

MEMBRANAS OBTIDAS A PARTIR DO RESÍDUO DE ALUMINA PARA SEPARAÇÃO DE AGUA/ÓLEO

Rosas Neto, M. I; LIRA, H. L; Guimarães, I.O; França, K.B.

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina
Grande Paraíba

Unidade Acadêmica de Engenharia de Química – Universidade Federal de Campina
Grande Paraíba

Instituto Federal de Educação da Paraíba – Campina Grande Paraíba

Rua: José Pessoa da Costa, 151, CEP 58225-000 Solânea Paraíba, Email:
moisesnetu@gmail.com

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo avaliar através de teste de fluxo com emulsão de água/óleo de uma membrana obtida a partir de um resíduo bruto da indústria de alumina e verificar se esta membrana é capaz de filtrar essa emulsão no limite especificado pela CONAMA. Neste trabalho, as membranas tubulares compostas pelo resíduo de alumina e pela argila bentonítica foram produzidas por extrusão e foram sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C. Foram realizados ensaios de fluxo tangencial com água deionizada e, posteriormente, com emulsão de água/óleo, todos feitos com uma pressão de 1,5 Bar. Os resultados mostraram que as membranas produzidas a partir do resíduo bruto da indústria de alumina foram bastante eficientes na remoção de óleo da emulsão, reduzindo a concentração de aproximadamente 100ppm na alimentação, para valores abaixo de 5ppm e com valores de fluxo em torno de 30L/h.m².

Palavras-chave: Membranas cerâmicas, Alumina, separação água/óleo, resíduo.

1 INTRODUÇÃO

Na produção de petróleo, um dos contaminantes mais indesejáveis é a água, onde é gerada em volumes abundantes, e sua influência, associada ao petróleo, causa uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Nas duas primeiras etapas as maiores dificuldades estão ligadas à necessidade do

superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, ao maior consumo de energia e à segurança operacional. No refino, a existência de cloretos na água leva a geração de ácido clorídrico que ocasiona corrosão nas torres de destilação e a existência de sais dissolvidos que diminuem a vida útil e o rendimento dos catalisadores levando a produtos finais de qualidade inferior ⁽¹⁾.

A existência de água combinada ao petróleo, principalmente as emulsões formadas, que são de complexa separação, respondem por até 70% dos gastos de uma indústria petrolífera, além dos riscos provocados pela corrosão e entupimento dos poros do reservatório que esta mistura provoca ⁽²⁾.

Durante o caminho da água e do óleo do reservatório até a superfície é onde as emulsões são formadas e a mesma apresentam maior ou menor estabilidade em função principalmente do regime de fluxo e da existência de agentes emulsificantes que impedem a coalescência das gotículas de água. É necessário, então, tratar essa água a para recuperar parte do óleo emulsionado e condicioná-la para o descarte ⁽³⁾.

Para recuperar esse óleo na emulsão entre outros métodos, são usadas com mais eficiência as membranas cerâmicas pois elas são resistentes, e apresenta propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e com o grande avanço tecnológico alcançado na área de cerâmica é possível obter uma considerável diminuição dos tamanhos dos poros, tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltrações e mais recentemente em nanofiltrações ⁽⁴⁾.

As membranas usadas nesse trabalho foram obtidas a partir de resíduo bruto da indústria de alumina pelo processo Bayer. Esse resíduo é obtido no ultimo estagio desse processo, ele contém pequenas partículas que é usualmente chamado de pó do precipitado eletrostático ⁽⁵⁾. Estudou-se a eficiência destas membranas para a separação de emulsão de água/óleo, visto que é de grande interesse ambiental tratar à água antes do seu descarte.

2 MATERIAIS E METODOS

Foram empregados na confecção das membranas cerâmicas de alumina os seguintes materiais: resíduo de alumina do precipitador eletrostático; argila bentonítica proveniente de Boa Vista – PB; argila *ball clay*, proveniente de Alhandra – PB; amido de milho em pó e óleo diesel comercial. A argila bentonítica, argila *Ball*

Clay, amido e óleo diesel foram utilizados para fornecer plasticidade às massas cerâmicas, possibilitando o processamento por extrusão.

A composição química das amostras foi verificada por espectroscopia de fluorescência de raios X, em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo EDX-720; as fases cristalinas formadas foram identificadas pela técnica de difração de raios X (DRX), em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000. As condições usadas nestes ensaios foram: radiação $CuK\alpha$; tensão de 40kV; corrente de 40mA e faixa de varredura (ângulo 2θ) de 10 a 80°. A morfologia das partículas foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu, modelo SSX-550. As matérias-primas também foram analisadas em um granulômetro por difração de laser, da marca Cilas, modelo 1064 LD, para determinação do tamanho médio das partículas.

Pelo método da balança hidrostática foi calculada a porosidade aparente das membranas cerâmicas, utilizando a equação (A):

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (A)$$

Onde:

PA → Porosidade aparente (%);

Ps → Peso da amostra seca (g);

Pu → Peso da amostra úmida (g);

Pi → Peso da amostra imerso em água (g).

Para determinar o TOG do permeado das membranas foi utilizado o método descrito por Queirós ⁽⁶⁾. De maneira resumida, primeiramente realizou-se a extração de óleo da água do permeado utilizando clorofórmio e então, a concentração de óleo no permeado foi determinada em espectrofotômetro Biochrom modelo Libra S60.

Utilizando a metodologia adaptada de Silva ⁽⁷⁾ para o ensaio de fluxo com escoamento tangencial usando água deionizada foi medido a água permeada pelas membranas cerâmicas.

Para análise de fluxo tangencial foi montado um sistema de análise de fluxo mostrado na Fig. 1, consistindo de uma bomba centrífuga para circulação do líquido, um tanque de alimentação e o módulo com a membrana tubular em seu interior. Foi preparado uma emulsão de água/óleo bruto, com concentração em média de 100

ppm. Foram testadas 3 amostras de membranas cerâmicas de resíduo bruto a uma pressão de 1,5 Bar, com temperatura de sinterização de 900°C, 1000°C e 1100°C.

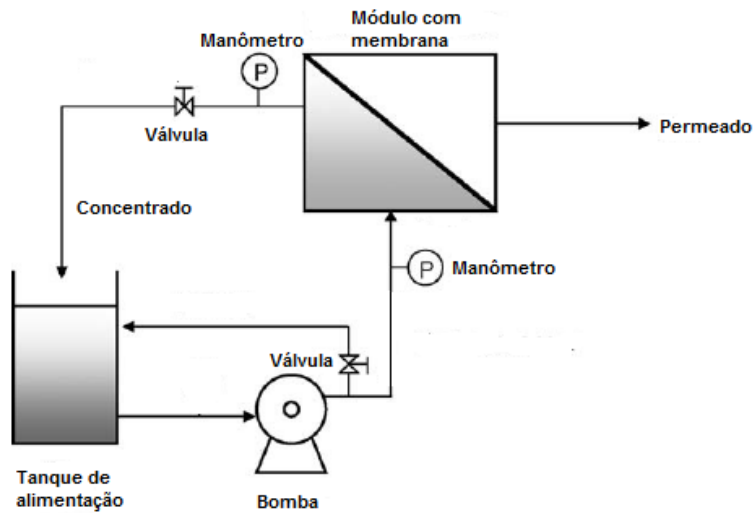


Figura 1: Representação esquemática do sistema para medida de fluxo tangencial de membrana tubular.

Os valores dos fluxos foram calculados de acordo com a equação (B):

$$J = \frac{V}{TcxA} \quad (B)$$

Onde:

J → Fluxo Permeado (L/h.m²);

V → Volume Permeado (L);

Tc → Tempo de Coleta (h);

A → Área interna da membrana (m²).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a Figura 2, nos difratogramas de raios X obtidos para a amostra de resíduo bruto, verifica-se a presença da fase hidróxido de alumínio gibbsita e da α -alumina⁽⁸⁾. Neste ensaio observa-se uma predominância da fase gibbsita (Al(OH)₃) no resíduo bruto.

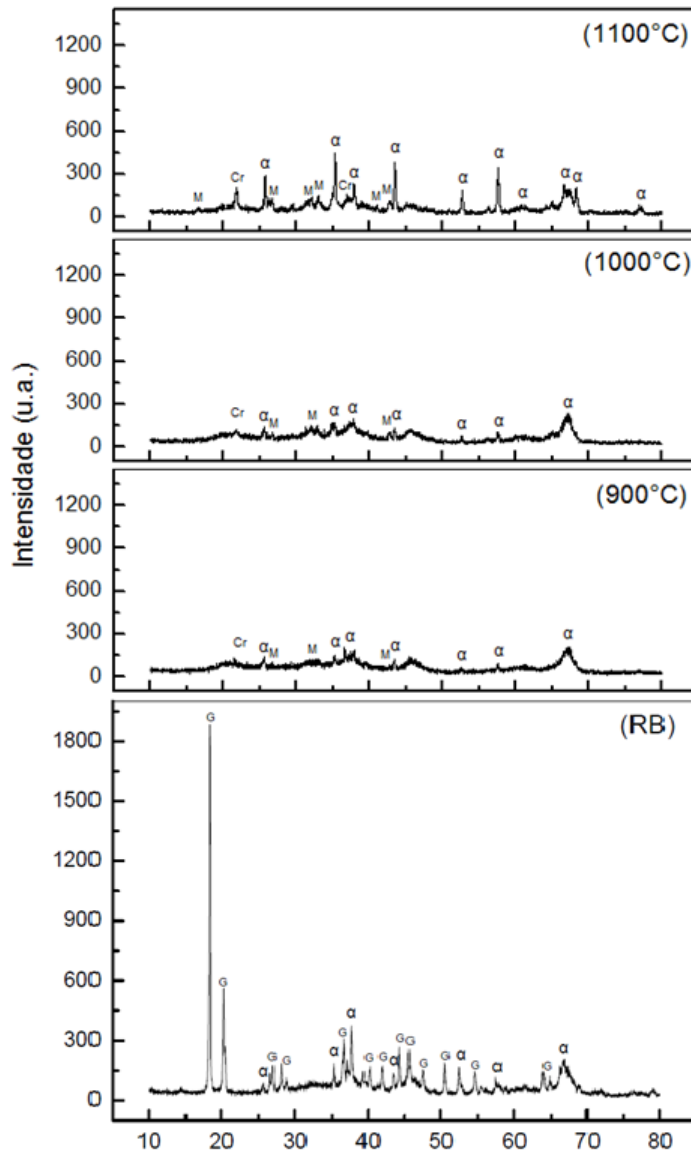


Figura 2 Difratogramas de raios X do resíduo bruto (RB) e das membranas sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C, onde G: Gibbsita; α: α-alumina; C: Caulinita; E: Esmeclita; Q: Quartzo; M: Mulita e Cr: Cristobalita.

As imagens de MEV da amostra de resíduo bruto está apresentada na Figura 3, com ampliações de 200X(a), 2000X(b), 3000X(c) e 5000X(d). Pode-se notar a presença de aglomerados com formatos assimétricos e sobreposições presentes.

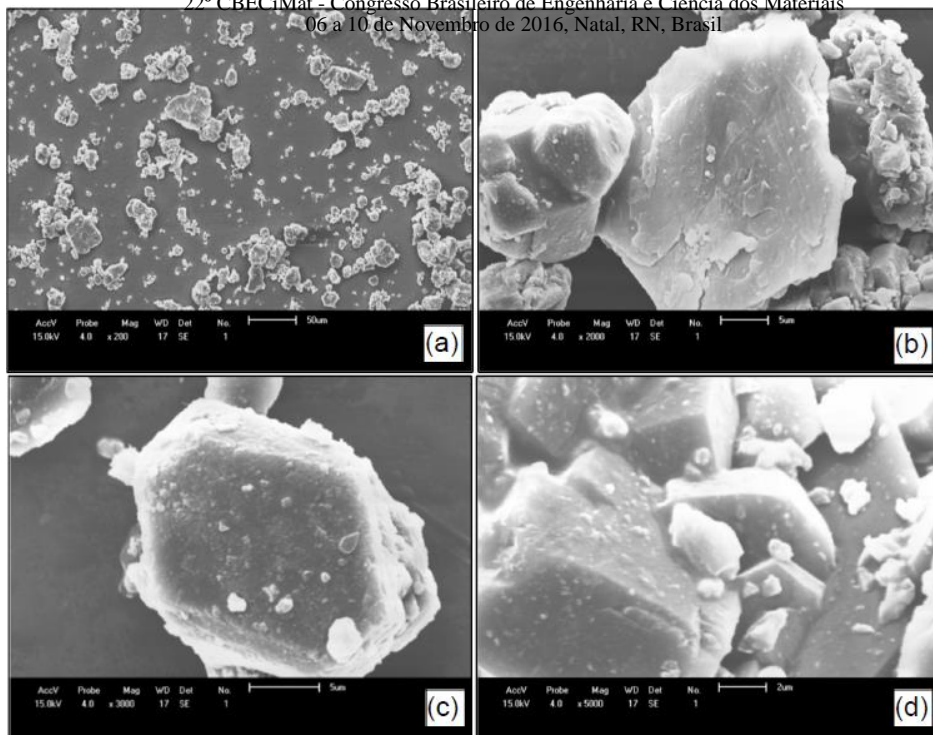


Figura 3 Micrografias do resíduo bruto com aumentos de: (a) 200X; (b) 2000X; (c) 3000X e (d)

Na Figura 4 estão apresentadas as distribuições granulométricas das partículas do resíduo bruto e da argila bentonítica. Analisando a amostra de resíduo bruto verificou-se uma curva granulométrica monomodal, com estreita faixa de tamanho de partículas. 10% das partículas continham diâmetro equivalente inferior a 1,34µm. Observou-se também que 50% das partículas apresentaram diâmetro equivalente abaixo de 13,53µm e 90% das partículas da amostra tiveram diâmetro equivalente inferior a 32,89µm. Na Tabela 1 estão presentes os resultados das análises da distribuição granulométrica da argila bentonítica e da amostra de resíduo bruto. O resíduo bruto apresentou ainda diâmetro equivalente médio de partículas igual a 15,68µm.

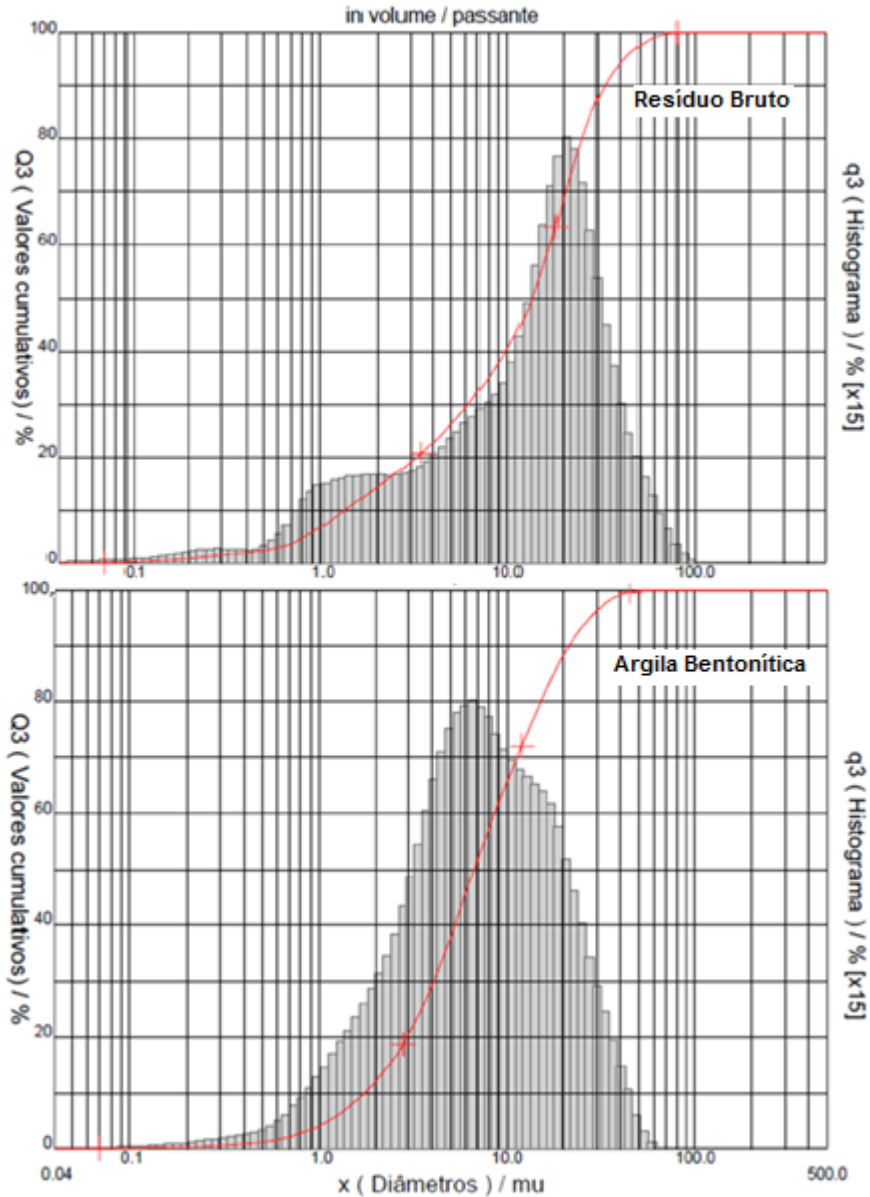


Figura 4 Distribuição granulométrica da amostra de resíduo bruto e da argila bentonítica.

Tabela 1 Dados da distribuição granulométrica da argila bentonítica e da amostra de resíduo bruto.

Diâmetro das Partículas	Amostra resíduo bruto (µm)	Argila Bentonítica (µm)
Diâmetro a 10%	1,34	1,74
Diâmetro a 50%	13,53	6,69
Diâmetro a 90%	32,89	21,30
Diâmetro Médio	15,68	9,52

A argila bentonítica apresentou um comportamento monomodal e estreita distribuição de tamanho de partículas, com 10% das partículas de diâmetro equivalente inferior a 1,74µm. Observou-se também que 50% das partículas

mostraram diâmetro equivalente abaixo de $6,69\mu\text{m}$, 90% das partículas tiveram diâmetro equivalente inferior a $21,30\mu\text{m}$ e diâmetro equivalente médio de partículas igual a $9,52\mu\text{m}$.

Na Tabela 2 estão presentes os resultados das análises da composição química da argila bentonítica e da amostra de resíduo bruto. Com base nestes dados, verifica-se um teor de Al_2O_3 de 95,78% para resíduo bruto, de 98,85% e de 32,41% para a argila. O conteúdo de SiO_2 é de 57,72% para a argila e de 1,67% para a amostra de resíduo bruto, que contém também 1,63% de SO_3 em sua composição. Observa-se ainda para a argila bentonítica: Fe_2O_3 (3,60%), MgO (2,55%), CaO (2,00%) e TiO_2 (1,19%).

Tabela 2 Dados da composição química da argila bentonítica e da amostra de resíduo bruto.

Composição Química	Amostra resíduo bruto (%)	Argila Bentonítica (%)
Al_2O_3	95,78	32,41
SiO_2	1,67	57,72
SO_3	1,63	-
Na_2O	0,84	-
CaO	-	2,00
K_2O	-	0,51
Fe_2O_3	-	3,60
MgO	-	2,55
TiO_2	-	1,19
Outros Óxidos	0,08	0,02

Quando os resíduos foram analisados, encontraram: Al_2O_3 (89,00%), Na_2O (0,50%), K_2O (0,21%), Fe_2O_3 (0,19%), MgO (0,06%) e CaO (0,03%) ⁽⁹⁾.

Na Tabela 3 são apresentados os dados de porosidade aparente para as membranas cerâmicas obtidas a partir do resíduo bruto, sinterizadas a 900°C , 1000°C e 1100°C . Os valores da tabela representam a média de três amostras.

Tabela 3 Dados de porosidade aparente para as membranas cerâmicas obtidas a parti do resíduo bruto, sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C

Temperatura de Sinterização (°C)	Porosidade Aparente (%)
900	58,04 ± 0,25
1000	58,40 ± 0,78
1100	58,17 ± 0,29

Analisando os dados da Tabela 3, verifica-se que os valores da porosidade são praticamente iguais e em torno de 58%, ou seja, o aumento da temperatura não influenciou nos valores da porosidade. No entanto, verifica-se que estes valores são bastante elevados para membranas cerâmicas submetidas a processos de sinterização.

Os resultados dos fluxos de água/óleo permeados pelas membranas cerâmicas sinterizadas a 900°C, 1000°C e 1100°C esta apresentado na Figura 5. No gráfico verifica-se a presença de três curvas referente as três temperaturas testadas para a pressão de 1,5 Bar com composição de 70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica.

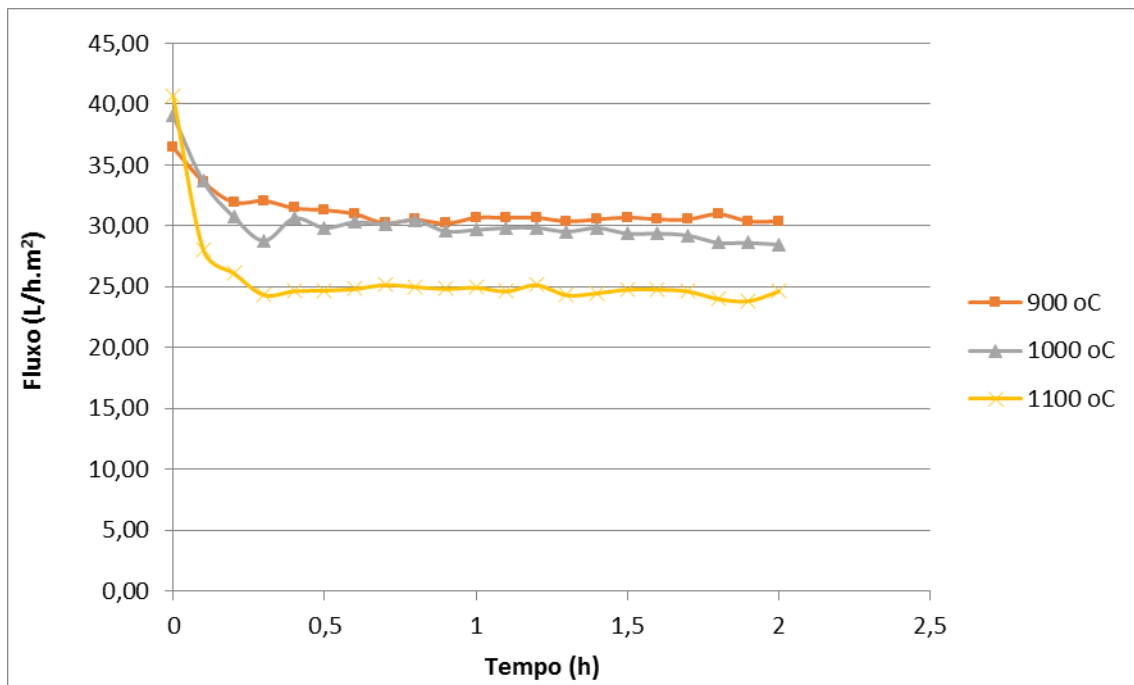


Figura 5: Fluxo permeado de água/óleo através das membranas cerâmicas produzidas a partir da composição de (70% de resíduo bruto / 30% de argila bentonítica) sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.

De uma forma geral, para as três temperaturas de sinterização, o fluxo permeado apresentou valores maiores no início e foi diminuindo ao longo do tempo,

o que pode estar associado além da hidratação das membranas, o entupimento dos poros das membranas devido ao óleo presente na água. As membranas contêm α -alumina, mulita e cristobalita na sua composição e estas fases podem apresentar, mesmo depois de serem sinterizadas em temperaturas relativamente elevadas, uma grande capacidade para adsorver água na sua superfície, levando a uma diminuição no tamanho dos poros e, conseqüentemente, a uma redução no fluxo permeado. Com pode ser observado na Figura 5, o maior fluxo permeado (30,40 L/h.m²) foi observado para as amostras sinterizadas a 900°C por outro lado o maior fluxo com água deionizada foi observado para a amostra sinterizada a 1100°C (68,68 L/h.m²), após duas horas de operação do sistema respectivamente.

Na Tabela 4 é apresentado à média dos resultados de teor de óleo e graxas (TOG) do permeado pelas membranas cerâmicas sinterizadas à 900°C, 1000°C e 1100°Ce. Vale salientar que esses resultados são a média das 3 amostras testadas.

Tabela 4 Média da concentração do permeado após o termino do ensaio com as temperaturas de 900°, 1000° e 1100°.

Concentração do Permeado	TOG (ppm)	Rejeição (%)
900°	1,03	98,97
1000°	1,73	98,27
1100°	3,62	96,38

Comparando a concentração do permeado, nota-se uma redução de 98,97%, 98,27% e 96,38 utilizando as membranas com temperatura de sinterização de 900°, 1000° e 1100° respectivamente.

4 CONCLUSÃO

Com o objetivo de avaliar a eficiência de membranas cerâmicas tubulares a contendo um resíduo proveniente do processo de produção de alumina, chegou-se a seguintes conclusão:

A membrana cerâmica sinterizada a 900° obteve uma eficiência de 98,97% na remoção do ter de graxas da água, além disso a membrana sinterizada a 900° também obteve melhores resultados de fluxo, chegando a ter um fluxo permeado de (30,40 L/h.m²).

5 Agradecimentos

Agradecimento ao CNPq pelo financiamento e concessão da bolsa 115989/2014-5, ao Laboratório de Referência em Dessalinização - LABDES/UFCG e a todos que trabalham no mesmo por ceder os laboratórios para as análises e ajudar em tudo que foi preciso e ao Professor Hélio de Lucena Lira que me orientou para que eu pudesse fazer esse trabalho da melhor maneira possível.

6 REFERÊNCIAS

- (1) THOMAS, J. P. *et al* Fundamentos de Engenharia do Petróleo, Ed. Interciência : Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.
- (2) SOUZA FILHO, J. E. – Processamento Primário de Fluidos: Separação e Tratamento, Petrobrás, Salvador, 2002.
- (3) THOMAS, J. P. *et al* Fundamentos de Engenharia do Petróleo, Ed. Interciência : Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.
- (4) BHAVE R.R., Inorganic Membranes-Synthesis, Characteristics and Applications, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- (5) SANCHO, J.; FERNÁNDEZ, B.; AYALA, J.; GARCÍA, P.; VERDEJA, L. F. The Recycling of Bayer Electrofilter Fines for Diverse Applications. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy, S04-9, Madrid, 2009.
- (6) QUEIRÓS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; TRAVALLONI, A M.L. e LUCAS, E. F.; Determinação e correlação do teor total de óleos e graxas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e gravimétrica, Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
- (7) SILVA, F. A. Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração. Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande, PB, 2009.
- (8) ICDD - International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File 02 (PDF - 02), 2003.
- (9) AYALA, J.; FERNANDEZ, B.; SANCHO, J. P.; GARCIA, P. Synthesis of Three Commercial Products from Bayer Electrofilter Powders. Journal of Hazardous Materials 178, p. 758-765, 2010.

MEMBRANES OBTAINED ALUMINA FROM SEPARATION WATER/OIL

ABSTRACT

This study aims to evaluate by flow test emulsion water/oil a membrane obtained from a crude residue of the alumina industry and see if this membrane is able to filter this emulsion within the limits specified by CONAMA. In this work, tubular membranes composed of the alumina and the residue bentonite clay were produced by extrusion and were sintered at 900, 1000 and 1100 ° C. tangential flow tests were conducted with deionized water and subsequently with an emulsion of water / oil, all done with a pressure of 1.5 bar. The results showed that membranes produced from the crude residue the alumina industry were quite efficient the emulsion's oil removal, reducing the concentration of about 100 ppm in the feed, to below 5ppm and flow rates of around 30L/h.m².

Keywords: Membrane ceramics, Alumina, water/oil separation, residue.