



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0604067-5 A**

(22) Data de Depósito: 15/09/2006
(43) Data de Publicação: **29/04/2008**
(RPI 1947)



(51) *Int. Cl.:*
B01D 37/00 (2008.04)

(54) Título: **PROCESSO PARA SEPARAÇÃO DE MISTURAS ESTÁVEIS DE ÓLEO VEGETAL / ÁGUA, ATRAVÉS DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO TANGENCIAL, UTILIZADO COMO MEIO FILTRANTE TUBOS CERÂMICOS MICRO-POROSOS MONOCAMADA, À BASE DE (ALFA)-ALUMINA - ZIRCÔNIA, MEDIANTE IMPREGNAÇÃO POR SOLUÇÃO PORTADORA DE ZIRCÔNIO-ISP**

(71) Depositante(s): Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (BR/SP)

(72) Inventor(es): Elson Longo da Silva, Roberta Del Colle, Sérgio Rodrigues Fontes, Luiz Fernando Porto

(74) Procurador: Ednéa Casagrande Pinheiro

(57) Resumo: Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial, utilizando como meio filtrante tubos cerâmicos micro-porosos monocamada, à base de a-alumina - zircônia, mediante impregnação por Solução Portadora de Zircônio-ISP. Trata-se a presente invenção de um processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial, utilizando como meio filtrante tubos cerâmicos micro-porosos à base de a-alumina - zircônia, mediante Impregnação por Solução Portadora de Zircônio-ISP, com o objetivo de aumentar a retenção da fase óleo de emulsões de óleo vegetal/água e, por conseguinte, contribuir para a solução de problemas relativos à poluição do ambiente aquático e tratamento de águas residuárias provenientes principalmente de processos industriais.

5 Impregnação por Solução Portadora de Zircônio-ISP".

Trata-se a presente invenção de um processo para separação (desemulsificação) de misturas estáveis de óleo vegetal/água (emulsões), através do processo de filtração tangencial, utilizando como meio filtrante tubos cerâmicos micro-
porosos à base de α - alumina-zircônia, mediante Impregnação por Solução Portadora de Zircônio, com o objetivo de aumentar a retenção da fase óleo de emulsões de óleo vegetal/água e, por conseguinte, contribuir para a solução de problemas relativos à poluição do ambiente aquático e tratamento de águas residuárias provenientes principalmente de processos industriais. Os tubos micro porosos foram testados na bancada de micro-filtração, onde foram variados parâmetros fluidodinâmicos do processo (número de Reynolds e pressão trans-membrana), com duração de 200 min (sem interrupção para mudanças de pressão trans-membrana), e analisada as propriedades físico-químicas do volume de permeado, através de medidas de Concentração de Carbono Orgânico Total (TOC), condutividade elétrica e pH. O meio micro poroso impregnado foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para análise da morfologia do material impregnado e sua composição qualitativa. Os resultados do fluxo de permeado foram analisados e observou-se que os melhores resultados quanto ao fluxo trans-membrana foram obtidos para o tubo impregnado e calcinado a 900°C, os maiores fluxos foram

obtidos para os maiores Reynolds logo no início do processo (correspondente a menor pressão trans-membrana) e aumenta no decorrer do processo, a cada aumento de pressão. O tubo impregnado e calcinado a 600°C apresentou melhor desempenho
5 relativo à desemulsificação, por apresentar menores valores de TOC, pois a retenção da fase óleo analisada foi superior a 99%.

A tecnologia com membrana é vantajosa quando comparada ao processo convencional de extração de água, em que é necessária a mudança de estado do solvente durante o processo.
10 O processo com membrana torna-se mais viável economicamente, pois não necessita da mudança de estado para ocorrer separação.

Neste tipo de processo, não é necessário equipamentos de manutenção complexos que envolvem transferência de calor, mas apenas a operação da membrana que requer energia elétrica
15 para funcionamento da bomba hidráulica e, podendo estar situada longe da planta de geração de energia primária. Não é necessário condensadores, evitando problemas como poluição térmica e sobrecarga do sistema de tratamento de efluentes.

A maior vantagem deste tipo de filtração é a boa
20 adaptação a materiais sensíveis a temperatura e ausência de compostos químicos como os processos de destilação e precipitação.

Essas membranas são resistentes ao ataque biológico e esterilização à vapor, por isso que provavelmente há menor
25 contaminação por bactérias. Tal aspecto é altamente atrativo para indústrias alimentícias e farmacêuticas (WU e LEE, 1999).

Solventes orgânicos causam danos em membranas de material polimérico, por mudar a estrutura dos poros. A instabilidade dessas membranas em solventes não aquosos representa uma de suas maiores desvantagens, ao contrário de membranas
5 inorgânicas.

O conhecimento do processo de separação água-óleo é de grande importância na indústria petroquímica, química e de alimentos, especialmente na solução de problemas relativos à proteção do ambiente aquático. Desta forma, a tecnologia com
10 membranas tem sido intensamente investigada como técnica alternativa para a separação de emulsões estáveis de hidrocarbonetos (SRIJAROONRAT, JULIEN e AURELLE, 1999), contribuindo no processo de remoção de óleos em misturas com água (XU et al, 1999).

15 Emulsões podem ser definidas como sistemas heterogêneos de um líquido disperso em outro na forma de gotículas, normalmente, excedendo 0,1 μm de diâmetro. Ambos os líquidos são parcialmente miscíveis, quimicamente não reativos e formam sistemas caracterizados por uma estabilidade
20 termodinâmica mínima.

Emulsões água-óleo emitidas de indústrias siderúrgicas são um dos maiores poluentes do ambiente aquático. Ultra ou microfiltração com membranas cerâmicas é um dos métodos de separação mais eficazes em comparação com métodos de
25 separação tradicionais, neste caso. Alguns estudos com membranas de zircônia mostraram vantagens no desempenho da separação quando comparadas com outras membranas, tal como:

alto fluxo, menor obstrução dos poros, alta rejeição do óleo (YANG et al, 1998).

5 A filtração tangencial, quando usada na separação de fase, tem a vantagem de reduzir ou evitar o uso de reagentes químicos. Estudos na área de ultrafiltração de emulsões têm sido intensificados, acima de tudo com respeito a ultrafiltração na redução da quantidade de óleo em emulsões, sendo a influência das condições de operação o ponto principal da maioria desses estudos.

10 A literatura apresenta muitas investigações a respeito do tratamento de emulsões utilizando a filtração tangencial (LOPEZ et al, 19995 e NAZZAL e WIESNER, 1996). Estudos experimentais foram realizados com relação à separação de óleo de águas através do uso de membranas (KOLTUNIEWICZ e FIELD 1996),
15 variando parâmetros que influenciam diretamente o processo, tais como, pressão trans-membrana, regime de escoamento, concentração de óleo e temperatura.

Foram comparados os desempenhos de membranas poliméricas e cerâmicas, através da análise das curvas de fluxo
20 trans-membrana com o tempo. As membranas cerâmicas demonstraram melhor desempenho, com pouca queda do fluxo trans-membrana e inibição do efeito de polarização.

Pesquisas com membranas cerâmicas foram inicialmente direcionadas na preparação de membranas de alumina,
25 estas foram amplamente aplicadas, mas atualmente, vários outros materiais tais como: zircônia, titânia e sílica estão sendo

considerados. Dentre esses, zircônia é o material mais interessante para membranas inorgânicas.

As qualidades excepcionais de membranas de zircônia são: alta resistência química, que permite esterilização a vapor e procedimentos de limpeza em ampla faixa de pH (0-14), boa permeabilidade em água pura e alto fluxo na separação e filtração devido às propriedades de superfície específicas da zircônia e alta estabilidade térmica, que é muito atrativa no caso de membranas usadas em reatores de catálise a altas temperaturas.

O estudo foi apresentado a respeito do desempenho de membranas cerâmicas sintetizadas especialmente para o tratamento de emulsões originárias da indústria petroquímica, foi apresentado na literatura (HYUN e KIM, 1997). As membranas de alumina e zircônia foram caracterizadas a partir do processo de separação de misturas preparadas com água deionizada e querosene.

Nesse estudo o processo foi mantido para pressões trans-membrana no intervalo de 1 a 3 bar e velocidade média no tubo poroso no valor de 0,27 m/s, em condições típicas de micro-filtração. A eficiência de separação foi verificada através da análise química de carbono orgânico total (TOC) no permeado. O coeficiente de rejeição alcançou 98% usando membranas de 0,16 μm (tamanho médio dos poros), com vazões de permeado da ordem de 250 l/h m^2 .

O comportamento de membranas alumina-zircônia é provavelmente atribuído as diferentes propriedades superficiais do

material, tal como tensão superficial, carga de superfície e sorção de íons em solução aquosa (YANG et al,1998).

Membranas sintéticas foram testadas em sistema de micro filtração tangencial para separação do óleo de emulsões óleo em água, com pressão trans-membrana de 0,98 a 2,94 bar, velocidade tangencial de 0,27 a 0,55 m/s, e concentração da emulsão de 600 a 11.000 ppm à temperatura ambiente. Foi observado que variações para essas condições não causaram eficiência na separação do óleo (HYUN e KIM 1997).

Foi testado também o fluxo do permeado e a eficiência na separação do óleo para membranas compósitas alumina e zircônia, ambas com parâmetros de operação iguais (pressão trans-membrana de 2,94 bar e velocidade tangencial de 0,27 m/s à temperatura de 25° C). Em ambos os casos, houve uma queda significativa no fluxo do permeado, mas mais abrupta para a membrana compósita de alumina (de 280 a 50 L/m²·h em 20 minutos de operação) devido a uma torta criada na superfície da membrana pelas gotículas de óleo acumuladas, que causaram uma barreira aumentando a resistência ao fluxo. Mas depois de certo tempo, o fluxo mostrou-se quase constante.

O “fouling” (obstrução irreversível dos poros) foi pouco pronunciado para a membrana compósita de zircônia, pois o diâmetro dos poros da mesma (0,07 µm) era menor do que os da membrana compósita de alumina (0,16 µm). Assim, as gotículas de óleo relativamente grandes causam um maior bloqueio nos poros da membrana compósita de alumina em relação à outra. As duas

membranas apresentaram quase 100% de eficiência na remoção de óleo da emulsão óleo/água (HYUN e KIM 1997).

O efeito da adsorção de uma emulsão de óleo de oliva pouco estabilizada (5 % em óleo) e do óleo puro na superfície da
5 camada de zircônia foi avaliado (NABI et al 2000). Em parte de uma membrana comercial tubular, constatou-se que a gota de óleo desapareceu rapidamente por dentro dos poros por capilaridade, enquanto a emulsão de óleo em água permaneceu na superfície. Quando se tentou lavar a superfície com água destilada, só foi
10 possível eliminar parte da emulsão. Diante dessas observações, pôde-se concluir que a superfície da membrana era altamente hidrofóbica.

A produção de membranas encarece o processo de fabricação, pois requer o tubo poroso na forma de bicamada, ou
15 seja; a membrana e outra camada, sendo essa como suporte na membrana.

De acordo com esse enfoque, foi desenvolvida uma nova tecnologia para desemulsificação de emulsões estáveis óleo/água, através do processo de filtração tangencial, utilizando
20 tubos cerâmicos porosos (ao invés de membrana), mono camada, à base de α -alumina-zircônia, objeto do presente pedido de patente, mediante Impregnação por Solução Portadora de Zircônio.

A solução portadora de Zircônio foi desenvolvida mediante a mistura de ácido cítrico e n-propóxido de zircônio (com
25 razão molar de 3/1 entre ácido cítrico e n-propóxido) em água destilada. Tubos cerâmicos micro porosos de α -alumina foram sinterizados a temperaturas entre 1350 a 1500°C por 1 hora (para

se obter poros com tamanho médio de $0,5 \mu\text{m}$) e, posteriormente foram submetidos à impregnação por solução portadora de Zircônio mediante adsorção por capilaridade por um período superior a 8 horas. Após impregnação, os tubos cerâmicos foram submetidos a um tratamento térmico a 600°C , com temperatura e tempo de calcinação variáveis ($100^{\circ}\text{C} \times 1$ hora, $200^{\circ}\text{C} \times 1$ hora, $300^{\circ}\text{C} \times 2$ horas e $600^{\circ}\text{C} \times 1$ hora), e a $900^{\circ}\text{C} \times 1$ hora, visando eliminar a fração orgânica e a água contidas na solução portadora de Zircônio, bem como também, a formação do óxido de zircônio na estrutura cerâmica tubular. Os tubos cerâmicos podem ser submetidos a ciclos adicionais de impregnação e tratamento térmico, dependendo de quão concentrado de óxido de zircônio (zircônia) se deseja obter o tubo cerâmico. No presente estudo foram efetuados 2 ciclos de impregnação.

Os tubos impregnados foram ensaiados numa bancada experimental de microfiltração, para avaliar o desempenho dos mesmos na desemulsificação de emulsões estáveis de água e óleo de girassol. Experimentos foram conduzidos com misturas na concentração volumétrica de 1% de óleo e à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$).

No processo de micro filtração em estudo, alguns parâmetros do processo foram variados, como: pressão transmembrana e a vazão da corrente de alimentação (variando consequentemente o número de Reynolds). Tubos cerâmicos de α -alumina com e sem impregnação, foram usados nos módulos de filtração.

As pressões trans-membrana utilizadas foram: 2, 3, 4, 5 $\times 10^5$ Pa, a análise do processo foi realizada através das vazões do permeado medidas em função do tempo do processo (200 min) que foi realizado continuamente sem interrupções para mudanças de pressão. Nos experimentos realizados foram medidas propriedades físico-químicas do permeado, como, a Concentração de Carbono Orgânico Total (TOC), condutividade elétrica e pH. A vazão foi calculada em $l/(h.m^2)$, sendo a massa do permeado medida em uma balança semi-analítica digital.

10 O método de impregnação de zircônia mostrou-se eficaz através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na micro-estrutura cerâmica, pois foi constatada a presença de nano partículas dispersas em grande parte do suporte micro-poroso (α -alumina).

15 Os resultados experimentais da análise do processo de micro filtração, mostraram um bom desempenho para todos os tubos testados, mas em especial para o tubo impregnado uma vez e queimado a 900°C . Isso indica que tanto a concentração de zircônia impregnada no tubo, como as temperaturas usadas durante o tratamento térmico (após a impregnação), podem influenciar no desempenho do processo quanto ao fluxo trans-membrana.

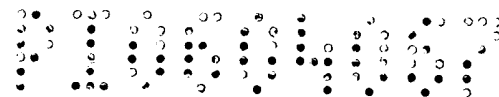
25 Variações nos parâmetros fluidodinâmicos também foram estudadas, e constatou-se que, os maiores fluxos foram obtidos nos maiores Reynolds e nas maiores pressões trans-membrana. Uma influência menos favorável no desempenho da desmemulsificação foi observada nos tubos micro-porosos com maior concentração de zircônia. Os resultados indicaram neste caso, os

menores valores de fluxo trans-membrana e na qualidade do permeado, os maiores valores de TOC.

Com respeito à qualidade do permeado pôde ser observado através das análises de TOC que o melhor resultado no processo dinâmico (sem interrupções para mudanças de pressão trans-membrana), foi obtido para o tubo impregnado e calcinado a 600°C, e para o processo realizado sem variação de pressão trans-membrana, o tubo impregnado e calcinado a 900°C. Portanto, é possível concluir que os tubos que foram impregnados com zircônia podem influenciar positivamente no processo de separação de misturas água-óleo vegetal. Uma mudança na temperatura durante o tratamento térmico (de 600°C para 900°C), pode ser responsável pela melhora na desemulsificação, devido à mudança na estrutura cristalina da zircônia, conforme comprovado pela análise de difratometria de raios-X.

Devido aos resultados apresentados neste trabalho, conclui-se que os tubos impregnados uma vez e calcinados a 600°C e 900°C, mostraram um comportamento hidrofóbico, retendo uma quantidade significativa de óleo (quase 100%) em comparação com os tubos impregnados duas vezes que apresentaram uma grande concentração de óleo no permeado.

Pelas vantagens e pelo caráter completamente inovador e singular do processo, o presente invento reúne as condições necessárias para alcançar o privilégio pleiteado



REIVINDICAÇÕES

1. **Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial,** caracterizado por utilizar como meio filtrante tubos cerâmicos micro-
5 porosos monocamada, à base de α -alumina – zircônia, mediante Impregnação por Solução Portadora de Zircônio-ISP”.
2. **Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial,** de acordo com a reivindicação 1, é caracterizado pela utilização de
10 uma solução aquosa portadora de zircônio obtida através da mistura de ácido cítrico e de n-propóxido de zircônio (com uma razão molar de 3/1 respectivamente) em água destilada.
3. **Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial,** de
15 acordo com as reivindicações 1 e 2, é caracterizado pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos são sinterizados entre 1350 e 1500°C x 1 hora, para obtenção de micro-poros na estrutura cerâmica antes da impregnação com a solução portadora de nano partículas (que variam de 5 a 80 nm) de zircônio.
- 20 4. **Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial,** de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, é caracterizado pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos são impregnados mediante adsorção da solução portadora de zircônio por capilaridade por um período
25 superior a 8 horas.5. **Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial,** de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4, é caracte-

rizado pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos podem ser submetidos a ciclos adicionais de impregnação e tratamento térmico, dependendo da concentração de zircônia desejada na
5 estrutura cerâmica micro porosa.

6. Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4 e 5, é caracterizado pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos após impregnação são
10 submetidos a tratamento térmico a temperaturas diferentes entre 100 e 600°C, com tempos variáveis e a 900°C x 1 hora, para eliminar a fração orgânica e a água contida na solução portadora de zircônio.

7. Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 e 6, é caracterizado pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos submetidos a um único ciclo de impregnação e tratamento térmico (900°C), apresentam melhor eficiência em relação ao processo de filtração do que os tubos
15 cerâmicos submetidos a dois ciclos de impregnações e tratamento térmico e o tubo cerâmico sem impregnação.

8. Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, é caracterizado
25 pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos submetidos a um único ciclo de impregnação e tratamento térmico (900°C), apresentaram

duas estruturas cristalinas distintas para a zircônia (monoclínica e cúbica).

9. **Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial**, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 e 6, é caracterizado pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos submetidos a um único ciclo de impregnação e tratamento térmico (600°C), apresentam maior eficácia relativa à desemulsificação da emulsão estável óleo/água.

10. **Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial**, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8, caracterizado pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos submetidos a um único ciclo de impregnação e tratamento térmico (600°C), apresentam uma retenção da fase óleo superior a 99%, aumentando a eficácia no processo de separação (desemulsificação) de misturas estáveis (emulsões) de óleo/água, através do processo de filtração tangencial.

RESUMO

Patente de Invenção, **“Processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial, utilizando como meio filtrante tubos cerâmicos micro-porosos monocamada, à base de α -alumina – zircônia, mediante impregnação por Solução Portadora de Zircônio-ISP”**.

Trata-se a presente invenção de um processo para separação de misturas estáveis de óleo vegetal/água, através do processo de filtração tangencial, utilizando como meio filtrante tubos cerâmicos micro-porosos à base de α -alumina – zircônia, mediante Impregnação por Solução Portadora de Zircônio-ISP”, com o objetivo de aumentar a retenção da fase óleo de emulsões de óleo vegetal/água e, por conseguinte, contribuir para a solução de problemas relativos à poluição do ambiente aquático e tratamento de águas residuárias provenientes principalmente de processos industriais.