

PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA PARA SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA.

A. C. L. A. Paiva¹, A. C. F. M. Costa², L. G. F. Vieira³, H. L. Lira⁴, A. M. D. Leite⁵,
R. H.G.A. Kiminami⁶, D. F. Maia⁷.

Praça Presidente João Pessoa s/n, Centro, Pilar-PB, CEP:58338-000

e-mail: anneclap@yahoo.com.br

^{1,2,3,4,5,7}(UFCEG), ⁶(UFSCar)

RESUMO

Este trabalho tem visa preparar membranas cerâmicas para separação óleo/água a partir de pó de ZrO₂ sintetizado por reação de combustão e realizar testes de separação para avaliar sua eficiência. Obtido os pós foi preparada uma barbotina com viscosidade de 20cp para preparação das membranas. Esta barbotina foi depositada sobre os suportes de alumina com tempos de deposição de 60 e 90 segundos. Após a obtenção das membranas, as mesmas foram caracterizadas por MEV e testes de separação. Os resultados mostraram a formação de uma membrana porosa e assimétrica e os testes de separação mostraram que a membrana foi eficaz para a separação óleo/água, uma vez que a quantidade de óleo presente no permeado foi entre 2 e 4 ppm. Já o aumento do tempo de deposição de 60 para 90 segundos pouco influenciou na separação de óleo/água, porém contribuiu para diminuição do fluxo, sem sair das especificações do CONAMA.

Palavras-chave: combustão, zircônia, membranas.

INTRODUÇÃO

Uma vez que as tecnologias convencionais de tratamento tais como sedimentação por gravidade, flotação por gás dissolvido, coalescência, centrifugação, floculação e coagulação não atingem uma alta pureza requerida para descarga ou reinjeção, novas ou melhores tecnologias estão sendo estudadas. Dentre estas novas tecnologias podemos destacar o processo de separação de óleo/água com membranas. As técnicas de separação por membranas cerâmicas, em especial, a qual pertence a uma classe tradicional de materiais inorgânicos e que foi revigorada com os avanços das técnicas de fabricação, representam uma opção para os processos de separação de óleo/água permitindo usar estas em temperaturas acima de 150°C e em meios quimicamente mais agressivos. Sua importância maior reside no fato de que as membranas cerâmicas permitem a formação de estruturas microporosas bem variadas com um bom controle de distribuição de tamanho de poros, caracterizadas por resistências térmicas e químicas elevadas e baixa plasticidade (são duras ou quebradiças). As membranas cerâmicas são basicamente formadas a partir de óxido de silício ou alumínio, zircônio ou titânio. Alumina, zircônia e sílica são representantes clássicos da categoria. ⁽¹⁾

As membranas cerâmicas apresentam propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas ⁽²⁾ além de apresentarem estabilidade térmica e química, resistência à pressão, longa vida útil e propriedades catalíticas provenientes da sua natureza intrínseca ⁽³⁾ e, em muitos casos são mais rápidas, mais eficientes e econômicas do que os processos convencionais.

A membrana cerâmica é constituída de várias camadas depositadas sobre um suporte. Estas camadas são filmes extremamente finos contendo poros abertos, de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto. O tamanho dos poros varia com o número de camadas depositadas. A deposição dos filmes sobre um suporte é obtida pelo método spin coating e dip coating, procedimentos imprescindíveis para obtenção de poros de tamanho intermediário e ultrafino, que caracteriza o tipo de filtração.

A principal função de uma membrana é separar componentes solúveis da solução baseando-se no tamanho, carga, forma e interações moleculares entre soluto e superfície da membrana. Dependendo destas condições, para o caso de separação óleo/água, as membranas utilizadas neste processo são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF). Membranas cerâmicas para processos de

nanofiltração são de grande interesse na tecnologia de separação por apresentar alta estabilidade química, térmica e mecânica, comparadas com membranas orgânicas. É possível realizar a filtração com membranas cerâmicas a altas temperaturas (acima de 500°C) e em valores extremos de pH (pH 1-14).⁽⁴⁾

Nos últimos anos a tecnologia do processamento de materiais cerâmicos tem avançado rapidamente. Entretanto, quase que a totalidade dos esforços para esse desenvolvimento teve por objetivo a diminuição do tamanho dos poros. Assim sendo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se obter corpos cerâmicos permeáveis com distribuição e tamanho de poros controlados, tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltrações e mais recentemente em nanofiltrações. O processo de separação de óleo/água utilizando membranas oferece uma nova opção para o engenheiro enfrentar estes desafios.

A zircônia (ZrO_2) é um óxido que tem aumentado seu consumo nos últimos anos, principalmente em aplicações que exigem propriedades termo-mecânicas, eletro-eletrônicas e química-biológica. Suas principais propriedades são alto ponto de fusão (2680°C), resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, resistência ao choque térmico, alto índice de refração, boa condutividade iônica ⁽⁵⁾. É encontrada na natureza em pequenas quantidades, na forma polimórfica monoclinica. As cerâmicas de zircônia são utilizadas como materiais refratários na construção de fornos, espelhos para laser, condutores iônicos, componentes eletrônicos e pigmentos, entre outras aplicações ^(6,7). A zircônia é também considerada como um material adequado para a obtenção de membranas cerâmicas, sendo que dois parâmetros principais a serem considerados são a forma e o tamanho dos cristalitos da zircônia.⁽⁸⁾

Neste contexto este trabalho tem como objetivo preparar membranas cerâmicas, a partir de pó de ZrO_2 obtido por reação de combustão, para que essas sejam utilizadas no processo de separação óleo/água, especificamente na indústria petrolífera.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Obtenção do Pó de ZrO_2

A síntese do pó de ZrO_2 foi feita através da reação de combustão, onde a mistura inicial (composição estequiométrica) foi calculada com as valências dos elementos

reativos, de acordo com a química dos propelentes.⁽⁹⁾ Trabalhos anteriores⁽¹⁰⁾ relatam a obtenção do pó de ZrO_2 por reação de combustão, onde então foi observado que a temperatura de $900^\circ C$ possibilitou a preparação dos pós de ZrO_2 com tamanho de partícula em escala nanométrica (19 nm) e uma melhor reprodutibilidade e trabalhabilidade do pó, sendo então esta temperatura a escolhida para reproduzir os pós e preparar as membranas cerâmicas. Para reprodução dos pós, inicialmente a uréia (combustível) foi aquecida sobre uma placa de aquecimento a temperatura de aproximadamente $480^\circ C$ em um cadinho de sílica vitrea, adicionando-se em seguida o n-propóxido, sendo constantemente agitado até entrar em ebulição. Quando uma grande quantidade de gases começou a se desprender e os gases cessaram, o cadinho foi imediatamente transferido para uma mufla pré-aquecida a $900^\circ C$, onde ocorreu a auto-ignição (combustão), permanecendo na mufla por cerca de 15 minutos. Os pós resultantes da reação apresentaram-se de forma porosa, baixo volume e de coloração branca. Estes pós foram desaglomerados em almofariz e passado em peneira de #200, para posterior estudo reológico⁽¹⁰⁾ e preparação das membranas. Foi realizada cerca de 20 reações, o que equivale a aproximadamente 40g de pó. O ponto de viscosidade ideal foi 20 cps, o qual foi escolhido para preparação da barbotina.

Obtenção dos Suportes

Os suportes foram obtidos na forma de tubos por extrusão de uma massa composta por alumina e aditivos segundo o procedimento descrito por Maia⁽¹¹⁾. Sobre estes suportes porosos foram depositados, pelo método de dip coating, camadas de zircônia (barbotina.) com tempos de deposição de 60 e 90 segundos.

Preparação das Membranas Assimétricas

As membranas foram preparadas através da deposição da barbotina pela técnica de dip coating. Neste método o substrato é inicialmente imerso na solução ou suspensão e em seguida é retirado à velocidade constante, geralmente à temperatura ambiente. O filme fino obtido é constituído de um gel úmido. A etapa seguinte envolve aquecimento do sistema (substrato + filme) a fim de secar o filme (aproximadamente $100^\circ C$), eliminar os produtos orgânicos e reforçar a aderência do filme ao substrato. A espessura do filme pode ser controlada, especificando-se, o tempo de deposição da barbotina.

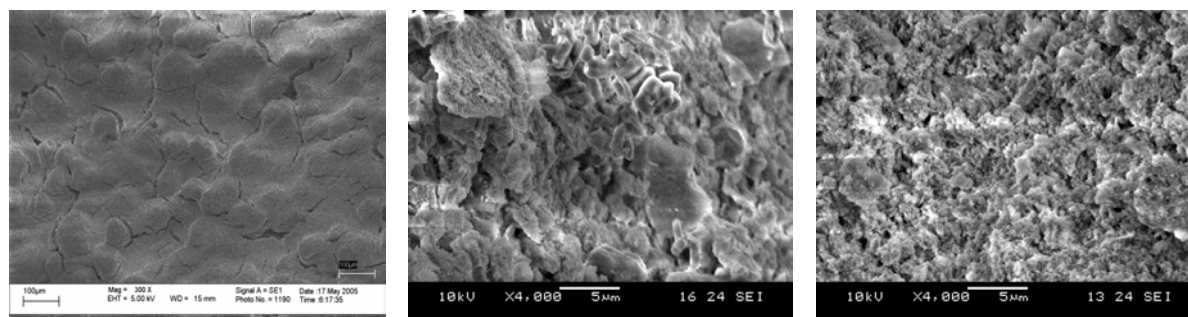
Testes de Separação em Escala de Laboratório das Membranas Obtidas

O suporte (sem a camada de zircônia) e o suporte com a camada de zircônia depositada (uma depositada em 60 segundos e a outra depositada em 90 segundos, pelo método de dip-coating), foram analisados em um sistema montado no laboratório de referência em dessalinização (LabDes) do CCT/UFCG, utilizando-se primeiramente só água deionizada e depois testada utilizando-se uma solução sintética preparada a uma concentração inicial de 1000ppm. Para preparação desta solução foi utilizada 6700ml de água deionizada com 6,7g de óleo lubrificante CASTROL GTX, que possui em sua composição: base mineral, aditivos antidesgaste, antioxidante, detergente/dispersante, inibidores de espuma, aumentador do índice de viscosidade. O sistema é composto por uma bomba, que serve para bombear a solução do tanque de alimentação até a membrana que fica no interior de um reator. Após o início do processo, cada amostra é coletada durante 1 minuto, sendo que o intervalo entre uma amostra e outra de 3 min.

Nas bateladas que utilizaram as membranas com a solução, foram coletadas amostras no início e no final do processo, onde cada amostra foi analisada para se determinar a concentração de óleo em água. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) do DEQ/CCT/UFCG, utilizando um equipamento HORIBA 350.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1a, b e c mostram a microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície do suporte de Al_2O_3 sem a deposição da camada de zircônia, do suporte de Al_2O_3 com a deposição da camada em 60 segundos e do suporte de Al_2O_3 com a deposição da camada em 90 segundos, respectivamente.



(a) (b) (c)

Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura que mostra a superfície do suporte sem a camada depositada (a) da camada depositada em 60 segundos (b) e da camada depositada em 90 segundos(c)

A Figura 1a mostra que a superfície do suporte apresentou grãos bem definidos e estrutura porosa numa superfície regular. Já as Figuras 1b e c, mostraram que houve a formação da camada de zircônia com estrutura porosa, com poros irregulares, e que a porosidade diminui com o aumento da espessura da camada. Isso pode ser observado pelo fato de que a membrana obtida em 90 segundos, apresentou tamanho de grãos inferior aos da membrana obtida em 60 segundos.

A Figura 2a e b mostram a espessura da camada (secção transversal) obtida por microscopia eletrônica de varredura da camada obtida em 60 segundos e da camada obtida em 90 segundos, respectivamente. Através dessas figuras podemos observar que a espessura das camadas ficou em torno de $1,6 \times 10^3 \mu\text{m}$ para a membrana obtida em 60 segundos e $1,8 \times 10^3 \mu\text{m}$ para a membrana obtida em 90 segundos. Portanto, houve um aumento na espessura da camada com o aumento do tempo de deposição.

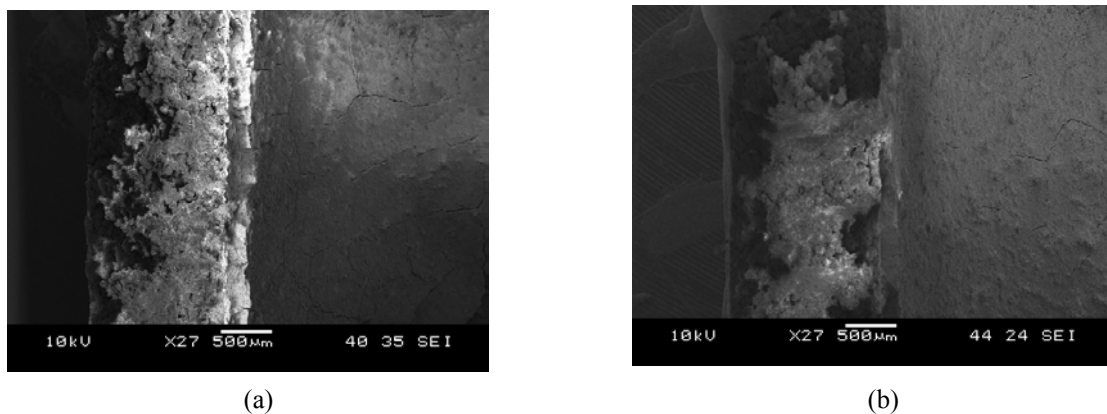
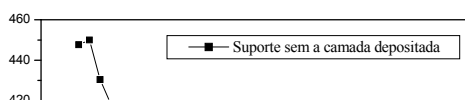
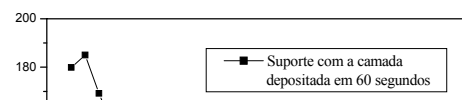


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura que mostra a espessura da camada depositada em 60 segundos (a) e da camada depositada em 90 segundos(b)

A Figura 3a, b e c apresentam os resultados dos testes de fluxo realizados com água deionizada, no suporte de Al_2O_3 sem a deposição da camada de zircônia, no suporte de Al_2O_3 com a camada de zircônia (membrana simétrica) depositada em 60



1429



segundos e no suporte de Al_2O_3 com a camada de zircônia (membrana) depositada em 90 segundos, todas pelo método de dip-coating, respectivamente.

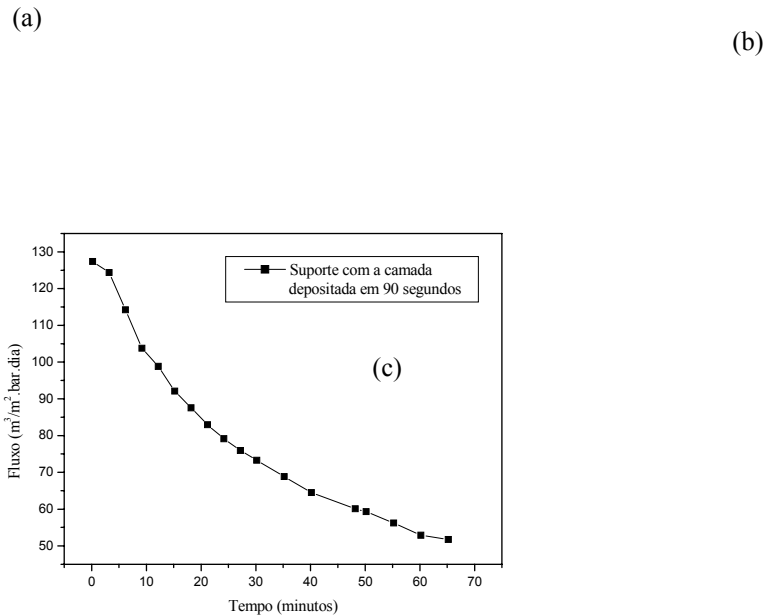


Figura 3. Efeito do tempo de deposição, no fluxo da membrana, utilizando apenas água deionizada.

As curvas obtidas mostram que o fluxo diminui com o tempo para todos os casos estudados e comparando-se o fluxo do suporte sem a camada depositada e do suporte com a camada depositada a 60 e à 90 segundos observamos que o fluxo diminuiu à medida que se aumentou o tempo de deposição das camadas de zircônia (membranas), tendo valor inicial na amostra sem deposição de zircônia de 460 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{dia}$) para 180 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{dia}$) e 130 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{dia}$) para as amostras com tempo de deposição de 60 e 90s, respectivamente. Isso era de se esperar, pois o aumento do tempo de deposição acarreta o aumento da espessura da camada obtida e isso faz com que o fluxo diminua. Portanto, a membrana obtida com 90 segundos de deposição, apresenta menor fluxo.

A Figura 4a e b apresentam os resultados dos testes de fluxo realizados com uma solução sintética de água deionizada com óleo lubrificante, onde foram utilizadas as membranas obtidas com um tempo de deposição de 60 e 90 segundos, respectivamente. As curvas obtidas mostram que as membranas testadas com a solução tiveram o mesmo comportamento quando testadas com água deionizada, ou seja, que o aumento do tempo de deposição das membranas, acarretou uma

diminuição do fluxo delas e, também que o fluxo tende a diminuir com o tempo. Isso era de se esperar, pois o aumento da espessura da membrana faz com que o fluxo diminua.

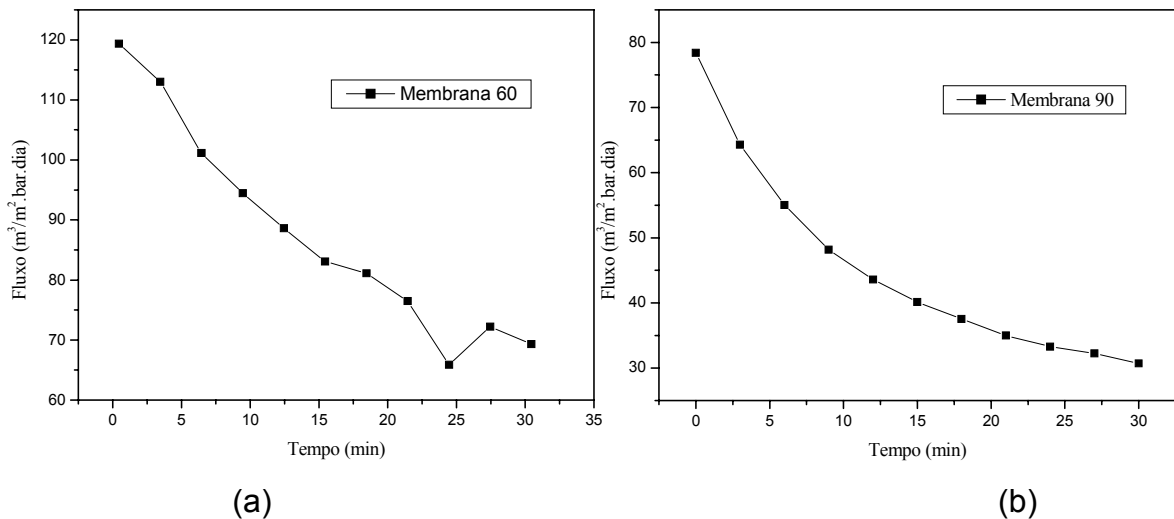


Figura 4. Efeito do tempo de deposição, no fluxo da membrana, utilizando uma solução sintética.

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise da concentração de óleo em água, das amostras do permeado, coletadas nas duas membranas utilizadas, e também do Coeficiente de Rejeição das membranas.

Tabela 1. Concentração de óleo em água e Coeficiente de Rejeição das membranas.

	Concentração da alimentação (C_a) (ppm)	Concentração do permeado (C_p) (ppm)	Coeficiente de Rejeição (R) (%)
Membrana 60	1000	4,065	99,59
Membrana 90	1000	2,265	99,77

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que a concentração do permeado na membrana com tempo de deposição de 90 segundos foi menor que a concentração do permeado na membrana com tempo de deposição de 60 segundos. Porém, considerando o limite de operação do equipamento o qual foi feita as análises da concentração de óleo em água, podemos verificar que a concentração do permeado nos dois casos foram iguais e que o tempo de deposição teve maior influência no fluxo

e não na concentração do permeado. Isto pode ser comprovado quando se analisa o coeficiente de Rejeição, que nos dois casos ficou em torno de 99%.

Podemos concluir ainda que esta água poderá ser utilizada tanto para descarte no meio ambiente quanto para reinjeção, pois está com uma concentração muito inferior à estabelecida pelo CONAMA nº 20 (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que especifica que um efluente para ser lançado ao meio ambiente deve apresentar no máximo 20 ppm de óleo e o nosso efluente apresenta concentração entre 2 e 4 ppm.

CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados apresentados acima, podemos concluir que o pó de zircônia obtido utilizando o método de síntese de reação por combustão foi promissor para preparação das membranas assimétricas para separação óleo/água, pois as membranas obtidas com este pó foram muito eficientes no processo de separação, onde a concentração do permeado e o fluxo obtido, estão dentro das especificações exigidas pelos órgãos controladores, CONAMA. O método de dip coating permitiu a formação de camadas de espessura de $1,6 \times 10^3 \mu\text{m}$ e $1,8 \times 10^3 \mu\text{m}$ para tempos de deposição de 60 e 90 segundos respectivamente. O tempo de deposição influenciou no aumento da espessura da camada depositada e no fluxo, porém não causou alterações significativas no processo de separação óleo/água, pois a eficiência do processo nos dois casos ficou em torno de 99% .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro das instituições ANP, CAPES, CNPq, RECAT e RENAMI.

REFERÊNCIAS

Apostila:

1. HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., **Processos de separação com membranas**, Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, março, 1997.

Livro:

2. BHAVE, R.R., **Inorganic Membranes- Synthesis, Characteristics and Applications**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.

Artigo de periódico:

3. LEE, S., CHUNG, K., SHIN, M., DONG, J., LEE, H., AUH, K.H., Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil, **Materials Letteres** 52, p. 266-271, Coréia do Sul, 2002.

Livro:

4. BENFER, S.; POPP, U.; RICHTER, H.; SIEWERT, C.; TOMANDL, G.; **Development and Characterization of Nanofiltration Membranes, Separation and Purification Technology**, 22-23, 231-237, Germany, 2001.

Livro:

5. GOMES, U. U., **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Editora Universitária, Natal, 1995.

Artigo eletrônico:

6. MA, T.; HUANG, Y.; YANG, J.; ZHAO, L.; Preparation of Spherical Powder in Microemulsion System and its Densification Behavior, **Materials&Design** 25, p. 515-519, Elsevier, China, 2004.

Artigo eletrônico:

7. VENKATARAJ, S.; KAPPERTZ, O.; LIESCH, C. H.; DETEMPLE, R.; JAYAVEL, R.; WUTTIG, M.; Termal Stability of Sputtered Zirconium Oxide Films, **Vacuum** 75, p. 7-16, Elsevier, India, 2004.

Artigo eletrônico:

8. BURGGRAFF, A.J.; COT, L.; Fundamentals of Inorganic Science and Technology, **Elsevier Science B.V.**, Amsterdam, 1996.

Livro:

9. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V., **A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture**. Combustion and Flame, 40, 71 – 79, 1981.

Monografia:

10. PAIVA, A. C. L. A., ***Preparação e Caracterização de Membranas Cerâmicas de ZrO_2 por Reação de Combustão para Aplicação na Indústria Petrolífera***, Monografia, 2005.

Tese:

11. MAIA, D.F., ***Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para separação de óleo/água***, Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

PREPARATION OF ZIRCONIA CERAMIC MEMBRANE TO OIL/WATER
SEPARATION

ABSTRACT

This work seeks to prepare ceramic membranes for oil/water separation starting from ZrO_2 powder synthesized by combustion reaction and to accomplish separation tests to evaluate your efficiency. Obtained the powders a barbotine was prepared with viscosity of 20cp to preparation of the membranes. This barbotine was deposited on the alumina supports with times of deposition of 60 and 90 seconds. After the obtaining of the membranes, the same were characterized by MEV and separation tests. The results showed the formation of a porous and asymmetric membrane and the separation tests showed that the membrane was effective for the oil/water separation, once the amount of present oil in permeated was between 2 and 4 ppm. Already the increase of the deposition time of 60 for 90 seconds little influenced in the oil/water separation, however it contributed to decrease of the flow, without going out of the specifications of CONAMA.

Key-words: combustion, zirconia, ceramic membrane