulatório sem pré- tratamento químico Ebrahimi *et al.*, (2010).

Diante disto este trabalho teve como objetivo preparar e avaliar a capacidade de remoção de emulsão óleo/água das membranas

cerâmicas do tipo (α -alumina e γ -alumina) visando menores impactos ambientais.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação das membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina)

Para a síntese da membrana cerâmica do tipo (α -alumina), foi utilizada uma alumina comercial fornecida pela ALMATIS. Prepararam-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40 % de alumina; 0,2 % de PABA ácido para-amino benzóico (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. Pesou-se 3 g do material e colocou-se no molde. A prensagem foi realizada com 4 ton/cm². O material prensado foi submetido a sinterização a 1200 °C por 1 hora.

Para a síntese da membrana cerâmica do tipo (γ -alumina), inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃.16H₂O) P.A (Vetec), em forno mufla, a uma temperatura de 1000 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas.

Os pós secos obtidos foram pesados (3,0g) e colocados em moldes onde foram prensados com 4 ton/cm² dando origem membranas cerâmicas planas (α -alumina e γ -alumina). Os suportes porosos foram produzidos com as seguintes dimensões: diâmetro de 26,6 mm e espessura 3,6 mm.

A sinterização da membrana cerâmica (α -alumina) foi realizada em forno elétrico laboratorial (mufla) a 1200 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 1 hora.

A sinterização da membrana cerâmica (γ -alumina) foi realizada em forno elétrico laboratorial (mufla) a 1000 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 2 hora.



2.2. Caracterização

2.2.1. 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° a 50° .

2.2.2. Porosimetria de mercúrio: A porosimetria de mercúrio foi executada em um equipamento (porosímetro de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.05).

2.3. Avaliação do desempenho das membranas cerâmicas

2.3.1. Preparação da emulsão Óleo/Água: A emulsão foi preparada utilizando-se água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SL SAE 20W/50 – API SL. Foi produzida emulsão óleo/ água com concentração de 100 mg.L^{-1} . Através de cálculos, foi obtida a quantidade de óleo para ser adicionada a água referente á concentração desejada. Foi adicionado a emulsão cloreto de sódio para simular a salinidade da água do mar. A emulsão foi preparada sob agitação intensa de 2000 rpm, rotação suficiente para a formação da emulsão, durante 20 minutos.

2.3.2. Desempenho das membranas cerâmicas: O desempenho das membranas no que se refere ao fluxo do permeado foi analisado num sistema em escala de laboratório, o mesmo consiste de uma bancada contendo um 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, um relógio digital para medir o intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado pela membrana e o tempo decorrido entre as coletas.

Os testes de medida de fluxo mássico de emulsão óleo/água foram realizados em bombas peristálticas, bombas que exercem pressão inferior a atmosférica, onde as membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina) foram testadas.

O funcionamento do sistema e a coleta da emulsão permeada pela membrana foram executados da seguinte maneira:

1. Foi colocada emulsão, sempre no mesmo nível, dentro do reservatório;
2. Acionou-se a bomba peristáltica e registrou-se o tempo inicial;
3. Aguardou-se tempo necessário até o surgimento da primeira gota permeada;
4. Após a primeira gota foi iniciada a coleta de água permeada 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, em seu lugar, foi colocado um outro becker de 250 ml;
5. O valor medido da emulsão permeada foi anotado numa planilha, assim como, o horário da coleta.

Para o calculo do fluxo através das membranas foi usada a Equação (1):

$$\text{Fluxo} = \frac{V_{\text{água}}}{t \times A} \quad (1)$$

Em que:

v = volume (L)

t = tempo de permeado (h)

A = área (m^2)

Os experimentos foram realizados em triplicata.

O Percentual de Remoção (% Rem) foi realizada utilizando a espectrofotometria de UV – Visível para a determinação de teor de óleo presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A percentagem de remoção (%Rem) foram obtidas através da Equação (2):

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

% Rem: porcentagem de remoção

C0: concentração inicial (mg.l^{-1})

C: concentração final (mg.l^{-1})

3. RESULTADOS

As características das membranas cerâmicas do tipo (α -alumina e γ -alumina) obtidas por porosimetria de mercúrio são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades das membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina).

Tipo	α -alumina	γ -alumina
Sinterização ($^{\circ}\text{C}$)	1200	1000
Fase	A	γ
Diâmetro médio dos poros (μm)	0,71	0,02
Porosidade (%)	33,37	37,95

De acordo com os valores de diâmetros médios dos poros, as membranas cerâmicas, podem ser classificadas como membranas de microfiltração e ultrafiltração, respectivamente, conforme Silva, *et al.*, (2006) e Sutherland, (2008). E em virtude de suas estreitas faixas de distribuição de tamanho de poros, é muito provável que as membranas tenham alta seletividade. Comparando-se as características das membranas cerâmicas, verifica-se diferenças nas suas propriedades.

Nas Figuras 1 e 2, estão mostrados os difratogramas das membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina).

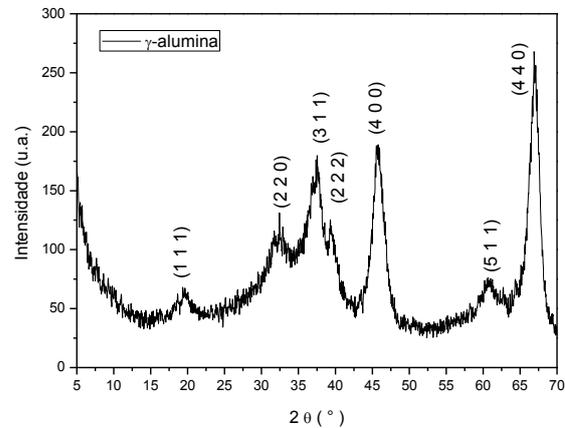


Figura 1. Difratograma da membrana cerâmica (γ -alumina).

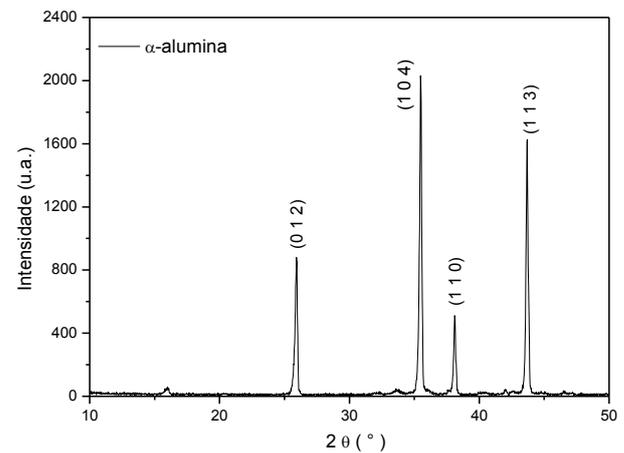


Figura 2. Difratograma da membrana cerâmica (α -alumina).

Por meio do difratograma de raios X (Figura 1) é possível observar os picos característicos bem resolvidos. Com o auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data) foi identificado a presença de picos indicando a formação da γ -alumina (ficha padrão JCPDS Card No. 10 - 0425).

A partir do difratograma apresentado na Figura 2, verifica-se a presença da fase cristalina estável α - Al_2O_3 (ficha padrão JCPDF 10 - 0173) para a membrana cerâmica. De acordo com o DRX pode-se classificar a membrana cerâmica (α -alumina) como material cristalino e puro.

Segundo Martín-Ruiz (2009) quando a alumina é sinterizada numa faixa de temperatura entre 1100 e 1300 $^{\circ}\text{C}$, a única fase presente é a alfa. Além disso, a alfa alumina



(α -alumina) é considerada a fase mais estável dentre as fases da alumina.

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com emulsão óleo/água em uma célula de filtração para as membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina).

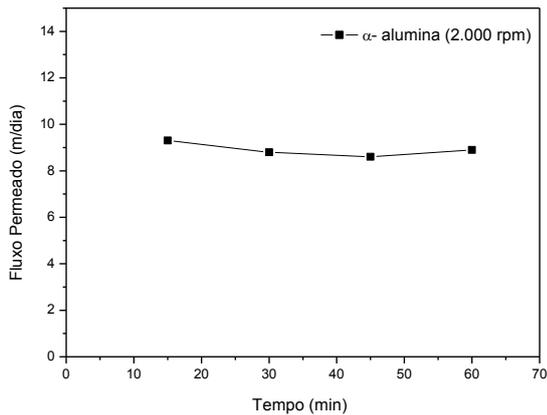


Figura 3. Fluxo do permeado da membrana cerâmica α -alumina em função do tempo.

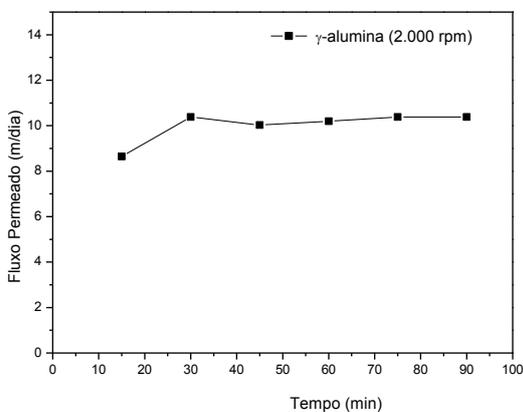


Figura 4. Fluxo do permeado da membrana cerâmica γ -alumina em função do tempo.

As membranas cerâmicas α -alumina e γ -alumina foram usadas no processo de separação de emulsões óleo/água, com gotículas de emulsão variando entre 4,90 e 5,63 μm de diâmetro.

As Figuras 3 e 4 mostram as medidas de fluxo para as membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina).

Os fluxos dos permeados através das membranas cerâmicas apresentaram-se estáveis no intervalo de tempo estudado. As membranas de microfiltração e ultrafiltração

apresentaram comportamento semelhante aos apresentados nas Figuras 3 e 4, em que uma torta de filtro se forma sobre a superfície da membrana, resultando em uma maior resistência ao escoamento Pan *et al.*, (2007) e Bhave *et al.*, (1988).

As Figuras 5 e 6 apresentam as medidas de teor de óleo no permeado em função do tempo, obtidas com emulsão óleo/água em uma célula de filtração para as membranas cerâmicas (α -alumina e γ -alumina).

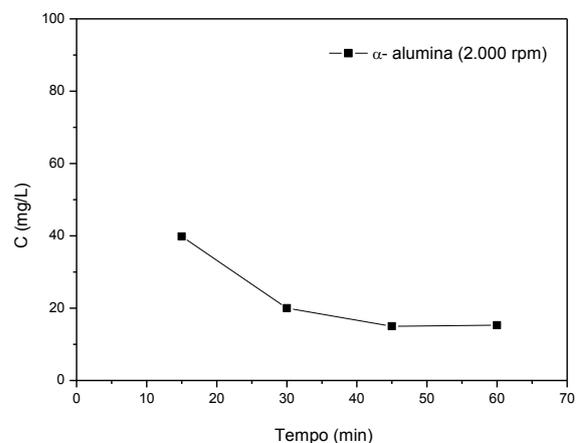


Figura 5. Concentração de óleo no fluxo do permeado da membrana cerâmica α -alumina em função do tempo.

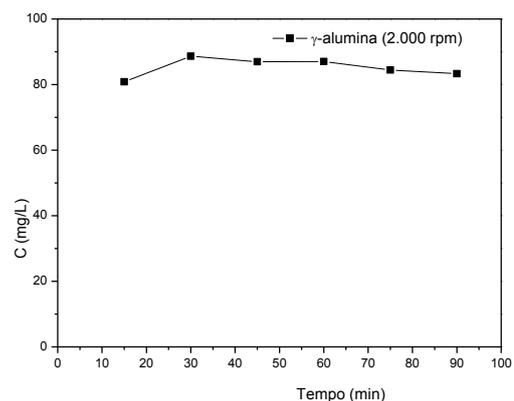
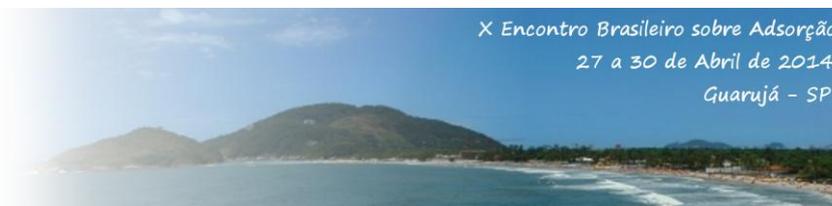


Figura 6. Concentração de óleo no fluxo do permeado da membrana cerâmica γ -alumina em função do tempo.

Analisando as medidas de fluxo de teor de óleo no permeado das Figuras 5 e 6, pode-se verificar que a membrana cerâmica α -alumina obteve um maior percentual de remoção de óleo, no início do processo,



quando comparada a membrana cerâmica γ -alumina.

4. CONCLUSÃO

Baseado nos resultados de Difração de Raios X e Porosimetria de Mercúrio foi possível verificar que os métodos utilizados para preparar as membranas cerâmicas foram efetivos.

As membranas cerâmicas desempenharam boas performances no tratamento de água contaminada com óleo, sendo que a membrana cerâmica α -alumina foi mais eficaz do que a membrana cerâmica γ -alumina.

5. REFERENCIAS

ALPATOVA, A.; KIM, E-S.; DONG, S.; SUN, N.; CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G. Treatment of oil sands process-affected water with ceramic ultrafiltration membrane: Effects of operating conditions on membrane performance. *Separation and Purification Technology*, v.122, p.170–182, 2014.

BHAVE, R. R.; FLEMING, H. L. Removal of oily contaminant in wastewater with microporous alumina membranes, *AIChE symposium series*, v. 84, p. 19, 1988.

CHEN, M.; JIANG, W.; WANG, F.; SHEN, P.; MA, P.; GU, J.; MAO, J.; LI, F. Synthesis of highly hydrophobic floating magnetic polymernanocomposites for the removal of oils from water surface. *Applied Surface Science*, v.286, P. 249– 256, 2013.

EBRAHIMI, M.; WILLERSHAUSEN, D.; ASHAGHI, K. S.; ENGEL, L.; PLACIDO, L.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZERMAK, P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. *Desalination*, v.250, p.991–996, 2010.

MARTÍN-RUIZ, M. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CORDERO, T.; BALEK, V.; SUBRT, J.; MURAFÁ, N.; PASCUAL-

COSP, J. High surface area α -alumina preparation by using urban waste. *Ceramics International*, v.35, p.2111–2117, 2009.

PAN, Y.; WANG, W.; WANG, T.; YAO, P. Fabrication of carbon membrane and microfiltration of oil-in-water emulsion: An investigation on fouling mechanisms. *Separation and Purification Technology*, v. 57, p. 388-393, 2007.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparation and characterization of cordierite ceramic membranes. *Cerâmica*. V.52, p.276-282, 2006.

SUTHERLAND, K. *Filters and Filtration Handbook*; Fifth edition, 2008.