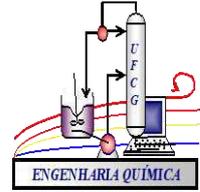




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



**SÍNTESE DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (MORDENITA/ α -ALUMINA)
UTILIZANDO OS MÉTODOS DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA, DIP-COATING E
TRANSPORTE EM FASE VAPOR E AVALIAÇÃO NA SEPARAÇÃO
EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

Fabiana Medeiros do Nascimento Silva

Campina Grande – PB

2017

Fabiana Medeiros do Nascimento Silva

**SÍNTESE DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (MORDENITA/ α -ALUMINA)
UTILIZANDO OS MÉTODOS DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA, DIP-COATING E
TRANSPORTE EM FASE VAPOR E AVALIAÇÃO NA SEPARAÇÃO
EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

Tese apresentada ao Programa de Pós –
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina
Grande, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande - PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586s Silva, Fabiana Medeiros do Nascimento.
Síntese de membranas zeolíticas (Mordenita/ α -Alumina) utilizando os métodos de síntese hidrotérmica, Dip-Coating e transporte em fase vapor e avaliação na separação emulsão óleo/água / Fabiana Medeiros do Nascimento Silva. – Campina Grande, 2017.
184 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".
Referências.

1. Membrana Zeolítica MOR/ α -Alumina. 2. Sulfato de Alumínio. 3. Gipsita. 4. Síntese Hidrotérmica. 5. Dip-Coating. 6. Transporte em Fase Vapor. 7. Emulsão Óleo/Água. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 661.183.6(043)

Fabiana Medeiros do Nascimento Silva

**SÍNTESE DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (MORDENITA/ α -ALUMINA)
UTILIZANDO OS MÉTODOS DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA, DIP-COATING E
TRANSPORTE EM FASE VAPOR E AVALIAÇÃO NA SEPARAÇÃO
EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

Tese apresentada ao Programa de Pós –
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina Grande,
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: __/__/__

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador Interno
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)

Dra. Antonielly dos Santos Barbosa
Examinador Interno
(Pesquisadora/UFCG)

Profa. Dra. Maristela Alves da Silva
Examinadora Externa
(DQ/CCT/UEPB)

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
Examinador Externo
(DEQ /CCT/UFPB)

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

Artigos completos publicados em periódicos

SILVA, F.M.N.; DA SILVA, E. L.; DOS ANJOS, I.F.; FONTGALLAND, G.; RODRIGUES, M.G.F. Characterization of Natural Clay Vermiculite, Expanded by Indirect Method for Energy and Microwave. Materials Science Forum (Online), v. 820, p. 36-39, 2015.

SCHEIBLER, J. R.; SILVA, F. M.; MORAIS F., K. R.; FREIRE, M. G.; DUARTE, E. L.; AZEVEDO R., HUMBERTO, I.; DA SILVA, M. A. Thermocracking of Sunflower Oil over Acid Vermiculite. Materials Science Forum (Online), v. 820, p. 274-279, 2015.

Artigo completo aceito em periódicos

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F.; Synthesis and Characterization of HMOR and Catalyst MoO_3/HMOR , NiO/HMOR and $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{HMOR}$. Materials Science Forum (aceito), 2017.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

ARAUJO, J. R.; BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; SILVA, F.M.N.; BEZERRA JUNIOR, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo comparativo entre membranas inorgânicas (Y e ZSM-5) em um sistema contínuo de separação via emulsão óleo/água In: 11 Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016, Aracajú.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M.G.F. influência da calcinação nas transformações de fase da gibsitita-boemita-gama/alumina In: 60° Congresso Brasileiro De Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia.

SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M.G.F. Preparação da membrana zeolítica MOR/gama-alumina por síntese hidrotérmica para aplicação em sistema contínuo de separação emulsão óleo/água In: 11 Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA 2016, Aracajú.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; MARINHO, J. C.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F.; Síntese, caracterização e aplicação dos catalisadores NaMOR e MoNaMOR na reação de transesterificação do óleo de girassol. XXV Congresso Iberoamericano de Catálisis – Cícat, Montevideo, Uruguay.

SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M.G.F. Preparação e caracterização da membrana zeolítica MOR – gama/alumina pelo método de transporte em fase vapor In: CONAPESQ, 2016, Campina Grande.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M.G.F. Síntese e caracterização da hmor e dos catalisadores MoO₃/HMOR, NiO/HMOR E Co₂O₃/HMOR In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia.

SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação da Cristalinidade e Estabilidade Térmica da zeólita Mordenita (MOR) sem direcionador orgânico In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial D'Ajuda, Porto Seguro.

LIMA, E. G.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Desenvolvimento de catalisadores do tipo (Mo/Mordenita e Mo/VD) destinados a aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja In: XIX Congreso Argentino de Catálisis VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, 2015, Bahía Blanca, Buenos Aires.

SILVA, F.M.N.; BARBOSA, A. S.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação das Membranas Zeolíticas NaA/γ-Al₂O₃ e MOR/γ-Al₂O₃ e aplicação no processo de separação de emulsão óleo/água In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015, Rio de Janeiro.

BEZERRA JUNIOR, A. C.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização da membrana inorgânica zsm-5/ γ -alumina visando a remoção de óleo em efluentes petrolíferos. In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2015, Campina Grande.

SILVA, F.M.N.; BEZERRA JUNIOR, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e Caracterização da Membrana Zeolítica ZSM-5/γ-alumina pelo método de Dip

Coating In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial D'Ajuda, Porto Seguro.

SILVA, F.M.N.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização da Membrana Zeolítica (MOR/ α -alumina) pelo método de Dip-Coating para permeação de gás N₂ In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial D'Ajuda, Porto Seguro.

BEZERRA JUNIOR, A. C.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização da Zeólita Mordenita com Adição de Sementes In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros - SE.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

SILVA, F.M.N.; BARBOSA, T. L. A., LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Development of MOR Zeolite Membranes Supported on γ -alumina and α -alumina obtained from the decomposition of aluminum sulphate. In: 13th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors. JULY 10-13, 2017, In Houston, Texas.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZANDO A ZEÓLITA MORDENITA. In: II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2017, Campina Grande, Paraíba – Brasil.

SILVA, F.M.N.; ALVES, A. C., LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Influência do pH na adsorção do corante vermelho reativo BF – 4B utilizando a Zeólita Mordenita. In: II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2017, Campina Grande, Paraíba – Brasil.

ARAÚJO, R. N.; SILVA, F.M.N.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização de catalisadores de MoO₃ suportados em α -alumina. In: II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2017, Campina Grande, Paraíba – Brasil.

F.M.N.; ARAÚJO, R. N.; BARBOSA, A. S.; CUNHA, R. S. S; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização de membrana inorgânica com propriedades para remoção de corante amarelo reativo BF – 3R. In: II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2017, Campina Grande, Paraíba – Brasil.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Produção de catalisadores mordenita e MoO₃/MORDENITA na conversão catalítica do óleo de soja em biodiesel. In: 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica (61 CBC), Junho de 2017, em Gramado - RS - Brasil.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Preparation and Characterization of MOR catalysts, Mo- MOR Ni-MOR and for application in the transesterification of soybean oil In: 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, 2015, Kazan, Russia.

SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Preparation and characterization of mordenite inorganic membrane for gas separation. In: Euromembrane, 2015, Aachen, Alemanha.

SILVA, F.M.N.; BEZERRA JUNIOR, A. C.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Single gas permeation in zsm-5 zeolite membrane In: Euromembrane, 2015, Aachen, Alemanha.

SILVA, F.M.N.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Single gas permeation of mordenite zeolite membrane formed on porous substrate by dip-coating synthesis In: MATBIM, 2015, Zaragoza, Espanha.

SANTOS, E. R. F.; SILVA, F.M.N.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of zeolite membrane composite MFI/MCM-41 In: 12 th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, 2015, Szczecin, Polônia.

SILVA, F.M.N.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of zeolite membrane MOR dip coating method In: 12 th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, 2015, Szczecin, Polônia.

SILVA, F.M.N.; BEZERRA JUNIOR, A. C.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis, characterization and single gas permeation of N₂ through zeolite microporous membranes ZSM-5 and MOR supported on α -alumina In: MATBIM, 2015, Zaragoza Espanha.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Obtenção e Avaliação de membranas tubulares de nanocompósitos polímero/zeólita In: 10º Encontro de Catálise N/NE/DF REGIONAL 1 - SBCAT, 2014, Recife - PE.

SILVA, F.M.N.; SANTOS, E. R. F.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação da membrana zeolítica compósita (ZSM-5/MCM-41/alfa-alumina) utilizando o método de mistura mecânica In: 9 th Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology - CITEM, 2014, Santander - Espanha.

BEZERRA JUNIOR, A. C.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Separação de emulsões óleo/água utilizando a Membrana Zeolítica ZSM-5/gama-alumina In: 10º Encontro de Catálise N/NE/DF REGIONAL 1 -SBCAT, 2014, Recife - PE.

SILVA, F.M.N.; BEZERRA JUNIOR, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina) via mistura mecânica e uso no processo de separação emulsão óleo/água In: 10º Encontro de Catálise Regional 1 - SBCAT, 2014, Recife - PE.

SILVA, F.M.N.; SANTOS, E. R. F.; ARAUJO, A. P.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Utilização da membrana zeolítica: (zeólita NaA/gama alumina) no processo de separação de emulsão óleo/água In: 9 th Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology - CITEM, 2014, Santander - Espanha.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente começo agradecendo a Deus o nosso criador, pela coragem, força e perseverança que Ele me proporciona todos os dias.

Aos meus pais João Ferreira e Maria do Carmo pelas oportunidades que me deram, apoio e incentivo, pelo exemplo de vida e batalha, coragem e honestidade e por acreditarem tanto em mim. As minhas irmãs Juliana e Gerlaine e meu irmão Júnior pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao meu querido e amado esposo Gerônimo Eduardo pelo apoio, dedicação, companheirismo, paciência e amor a todo tempo e principalmente nas horas de dificuldades.

A professora Meiry Gláucia pela confiança, carinho e amizade, atenção, orientação, encorajamento e apoio no desenvolvimento deste trabalho e ao longo destes anos diante de algumas dificuldades que enfrentei a ela minha gratidão.

Aos colegas que fazem parte do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) ao longo destes anos, pela ajuda, pelo companheirismo, pelo conhecimento compartilhado, pelos momentos de distração e conversas agradáveis. Em especial agradeço a Erivaldo, Tellys, Paulo, Joseane, Rochélia, Antonielli o meu muito obrigada. Ao pesquisador Kleber Ricardo por me socorrer em tantas situações, minha gratidão.

A professora Maristela Alves por todo o conhecimento compartilhado e pela amizade desde a minha graduação, minha gratidão.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pelas análises de microscopia e espectroscopia e termogravimetria realizadas. Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LAMMEA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pelas análises de microscopia. Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Cariri, pelas análises de microscopia.

Ao Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pela oportunidade e apoio ao longo de todo o decorrer do Doutorado. A Maricé pela atenção, carinho e simpatia.

À CAPES, pela bolsa concedida e à Petrobras, pelo suporte financeiro ao LABNOV.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar as membranas zeolíticas (Mordenita/ α -alumina), utilizando os métodos de síntese hidrotérmica, crescimento secundário: dip-coating e transporte em fase vapor, para serem avaliadas no processo de separação emulsão óleo/água. Dentro deste contexto foram avaliados alguns parâmetros, destacando-se, a influência do tempo de cristalização na síntese da zeólita mordenita, a influência do precursor (sulfato de alumínio e gibsita) na síntese da membrana zeolítica, influência dos métodos de síntese das membranas zeolíticas e os testes de permeação de água e o processo de separação emulsão óleo/água. A síntese da zeólita mordenita foi realizada utilizando o método hidrotérmico a 170°C, com tempos de cristalização de 24, 36, 48, 72, 96 e 120 horas, a fim de avaliar a cristalinidade da zeólita, e selecionar o melhor tempo para a síntese das membranas zeolíticas. Os suportes cerâmicos α -alumina foram preparados a partir da decomposição dos precursores sulfato de alumínio a 1000°C e gibsita a 1200°C por 2 horas, e conformados, compactados e sinterizados a 1300°C por 2h, e então submetidos às técnicas de caracterização: Difractometria de raios X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) e Termogravimétrica/Térmica Diferencial (TG/DTA). As membranas zeolíticas foram sintetizadas pelos métodos de síntese hidrotérmica, crescimento secundário: dip-coating e transporte em fase vapor a 170°C por 72h e caracterizadas por DRX e MEV. Os suportes cerâmicos e as membranas zeolíticas foram avaliadas em testes de permeação de água e no sistema de separação emulsão óleo/água de um efluente sintético, utilizando um processo de separação por membrana (PSM). Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial da emulsão 100 mg.L⁻¹, temperatura de 25 °C e pressão de 2,5 bar, permitindo avaliar a permeabilidade e a seletividade a partir da variação da concentração do permeado em (mg.L⁻¹) e da percentagem de rejeição ao óleo (%R). A partir dos resultados obtidos para a síntese dos materiais, pode-se observar a efetiva formação da zeólita mordenita em fase pura e cristalina. Os precursores foram decompostos de maneira satisfatória obtendo a fase α -alumina. A manutenção da fase α -alumina pós-produção dos suportes cerâmicos foi confirmada após caracterização. De acordo com os resultados exibidos pelas análises de DRX e MEV as membranas zeolíticas MZMOR/ α -alumina apresentaram uma distribuição homogênea e uniforme dos cristais zeolíticos correspondentes à fase mordenita, sem a presença de impurezas, livres de defeitos e sem fissuras, confirmando a formação da estrutura da membrana zeolítica pelos três métodos de síntese, utilizados neste trabalho. A zeólita mordenita se mostrou excelente em relação à adesão e formação da camada zeolítica sobre o suporte cerâmico α -alumina. A partir da avaliação da permeabilidade e seletividade nos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção da zeólita mordenita aos suportes cerâmicos melhorou o processo de separação da emulsão óleo/água. Em termos de eficiência no processo de separação, considera-se que a membrana zeolítica MZMOR/ α – Al₂O₃ (SHGB) foi a que apresentou melhor relação entre fluxo e capacidade seletiva, mostrando a eficácia da utilização das membranas zeolíticas. Todas as membranas zeolíticas sintetizadas e avaliadas mostraram-se promissoras.

Palavras-chave: membrana zeolítica MOR/ α -alumina, sulfato de alumínio, gibsita, síntese hidrotérmica, dip-coating, transporte em fase vapor, emulsão óleo/água.

ABSTRACT

The objective of the present work is to synthesize zeolite membranes (Mordenite/ α -alumina) using hydrothermal synthesis, secondary growth: dip-coating and vapor-phase transport, to be evaluated in the oil/water emulsion separation process. The influence of the crystallization time on the synthesis of the mordenite zeolite, the influence of the precursor (aluminum sulphate and gibbsite) on the synthesis of the zeolite membrane, influence of the synthesis methods of the zeolite membranes and the water permeation tests and the oil/water emulsion separation process. The synthesis of the mordenite zeolite was performed using the hydrothermal method at 170°C, with crystallization times of 24, 36, 48, 72, 96 and 120 hours, in order to evaluate the crystallinity of the zeolite, and to select the best time for the synthesis of zeolite membranes. The α -alumina ceramic supports were prepared from the decomposition of the aluminum sulfate precursors at 1000°C and gibbsite at 1200°C for 2 hours, and conformed, compacted and sintered at 1300°C for 2h, and then submitted to the characterization techniques: (XRD), Nitrogen Physical Adsorption, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Fluorescence Spectroscopy (FRX-ED) and Thermogravimetric/Differential Thermal (TG/DTA). The zeolite membranes were synthesized by hydrothermal synthesis, secondary growth: dip-coating and vapor-phase transport at 170°C for 72 hours and characterized by XRD and SEM. Ceramic supports and zeolite membranes were evaluated in water permeation tests and in the oil/water emulsion separation system of a synthetic effluent using a membrane separation process. The tests were carried out under the conditions of initial concentration of the emulsion 100 mg.L⁻¹, temperature of 25°C and pressure of 2,5 bar, allowing to evaluate the permeability and the selectivity from the variation of the permeate concentration in (mg. L⁻¹) and the percentage of oil rejection (% R). From the results obtained for the synthesis of the materials, it is possible to observe the effective formation of zeolite mordenite in pure and crystalline phase. The precursors were satisfactorily decomposed to give the α -alumina phase. The maintenance of the post-production α -alumina phase of the ceramic supports was confirmed after characterization. The MZMOR/ α -alumina zeolite membranes presented a homogeneous and uniform distribution of the zeolite crystals corresponding to the mordenite phase, without the presence of impurities, free of defects and without cracks, confirming the formation of the structure of the zeolite membrane by the three methods of synthesis, used in this work. The mordenite zeolite showed excellent adhesion and formation of the zeolitic layer on the ceramic support α -alumina. From the evaluation of the permeability and selectivity in the oil/water emulsion separation tests, it can be concluded that the insertion of the mordenite zeolite to the ceramic supports improved the separation process of the oil/water emulsion. In terms of efficiency in the separation process, the zeolite membrane MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) was considered to have the best relationship between flow and selectivity, showing the efficacy of zeolite membranes. All zeolite membranes synthesized and evaluated were promising.

Keywords: MOR/ α -alumina zeolite membrane, aluminum sulfate, gibbsite, hydrothermal synthesis, dip - coating, vapor - phase transport, oil/water emulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da composição do óleo cru.....	29
Figura 2 – Representação esquemática do processo de separação por membrana.....	36
Figura 3 – Esquema geral da classificação das membranas.....	37
Figura 4 – Classificação geral das membranas de acordo com a natureza dos materiais.....	37
Figura 5 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.....	39
Figura 6 – Classificações das membranas sintéticas de acordo com sua estrutura.....	39
Figura 7 – Mecanismos de transporte em materiais porosos.....	42
Figura 8 – Comportamento do fluxo na filtração convencional/ filtração frontal (<i>dead and filtration</i>) e a filtração em fluxo cruzado (<i>cross flow filtration</i>) ou filtração tangencial.....	44
Figura 9 – Classificação das membranas de acordo com a configuração geométrica.....	46
Figura 10 – Transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.....	52
Figura 11 – Representação esquemática de uma membrana zeolítica.....	56
Figura 12 – Esquema experimental da síntese da membrana zeolítica por cristalização in situ ou síntese hidrotérmica, (a) cadinho de teflon, (b) mistura reacional da zeólita, (c) membrana cerâmica e (d) autoclave de aço inoxidável.....	59
Figura 13 – Esquema experimental do método de crescimento secundário por dip-coating.....	61
Figura 14 – Esquema experimental do método de conversão de gel (mistura reacional) seco ou úmido, (a) autoclave de aço inoxidável, (b) cadinho de teflon, (c) mistura reacional da zeólita, (d) membrana cerâmica, (e) cadinho de teflon vazado e (f) solução ou apenas água.....	62
Figura 15 – Desenvolvimento de artigos na literatura relacionados a membranas zeolíticas e membranas zeolíticas mordenita no período de 2011 - 2017.....	64

Figura 16 – Estrutura da zeólita mordenita ao longo dos três eixos.....	65
Figura 17 – Diagrama representativo das etapas das atividades desenvolvidas neste trabalho.....	76
Figura 18 – Diagrama representativo da síntese da zeólita mordenita.....	77
Figura 19 – Diagrama representativo da decomposição térmica do Sulfato de alumínio e da Gibsita.....	79
Figura 20 – Diagrama representativo da preparação dos suportes cerâmicos α -alumina/sulfato.....	80
Figura 21 – Diagrama representativo da preparação dos suportes cerâmicos α -alumina/gibsita.....	81
Figura 22 – Diagrama representativo da preparação das membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina pelo método de Síntese hidrotérmica.....	83
Figura 23 – Esquema da autoclave usada para síntese da membrana zeolítica mordenita/ α -alumina pelo método de Síntese hidrotérmica, (a) cadinho de teflon, (b) mistura reacional da zeólita mordenita, (c) suporte cerâmico e (d) autoclave de aço inoxidável.....	83
Figura 24 – Esquema da técnica de crescimento secundário pelo método de Dip-coating.....	84
Figura 25 – Diagrama representativo da preparação das membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina pelo método de Dip - coating.....	85
Figura 26 – Esquema da autoclave usada para síntese da membrana zeolítica mordenita/ α -alumina pelo método de Transporte em fase vapor, (a) autoclave de aço inoxidável, (b) cadinho de teflon, (c) mistura reacional da zeólita mordenita, (d) suporte cerâmico α -alumina, (e) cadinho de teflon vazado e (f) água destilada.....	86
Figura 27 – Diagrama representativo da preparação das membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina pelo método de Transporte em fase vapor.....	86
Figura 28 – Sistema de permeação/separação utilizado para a avaliação da permeabilidade e seletividade dos suportes cerâmicos e das membranas zeolíticas preparadas.....	88
Figura 29 – Imagens ilustrativas do óleo lubrificante que será utilizado para a preparação das emulsões óleo/água (a) e agitador de alta rotação (b), água	

destilada (c) e emulsão óleo/água (d).....	89
Figura 30 – Difratoogramas de raios X da zeólita Mordenita MOR, preparada em diferentes tempos de cristalização: (a) MOR24, (b) MOR36, (c) MOR48, (d) MOR72, (e) MOR96 e (f) MOR120.....	98
Figura 31 – Curva de Cristalização para a zeólita mordenita sintetizadas nos tempos de 24, 36, 48, 72, 96 e 120 horas.....	100
Figura 32 – classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.....	104
Figura 33 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da zeólita mordenita (MOR72).....	105
Figura 34 – Micrografia da zeólita mordenita sintetizada no tempo de cristalização de 72 horas - MOR72, ampliada 1000 vezes.....	107
Figura 35 – Difratoograma de raios X do precursor Sulfato de Alumínio.....	108
Figura 36 – Difratoograma de raios X da α - alumina (pó) decomposta a partir do Sulfato de alumínio a 1200°C/5°C/min/2h.....	108
Figura 37 – Difratoograma de raios X da gibsita natural.....	109
Figura 38 – Difratoograma de raios X da α - alumina (pó) decomposta a partir da gibsita a 1200°C/5°C/min/2h.....	110
Figura 39 – Micrografia da α -alumina (pó) decomposta a partir do Sulfato de alumínio a 1200°C/5°C/min/2h, ampliadas (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.....	112
Figura 40 – Micrografia da α -alumina (pó) decomposta a partir da gibsita a 1200°C/5°C/min/2h, ampliadas (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.....	113
Figura 41 – Curvas termogravimétricas e térmicas do sulfato de alumínio.....	113
Figura 42 – Curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica da Gibsita natural.....	115
Figura 43 – Difratoograma de raios X do suporte cerâmico α – alumina obtido a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização do Sulfato de alumínio, sinterizado a 1300°C/5°C/min/2h.....	117
Figura 44 – Difratoograma de raios X do suporte cerâmico α – alumina obtido a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização da gibsita, sinterizado a 1300°C/5°C/min/2h.....	117

Figura 45 - Micrografia do suporte cerâmico α – alumina obtido a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização do Sulfato de alumínio , sinterizado a 1300°C/5°C/min/2h (seção transversal e superfície).....	118
Figura 46 – Micrografia do suporte cerâmico α – alumina a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização da gibsite , sinterizado a 1300°C/5°C/min/2h (seção transversal e superfície).....	119
Figura 47 – Difratomogramas de raios X da membrana zeolítica MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (SHSA) obtida pelo método de síntese hidrotérmica e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.....	121
Figura 48 – Micrografias da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (SHSA) obtida pelo método de síntese hidrotérmica.....	123
Figura 49 – Difratomogramas de raios X da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (DPSA) obtida pelo método de crescimento secundário: dip - coating e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.....	124
Figura 50 – Micrografias da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (DPSA) obtida pelo método de crescimento secundário dip – coating.....	125
Figura 51 – Difratomogramas de raios X da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (TVSA) obtida pelo método de transporte em fase vapor e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.....	126
Figura 52 – Micrografias da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (TVSA) obtida pelo método de transporte em fase vapor.....	127
Figura 53 – Difratomogramas de raios X da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (SHGB) obtida pelo método de síntese hidrotérmica e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.....	129
Figura 54 – Micrografias da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (SHGB) obtida pelo método de síntese hidrotérmica.....	130
Figura 55 – Difratomogramas de raios X da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (DPGB) obtida pelo método de crescimento secundário: dip - coating e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.....	131
Figura 56 – Micrografias da MZMOR/ α – Al ₂ O ₃ (DPGB) obtida pelo método de crescimento secundário: dip - coating.....	132

Figura 57 – Difratoogramas de raios X da MZMOR/ α – Al_2O_3 (TVGB) obtida pelo método de transporte em fase vapor e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.....	133
Figura 58 – Micrografias da MZMOR/ α – Al_2O_3 (TVGB) obtida pelo método de transporte em fase vapor.....	135
Figura 59 - Fluxo permeado de água em função do tempo para os suportes cerâmicos (SC α - Al_2O_3 SA e SC α - Al_2O_3 GB) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.....	138
Figura 60 – Fluxo permeado em função do tempo para os suportes cerâmicos SC α - Al_2O_3 SA e SC α - Al_2O_3 GB a 2,5 bar e temperatura de 25°C.....	139
Figura 61 – Concentração do permeado em função do tempo para os suportes cerâmicos SC α - Al_2O_3 SA e SC α - Al_2O_3 GB.....	141
Figura 62 – Fluxo permeado de água em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.....	142
Figura 63 – Fluxo permeado em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.....	145
Figura 64 – Concentração do permeado em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA).....	148
Figura 65 - Fluxo permeado de água em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.....	149
Figura 66 - Fluxo permeado em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.....	151
Figura 67 - Concentração do permeado em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB).....	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos principais processos de separação por membrana.....	43
Tabela 2 - Quadro resumo dos trabalhos acadêmicos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais.....	73
Tabela 3 - Código e identificação dos materiais preparados.....	87
Tabela 4 - Posições angulares (2θ) e distâncias interplanares $d(\text{Å})$ característicos da zeólita mordenita segundo International Zeolite Association - IZA e as zeólitas mordenita preparadas neste trabalho.....	101
Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos obtidos por meio da análise por difração de raios X das zeólitas mordenita sintetizadas pelo método de síntese hidrotérmica em diferentes tempos de cristalização.....	101
Tabela 6 - Composição química das zeólitas mordenita sintetizadas (MOR48, MOR72, MOR96 e MOR120).....	102
Tabela 7 - Propriedades texturais da zeólita mordenita MOR72.....	104
Tabela 8 - Composição química da α -alumina (pó) proveniente da decomposição do sulfato de alumínio e gibsite.....	111
Tabela 9 - Quantificação dos eventos de perda de massa dos precursores sulfato de alumínio e gibsite.....	116
Tabela 10 - Coeficiente de rejeição ao óleo para os suportes cerâmicos SC α - Al_2O_3 SA e SC α - Al_2O_3 GB.....	141
Tabela 11 - Valores médios dos fluxos permeados com água destilada e após o processo de separação emulsão óleo/água, e o percentual de redução do fluxo permeado de água relativo ao fluxo permeado após o processo de separação emulsão óleo/água ($\%r J_0; J$) pelas membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA).....	147
Tabela 12 - Coeficiente de rejeição ao óleo ($\%R$) para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA).....	148
Tabela 13 - Valores médios dos fluxos permeados com água destilada e após o processo de separação emulsão óleo/água, e o percentual de redução do fluxo permeado de água relativo ao fluxo permeado após o	

processo de separação emulsão óleo/água ($\%r$ J_0 ; J) pelas membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB).....	152
Tabela 14 - Coeficiente de rejeição ao óleo ($\%R$) para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB).....	154
Tabela 15 - Quadro resumo do fluxo médio permeado de água destilada na membrana – J_0 ; Percentual de redução em relação ao fluxo permeado de água destilada (início – final) - $\%rJ_0$; Fluxo médio permeado na membrana – J ; Percentual de redução em relação ao fluxo permeado (início – final) - $\%rJ$; Percentual de redução do fluxo médio permeado de água relativo ao fluxo médio permeado (após o processo de separação óleo/água) - $\%rJ_0J$; Concentração inicial da emulsão – C_0 ; Concentração final do permeado – C_f ; Percentual de rejeição ao óleo - $\%R$	157

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Analcima
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BEA	Zeólita Beta
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
c. p. s	Caracteres por segundo
DRX	Difratometria de raios X
FAU	Topologia Faujasita
FRX – ED	Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva
IZA	International Zeolite Association
ISO	Organização Internacional de Normalização
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LTA	Zeólita A
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOR	Mordenita
MFI	Mobil Five
PVA	Álcool polivinílico
TG	Termogravimetria
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil Five

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	23
1.1 INTRODUÇÃO.....	23
1.2 OBJETIVOS.....	27
1.2.1 Geral	27
1.2.2 Específicos	27
2 REVISÃO DA LITERATURA	28
2.1 EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA E SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO MEMBRANAS.....	28
2.2 MEMBRANAS.....	35
2.2.1 Definição e classificação das Membranas	35
2.2.2 Membranas Inorgânicas	47
2.2.2.1 Membranas Cerâmicas.....	49
2.2.2.1.1 Alumina.....	50
2.2.2.2 Membranas Zeolíticas.....	55
2.2.2.2.1 Métodos de preparação das membranas zeolíticas.....	59
2.2.2.2.2 Membrana Zeolítica do tipo mordenita.....	64
3 MATERIAIS E MÉTODOS	74
3.1 MATERIAIS.....	74
3.1.1 Zeólita Mordenita	74
3.1.2 Suportes cerâmicos α-alumina	74
3.1.3 Membranas zeolíticas Mordenita/α-alumina	74
3.1.4 Avaliação dos suportes cerâmicos e das membranas zeolíticas em testes de permeação de água e no sistema de separação emulsão óleo/água	75
3.2 METODOLOGIA.....	75
3.2.1 Preparação dos Materiais	77
3.2.1.1 Parte I: Síntese da zeólita Mordenita.....	77
3.2.1.2 Parte II: Preparação da Alumina (α -Al ₂ O ₃).....	78
3.2.1.2.1 Decomposição térmica do Sulfato de Alumínio e Gibsita.....	78
3.2.1.2.2 Preparação dos suportes cerâmicos α -alumina/sulfato e α - alumina/gibsita.....	79
3.2.1.3 Parte III: Síntese das Membranas Zeolíticas Mordenita/ α -	

alumina.....	81
3.2.1.4 Parte IV: Avaliação dos suportes cerâmicos e das membranas zeolíticas em testes de permeação de água e no sistema de separação emulsão óleo/água.....	87
3.3 CARACTERIZAÇÃO.....	93
3.3.1 Difratomia de raios X (DRX).....	93
3.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	94
3.3.2 Caracterização textural por Adsorção Física de Nitrogênio.....	94
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	95
3.3.4 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).....	96
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	97
4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA MORDENITA.....	97
4.1.1 Difratomia de raios X.....	97
4.1.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	102
4.1.3 Caracterização textural por Adsorção Física de Nitrogênio.....	103
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	106
4.2 PRECURSORES PARA A FORMAÇÃO DA α -ALUMINA.....	107
4.2.1 Difratomia de raios X.....	107
4.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	111
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	112
4.2.4 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).....	113
4.3 SUPORTES CERÂMICOS α -ALUMINA/SULFATO E α -ALUMINA/GIBSITA.....	116
4.3.1 Difratomia de raios X.....	116
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	118
4.4 MEMBRANAS ZEOLÍTICAS MOR/ α -ALUMINA/SULFATO E MOR/ α -ALUMINA/GIBSITA.....	120
4.4.1 Membranas Zeolíticas MOR/ α -Alumina/Sulfato, sintetizadas a partir dos métodos: Síntese Hidrotérmica, Dip – Coating e Transporte em fase vapor.....	120

4.4.1.1 Síntese Hidrotérmica.....	121
4.4.1.2 Dip – coating.....	123
4.4.1.3 Transporte em fase vapor.....	125
4.4.2 Avaliação dos três métodos de síntese utilizados na preparação das Membranas Zeolíticas MOR/α-alumina (SA).....	127
4.4.3 Membranas Zeolíticas MOR/α-alumina/gibbsite sintetizadas a partir dos métodos: Síntese Hidrotérmica, Dip – Coating e Transporte em fase vapor.....	129
4.4.3.1 Síntese hidrotérmica.....	129
4.4.3.2 Dip – coating.....	131
4.4.3.3 Transporte em fase vapor.....	133
4.4.4 Avaliação dos três métodos de síntese utilizados na preparação das Membranas Zeolíticas MOR/α-alumina (GB).....	135
4.4.5 Influência do Suporte Cerâmico α – alumina (SA) e α – alumina (GB) nas sínteses das Membranas Zeolíticas mordenita.....	136
4.5 AVALIAÇÃO DOS SUPORTES CERÂMICOS E DAS MEMBRANAS ZEOLÍTICAS EM TESTES DE PERMEAÇÃO DE ÁGUA E NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA.....	137
4.5.1 Permeabilidade e Seletividade das Membranas.....	137
4.5.1.1 Suportes cerâmicos α -alumina/Sulfato e α -alumina/Gibbsite.....	138
4.5.1.2 Membranas Zeolíticas MOR/ α -alumina/Sulfato, sintetizadas a partir dos métodos: Síntese Hidrotérmica, Dip – Coating e Transporte em fase vapor.....	141
4.5.1.3 Membranas Zeolíticas MOR/ α -alumina/gibbsite sintetizadas a partir dos métodos: Síntese Hidrotérmica, Dip – Coating e Transporte em fase vapor.....	149
4.5.1.4 Estudo da influência da camada zeolítica MOR sobre os suportes cerâmicos SC α – Al ₂ O ₃ SA e SC α – Al ₂ O ₃ GB (sintetizadas a partir dos métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor) na seletividade e permeabilidade das membranas zeolíticas preparadas.....	155
5 CONCLUSÕES.....	159
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
7 REFERÊNCIAS.....	164

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Com o advento industrial e sua produção cada vez mais intensa, aumenta também os descartes de resíduos orgânicos e inorgânicos em corpos aquáticos. Dessa maneira, a contaminação das águas e dos solos acontece, principalmente, por negligência das indústrias no tratamento de seus efluentes antes de descartá-los. Há uma preocupação ambiental em relação à contaminação diária da água. É extremamente importante o olhar científico no que diz respeito ao avanço tecnológico para remediar estes problemas ambientais de contaminação e descartes indevidos.

Todos os anos, grandes volumes de águas residuais oleosas são produzidas pelas indústrias, a citar: a produção de petróleo bruto, refinaria de petróleo, a petroquímica, metalúrgica, farmacêutica e indústrias de alimentos, resultando em problemas de poluição ambiental. As águas residuais oleosas podem causar danos ambientais e ecológicos gravíssimos ameaçando habitats aquosos e afetando a saúde humana. A separação de óleo e água a partir de emulsões óleo/água é um desafio antigo, essa forma de óleo é mais difícil de ser separada da água (GOSSEN; VELICHKINA, 2006; AHMADUN et al., 2009).

Diversas técnicas vêm sendo aplicadas para separação de misturas óleo/água, tais como filtração em meios porosos, carvão ativado, tratamentos biológicos (lodos ativados de aeração biológica, filtros biológicos), ou tratamentos físicos, como separação por centrífugas, tanques de decantação (AMOLD; STEWART, 2008). O óleo usado representa uma grande quantidade de resíduos líquidos perigosos no mundo, que tem repercussões diárias nocivas sobre o ambiente e a qualidade de vida das pessoas (KHEMAKHEM et al., 2013). Este óleo contaminante pode encontrar-se de forma livre, disperso e emulsificado, com o tamanho das gotículas de óleo na emulsão variando de 0,1-10 μm (KONG; LI, 1999). Os métodos tradicionais de tratamento de águas residuais oleosas descritos geralmente não são suficientemente eficientes, especialmente quando as gotículas de óleo são finamente dispersas e a sua concentração é muito baixa. O processo de tratamento é ainda mais complicado devido às diferentes composições destas águas residuais (GRYTA et al., 2001).

O tratamento das águas residuais oleosas é extremamente necessário antes de seu descarte, em virtude dos riscos eminentes que estes podem causar ao meio ambiente. Os regulamentos requerem que os componentes não dissolvidos e dissolvidos devam ser reduzidos ou removidos da água residual oleosa. O tratamento desses efluentes pode resultar na melhoria da qualidade da água, na recuperação de petróleo, reuso de água, proteção de instalações e adequação as legislações ambientais (BANDE et al., 2008).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é o órgão responsável por estabelecer os limites máximos permitidos de contaminantes no meio ambiente. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedecem às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. Segundo a Resolução 393/2007 e de acordo com o Art. 5º: o descarte de água produzida deverá obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg.L^{-1} , com valor máximo diário de 42 mg.L^{-1} (CONAMA, 2007). Assim como a Resolução 430/2011 e de acordo com o Art. 16º das condições e padrões de lançamento de efluentes somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedecem as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis: o teor de óleos e graxas (óleos minerais) até 20 mg.L^{-1} (CONAMA, 2011).

Processos de separação são de longa data conhecidos e empregados pela indústria, mas somente a partir de 1970 processos denominados clássicos, como destilação, absorção, centrifugação, filtração, entre outros, começaram a competir com processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT et al., 2006). Os processos de separação por membranas estão sendo muito usados na indústria química, substituindo as técnicas convencionais de separação por apresentarem vantagens como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (RABIEE et al., 2015). As membranas atuam na separação de substâncias com diferentes propriedades, como tamanho e forma, e podem ser preparadas a partir de diversos materiais e métodos, de acordo com sua finalidade, podendo ser orgânicas ou inorgânicas (BURGGRAAF; COT, 1996).

Dentre membranas inorgânicas microporosas, membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora não só para processos de separação e

reatores de membrana, mas também para campos mais incipientes (CORONAS; SANTAMARÍA, 2004). As membranas zeolíticas mostram-se propícias devido à sua alta estabilidade térmica, química e mecânica além da alta capacidade de adsorção química, apresentam uma variação desde altamente hidrofílicas a hidrofóbicas, são bastante seletivas e apresentam alto peneiramento molecular, resistência a altas pressões apresentam uma aplicação de longa duração, não apresentam características intumescentes, podem ser recuperadas a partir de tratamentos térmicos ou químicos, embasadas nestas propriedades o uso das membranas zeolíticas tem sido pesquisada para processos de separação (JULBE, 2007).

As membranas zeolíticas apresentam elevado potencial em processos de separação de gás ou separações líquidas. Em 2000, a primeira unidade de separação em escala industrial, que se baseia na membrana zeolítica NaA para pervaporação (desidratação de misturas orgânico/água), foi desenvolvida pela Mitsui Engenharia e Shipbuilding Co. Ltd (MORIGAMI et al., 2001). Há então a necessidade no desenvolvimento de pesquisas com outros tipos de membranas zeolíticas, a fim de investigar as propriedades de membranas zeolíticas suportadas com zeólitas que apresentem características distintas.

Nesta direção, destaca-se a importância das pesquisas em desenvolver membranas zeolíticas, como é o caso da membrana zeolítica suportada com a zeólita mordenita. A membrana zeolítica do tipo mordenita mostra-se interessante para aplicações industriais em função de suas características como diâmetro de poro (0,7nm), com tamanhos de poros próximos aos tamanhos de muitas moléculas orgânicas industriais importantes, conseqüentemente suas membranas podem ser utilizadas para separação de compostos orgânicos com diâmetros cinéticos aproximado de seus poros. Apresentam uma facilidade de preparação e reprodução em se tratando de sua síntese, é um tipo de zeólita que pode ser preparada na ausência de direcionador orgânico diminuindo os custos da síntese, uma boa estabilidade térmica e química relativamente alta devido à relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, uma hidrofiliabilidade característica desta zeólita, além da eliminação da etapa de calcinação da membrana, o que é importante porque ajuda a preservar a integridade da membrana zeolítica, diminuindo a produção de resíduos.

Considerando-se que, nenhum estudo foi realizado de acordo com a literatura consultada, com o objetivo de avaliar o potencial das membranas zeolíticas mordenita sintetizadas por três diferentes métodos de síntese no processo de

separação emulsão óleo/água, outro aspecto ainda não explorado na preparação das membranas zeolíticas mordenita é o desenvolvimento de suportes cerâmicos a partir de precursores distintos: sulfato de alumínio e gipsita, e se estes apresentam alguma influência na síntese, permeabilidade e seletividade das membranas zeolíticas preparadas, este trabalho de tese mostra-se inovador e com validade científica e tecnológica.

O presente trabalho se insere numa linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, no qual, tanto a fabricação de membranas seletivas quanto a sua aplicação à separação e purificação de misturas líquidas e gasosas têm sido investigadas.

Neste contexto o presente trabalho pretende contribuir avaliando o processo de separação emulsão óleo/água utilizando membranas zeolíticas do tipo mordenita, preparadas a partir de três métodos distintos: síntese hidrotérmica, crescimento secundário: dip-coating e transporte em fase vapor.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi sintetizar membranas zeolíticas baseadas em zeólita Mordenita e alumina para realizar a separação emulsão óleo/água.

1.2.2 Específicos

- ✓ Avaliar a influência do tempo de cristalização na síntese da zeólita Mordenita e caracterizar por Difractometria de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) e Adsorção Física de Nitrogênio.
- ✓ Investigar o efeito da matéria-prima na preparação do suporte cerâmico. As matérias-primas utilizadas foram sulfato de alumínio e gibsitita. Caracterizar por DRX, FRX-ED, TG e DTA e MEV.
- ✓ Investigar a influência dos suportes cerâmicos (α -alumina/sulfato e α -alumina/gibsitita) na qualidade das membranas zeolíticas preparadas, utilizando técnicas de DRX e MEV.
- ✓ Avaliar o efeito dos métodos de síntese das membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina síntese hidrotérmica, crescimento secundário: dip-coating, transporte em fase vapor e caracterizá-las por DRX e MEV.
- ✓ Avaliar os potenciais das membranas zeolíticas quanto à permeabilidade e a seletividade no processo de separação emulsão óleo/água.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA E SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO MEMBRANAS

Com o advento industrial e sua produção cada vez mais intensa, aumenta também os descartes de resíduos orgânicos e inorgânicos em corpos aquáticos.

Este crescente progresso industrial tem como consequência um aumento na quantidade dos resíduos e dos efluentes industriais gerados. As características dos efluentes industriais são inerentes à composição das matérias-primas, das águas de abastecimento e do processo industrial. Dessa maneira, a contaminação das águas e dos solos acontece, principalmente, por negligência das indústrias no tratamento de seus efluentes antes de descartá-los. É necessário o desenvolvimento de soluções tecnológicas mais sustentáveis que sejam capazes de remediar a poluição e atender o crescente consumo de água das gerações futuras.

A importância dada à questão ambiental nas relações de comércio internacional e o interesse das empresas em ter um mecanismo eficaz para demonstrar a terceiros sua atuação responsável naquilo que diz respeito ao meio ambiente, têm despertado grande interesse de distintos segmentos produtivos, na quase totalidade dos países membros da ISO (Organização Internacional de Normalização), pelas normas ambientais que vem sendo desenvolvidas pela Organização (BARATA, 1995).

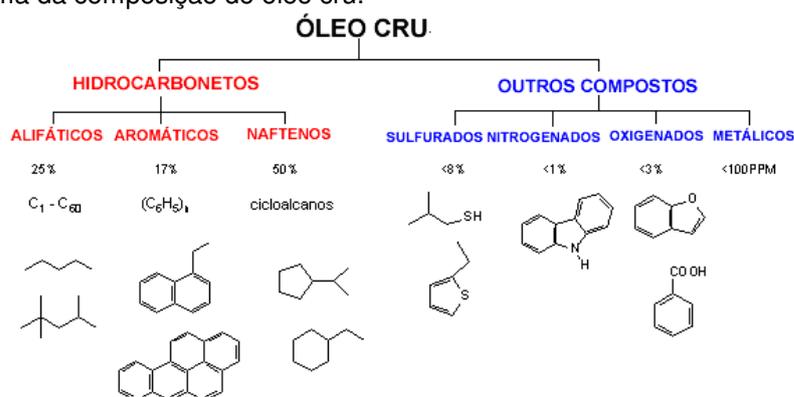
Águas residuais oleosas são produzidas diariamente por indústrias, como refinarias, petroquímica, têxtil, acabamento de metais, couro e processamento de aço (WANG, L. et al., 2010).

A concentração dos poluentes nos efluentes é uma consequência das perdas no processo ou pelo consumo de água durante o mesmo. Estes efluentes ao serem despejados com os seus poluentes característicos acabam causando alteração da qualidade nos corpos receptores e conseqüentemente aumentando sua poluição.

Estima-se em média que para cada barril de petróleo produzido na indústria de petróleo e gás, três ou mais barris de águas residuais oleosas também são gerados. Entre os poluentes em águas residuais industriais, o óleo é um dos contaminantes mais comuns apresentados em uma ampla faixa de concentrações

de 10 mg.L^{-1} até $200.000 \text{ mg.L}^{-1}$. Pode-se dizer que o óleo refere-se a uma mistura de hidrocarbonetos de petróleo como uma fase física distinta, em quantidades que excedem a sua solubilidade em água (STOFFYN-EGLI; LEE, 2002), a Figura 1 apresenta o esquema com a composição média do óleo cru, juntamente com alguns exemplos representativos de cada classe de compostos e algumas composições que o óleo pode apresentar.

Figura 1 - Esquema da composição do óleo cru.



Fonte: (HUNT, 1996).

O grau de dificuldade na separação do óleo a partir de um efluente oleoso é fortemente afetado pela forma como o óleo está presente. As águas residuais oleosas são caracterizadas por uma composição complexa, pois pode conter óleo (mineral, vegetal ou sintético), como também outros produtos químicos.

O óleo existe em várias formas de águas residuais oleosas, é classificado em óleo livre (gotícula de óleo de tamanho $> 150 \mu\text{m}$), óleo disperso ($20 \mu\text{m}$ de tamanho $<$ gotícula de óleo $< 150 \mu\text{m}$) e óleo de emulsão (o tamanho das gotas de óleo $< 20 \mu\text{m}$) (PHUOC; DUONGA, 2014).

O óleo livre é aquele que se separa da água sob condições de repouso. É geralmente o tipo de óleo mais facilmente removido da água. As dispersões mecanicamente emulsificadas, e as quimicamente emulsificadas, contêm gotículas de óleo estabilizadas com diâmetros que variam de microns a frações de milímetro. O que as diferenciam é que as dispersões mecânicas são estabilizadas apenas por forças elétricas, ao passo que as emulsões químicas são estabilizadas também por agentes emulsificantes. Como resultado, o óleo é mais difícil de separar a partir de emulsões. O óleo "dissolvido" ou solubilizado na água inclui aquele que é

verdadeiramente dissolvido em sentido químico mais aquele óleo disperso em gotículas finas tal que é extremamente difícil a sua remoção. A remoção de óleo “dissolvido” requer técnicas mais sofisticadas e é frequentemente considerada uma etapa de tratamento avançada (FREESTONE; TABAKIN, 1975).

Uma emulsão é um sistema coloidal consistindo de dois líquidos imiscíveis, um dos quais está disperso no outro na forma de pequenas gotículas. A estabilidade de uma emulsão pode ser incrementada pela adição de agentes emulsificantes, agentes superficialmente ativos podem ser adicionados para aumentar a estabilidade, e esses são conhecidos como emulsificadores ou agentes emulsificantes. Em relação a um sistema contendo óleo e água, podem existir dois tipos de emulsão: uma emulsão água em óleo (água/óleo), na qual a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua; ou uma emulsão óleo em água (óleo/água), na qual o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua (RANGEL, 2008).

Uma emulsão “estável” é aquela que não irá se separar em suas duas fases em um período de tempo razoável. Esse tempo pode variar de minutos a anos, dependendo da emulsão em questão. Sendo uma emulsão, uma dispersão de um líquido imiscível em outro, a utilização de um reagente químico irá reduzir a tensão interfacial entre os dois líquidos, de modo a obter estabilidade. As emulsões de óleo-em-água (óleo/água), frequentemente utilizam como reagente um óleo mineral. Como resultado da adsorção desse reagente, as gotículas de óleo apresentam uma carga “líquida” em suas superfícies, as quais provocam forças de repulsão entre as gotículas. Essas forças de repulsão entre as gotículas explicam a estabilidade das emulsões (CAÑIZARES et al., 2007).

Emulsões estáveis do tipo óleo em água são geradas desde a extração do petróleo até os estágios de transporte e possuem, como principais responsáveis por sua formação, os acidentes hidráulicos, como válvulas e bombas, que provocam a mistura das fases aquosa e oleosa.

A separação do óleo a partir de misturas óleo/água é de fundamental importância, devido às suas características tóxicas e riscos ambientais graves, tornando-se uma questão de preocupação ambiental.

Devido aos riscos potenciais que os efluentes oleosos podem causar ao meio ambiente, é necessário tratamento antes da sua eliminação. Os regulamentos requerem que os componentes não dissolvidos e dissolvidos devam ser reduzidos ou removidos da água residual. O tratamento desses efluentes pode resultar na separação

óleo/água, na melhoria da qualidade da água, na recuperação de petróleo, reuso de água, proteção de instalações, e conformidade com as legislações ambientais (BANDE et al., 2008).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é o órgão responsável por estabelecer os limites máximos permitidos de contaminantes no meio ambiente. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. Segundo a Resolução nº 393 e de acordo com o Art. 5º: o descarte de água produzida deverá obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mgL^{-1} , com valor máximo diário de 42 mgL^{-1} (CONAMA, 2007). Assim como a Resolução 430/2011 e de acordo com o Art. 16º das condições e padrões de lançamento de efluentes somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis: o teor de óleos e graxas (óleos minerais) até 20 mgL^{-1} (CONAMA, 2011).

As técnicas de tratamento de efluentes oleosos podem ser de natureza física, química, físico-química, elétrica, mecânica ou biológica, e podem ser empregadas de forma simples ou combinada, dependendo das características do efluente e dos objetivos do tratamento (RANGEL, 2008).

Diversas técnicas vêm sendo aplicadas para separação de emulsões óleo/água, tais como filtração em meios porosos, carvão ativado, tratamentos biológicos (lodos ativados de aeração biológica, filtros biológicos), ou tratamentos físicos, como separação por centrífugas, tanques de decantação (AMOLD; STEWART, 2008), como também separação com aplicação de membranas inorgânicas.

A produção de emulsões óleo-água pode ser considerada como um dos mais preocupantes e principais problemas ambientais. Neste contexto, o tratamento de efluentes desempenha um papel fundamental antes da sua eliminação final, devido a restrições legais para emissão ao meio ambiente (MOTA et al., 2014).

Assim, a remoção eficaz de óleo a partir de águas residuais oleosas antes de sua descarga é uma das questões mais importantes para o controle da poluição, além disso, sua remoção eficaz oferece um grande potencial para a sua recuperação e reutilização, tendo em vista que a escassez da água, sua má utilização e desperdício vêm tomando grandes proporções (ZHUA et al., 2014).

Utilizar melhor a engenharia de superfícies sólidas para projetar um processo de separação óleo/água com base em processos que utilizem membranas, vem sendo reconhecido como uma abordagem eficaz.

Os processos de separação por membranas inorgânicas estão sendo muito aplicados na indústria, substituindo as técnicas convencionais de separação, entre elas pode-se citar separação por gravidade, flotação por ar, coagulação e floculação, estes métodos apresentam algumas desvantagens, como a baixa eficiência, custo elevado de operação, corrosão e problemas de recontaminação. Enquanto as membranas inorgânicas apresentam vantagens como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza, além de uma maior eficiência na separação (ZHUA et al., 2014). Muito interesse tem sido despertado nas aplicações em processos industriais usando as membranas inorgânicas, devido à sua estrutura cristalina e seus diâmetros de poros estreito.

As membranas cerâmicas apresentam características únicas que as tornam atraentes para aplicação em processos de separação: como estabilidade mecânica, térmica e química superior a alguns materiais que vem sendo aplicados.

As membranas cerâmicas utilizadas no tratamento de águas residuais oleosas são principalmente de microfiltração (MF) ou de ultrafiltração (UF), membranas inorgânicas que possuem uma excelente estabilidade a altas temperaturas e pressão, boa estabilidade química, bem como a vida útil longa (KOLTUNIEWICZ et al., 1995; GUIZARD et al., 2002).

O método de separação por membranas cerâmicas vem sendo pesquisado e se mostra extremamente promissor como reportado na literatura consultada (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; NATARAJ et al., 2011; KHEMAKHEM et al., 2013; PEREGO et al., 2013; CHANG et al., 2014), atualmente é um dos melhores métodos para a separação de óleo a partir de misturas óleo/água devido as suas vantagens como: altas eficiências de remoção, facilidade de limpeza, instalação de tratamento compacta e automatização do processo de separação. Processos de filtração utilizando as membranas inorgânicas para tratamento de água têm crescido com frequência em função dos avanços na eficiência do tratamento e redução dos custos de operação (ALPATOVA et al., 2014).

As membranas zeolíticas têm atraído cada vez mais atenção por apresentarem as vantagens das membranas cerâmicas, além da excelente resistência química a ácidos e soluções salinas, mostrando-se propícia para ser

aplicada em processo de remoção de óleo em efluentes oleosos. Existe grande interesse em explorar este tipo de material, por já terem demonstrado ser importantes na remediação de poluentes e tratamentos de água (HENG et al., 2007, HENG et al., 2008, LI et al., 2007, ZHOU et al., 2016).

Um dos trabalhos pioneiros encontrados na literatura Cui et al., (2008), sintetizaram membranas zeolíticas do tipo NaA para o processo de separação de emulsões óleo/água. A membrana zeolítica foi sintetizada pelo método de síntese hidrotérmica sobre o suporte cerâmico (α -alumina) de geometria tubular. As membranas zeolíticas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e obtidos tamanhos médios de poros entre 1,2 - 0,4 - 0,2 μm . A concentração da emulsão óleo/água foi de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados de rejeição ao óleo foram de 99% para a membrana zeolítica com tamanho médio de poros de 1,2 μm . A membrana NaA hidrofílica apresentou boa resistência à incrustação em comparação com o suporte cerâmico e o desempenho da membrana pode ser mantido por um longo tempo de operação em um regime de água quente e retrolavagens com soluções alcalinas.

Wen et al., (2013) desenvolveram um material denominado de ZCMFs, sua preparação consistiu na semeadura de cristais de silicalita sobre uma malha de aço inoxidável, pelo método de crescimento secundário. A membrana zeolítica preparada mostrou-se com características super-hidrofílicas e super-olefóbicas. O experimento de separação ocorreu com a fixação do ZCMFs entre dois aros de teflon, uma mistura de água/óleo (50% v/v), foi passada através de um tubo de vidro, e o líquido permeado foi coletado e analisado. A metodologia de separação baseia-se unicamente na força da gravidade, que permite que a água permeie através da membrana rapidamente, enquanto a fase do óleo seja retida. Os óleos analisados no trabalho consistiram no éter de petróleo, cicloexano, óleo de soja, diesel e óleo cru, e o parâmetro de óleo residual apresentou o pior resultado para o diesel com 6ppm, enquanto para os demais óleos esta concentração ficou aproximadamente 2ppm.

No trabalho desenvolvido por Zeng e Guo, (2014) a membrana zeolítica MFI foi preparada sobre uma malha de aço inoxidável, a partir da síntese por crescimento secundário: dip-coating, e testada na separação óleo/água. A membrana foi caracterizada por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Foi estudada a eficiência de separação da membrana, inicialmente sem uso sua eficiência é de 96%, e após a reciclagem da membrana, a eficiência de

separação se mostrou elevada, variando entre 96 e 98% durante os quatorze ciclos, demonstrando assim que a membrana preparada é viável para reutilização.

De acordo com os trabalhos desenvolvidos com síntese de zeólitas sobre diferentes suportes, observa-se um excelente desempenho para as membranas avaliadas, despertando assim o interesse da pesquisa voltada para a síntese, caracterização e avaliação nos processos de separação óleo/água.

Neste sentido, destaca-se a importância em estudar a síntese das membranas zeolíticas buscando avaliar seus potenciais de separação. Portanto, neste estudo, as membranas zeolíticas Mordenita/ α -alumina foram preparadas utilizando métodos de sínteses diferentes sobre membranas cerâmicas de alumina (preparadas por fontes distintas) e avaliadas em função de seus potenciais no processo de remoção de óleo de emulsões óleo/água.

Esta linha de pesquisa vem sendo desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, em que algumas membranas zeolíticas já foram testadas no processo de separação do óleo das emulsões óleo/água, obtendo resultados satisfatórios, dando destaque a Scheibler et al., (2014); Silva et al., (2014); Silva et al., (2015) e Barbosa et al., (2015), que prepararam as membranas zeolíticas por diferentes métodos e com diferentes zeólitas suportadas e avaliaram no processo de separação do óleo das emulsões óleo/água, nos quais o processo de separação foi operado por filtração clássica do tipo “dead end filtration”, filtração frontal. Outro diferencial deste trabalho de tese foi o método de operação no processo de separação que em fluxo cruzado ou tangencial “cross flow filtration”.

Portanto, o processo de separação utilizando membranas para remoção do óleo em efluentes com misturas óleo/água, mostra-se promissor e pode ser aplicado em muitas indústrias convencionais, tais como a refinaria de petróleo, o tratamento da água produzida, pré e pós-tratamento dos óleos alimentares, e os campos emergentes incluindo a separação e a purificação do biodiesel, o que gera um enorme mercado para aplicação destes materiais (JING et al., 2013).

2. 2 MEMBRANAS

2.2.1 Definição e classificação das Membranas

Os processos de separação por membranas têm aumentado e ganham destaque a partir do avanço em suas aplicações e mostram-se como um mercado em crescimento em todo o mundo. As membranas são utilizadas no tratamento de águas residuais, separação de gás e de óleo, recuperação de catalisador, entre outras aplicações. Um dos parâmetros principais ao se escolher para trabalhar com uma determinada membrana é a sua aplicação. Portanto, vários fatores devem ser considerados, incluindo permeabilidade, estabilidade química, resistência mecânica, resistência à incrustação, capacidade de fundição, características de poros, fluxo, e assim por diante. Outros fatores, tais como fatores de separação, seletividade, sensibilidade e custo, também deve ser considerados (SALEH; GUPTA, 2016a).

Os mais variados processos de separação são conhecidos e empregados pela indústria, porém, a partir de 1970 processos denominados clássicos, como destilação, absorção, centrifugação, filtração, entre outros, começaram a competir com processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HARBERT et al., 2006).

Uma membrana, de maneira geral, é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HARBERT et al., 2006; ZHAO et al., 2011).

As membranas são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos (CHEN et al., 2011).

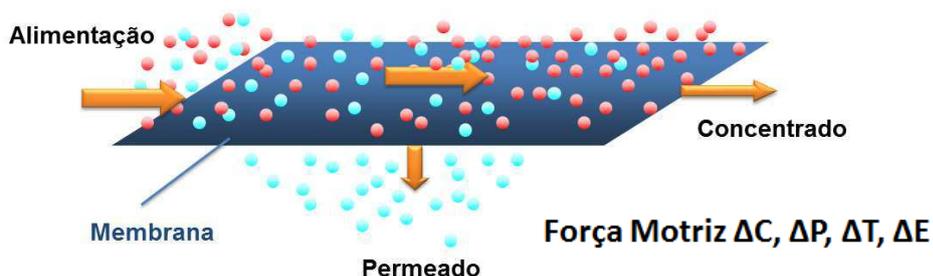
Os processos de separação por membranas apresentam vantagens como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico, facilidade de limpeza, capacidade de separar espécies químicas sem mudança de fase, utilizam processos simples, poucas peças e plantas compactas (BHAVE, 1991; BODDEKER, 1995; NAKAYE et al., 2015; RABIEE et al., 2015).

Os processos de separação que envolve membranas têm como objetivo a separação de componentes numa dada corrente. Essa separação é dada conforme o grau de afinidade de certos compostos com a membrana. Os componentes com

maior afinidade permearão, ou seja, passarão pela barreira composta pela membrana. A essa corrente dá-se o nome de permeado. A corrente que não permeia cuja composição possui menos afinidade com a membrana é chamado de retentado, não permeado ou concentrado. Tanto o permeado quanto o concentrado podem ser o produto de interesse de um determinado processo (BHAVE, 1991), este processo de separação por membranas pode ser visualizado na Figura 2.

A membrana é a chave no processo de separação por membranas e as propriedades de transporte: permeabilidade e eficiência de separação dependem, em larga escala, de suas características microestruturais: formato do poro, tamanho, tortuosidade, morfologia, natureza do material que compõe a membrana. Todos são parâmetros muito importantes que envolvem todo o processo, evidenciando a importância do conhecimento sobre as classificações das membranas (COT et al., 2000).

Figura 2 - Representação esquemática do processo de separação por membrana.



Fonte: adaptado de (ARMOA; JAFELICCI, 2011).

Devido a grande variedade de membranas disponíveis para as várias aplicações, algumas classificações mostram-se de grande importância no que diz respeito ao estudo das membranas. Como mostrado na Figura 3 as membranas podem classificar-se de acordo com a natureza e materiais, estrutura e morfologia, geometria e configuração, operação e processos de separação, mecanismo de separação e aplicações.

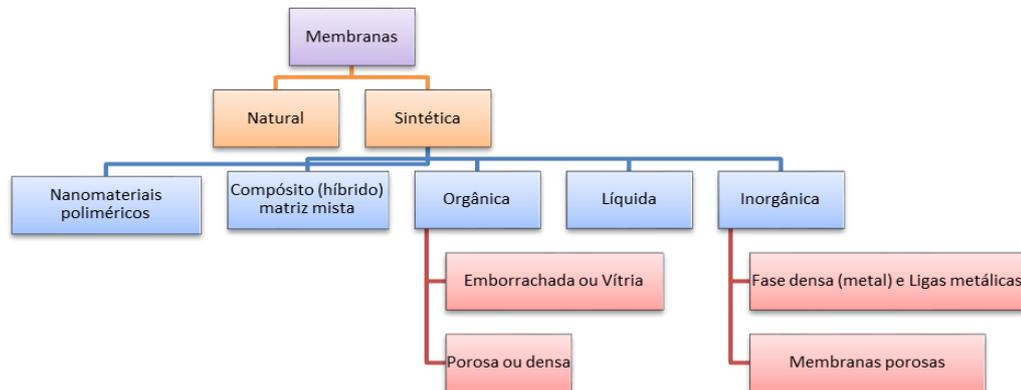
As membranas são amplamente disponíveis em materiais naturais ou sintéticos, conforme mostrado na Figura 4. As membranas sintéticas podem ser subdivididas em orgânicas (poliméricas) e inorgânicas (cerâmicas, metálicas). (FALCO et al., 2011; NATH, 2011).

Figura 3 - Esquema geral da classificação das membranas.



Fonte: adaptado de (SALEH; GUPTA, 2016a).

Figura 4 - Classificação geral das membranas de acordo com a natureza dos materiais.



Fonte: adaptado de (SALEH; GUPTA, 2016a).

As membranas atuam na separação de substâncias com diferentes propriedades, como tamanho e forma, e podem ser preparadas a partir de diversos materiais e métodos, de acordo com sua finalidade, podendo ser orgânicas ou inorgânicas ou ainda orgânicas/inorgânicas (BURGGRAAF; COT, 1996). As membranas sintéticas incluem uma ampla variedade de membranas que diferem na composição química e física e na forma como elas operam.

As membranas sintéticas podem ser subdivididas em orgânicas, líquidas, inorgânicas, compósitas ou híbridas, e membranas de nanomateriais-poliméricos. A aplicação de membranas poliméricas orgânicas é geralmente limitada à baixa temperatura e para a separação de misturas que são quimicamente inertes. Para alta temperatura e operação com misturas quimicamente ativas, membranas inorgânicas, preparadas a partir de materiais, tais como cerâmica, de alumínio, de

aço, de vidro, algumas reforçadas com fibra de carbono, são recomendados para esta utilização. A categoria membrana composta, também chamada híbrido ou membrana de matriz mista abrange ambas as membranas poliméricas e inorgânicas. A membrana que atua como barreira de separação é revestida sobre um suporte poroso e permite que apenas certas substâncias permeiem através dela. As membranas de nanomateriais-poliméricos são membranas que não só combinam as propriedades de ambos os nanomateriais polímeros e inorgânicos, mas também exibem novas propriedades como um resultado da interação entre os mesmos (XIA et al., 2003).

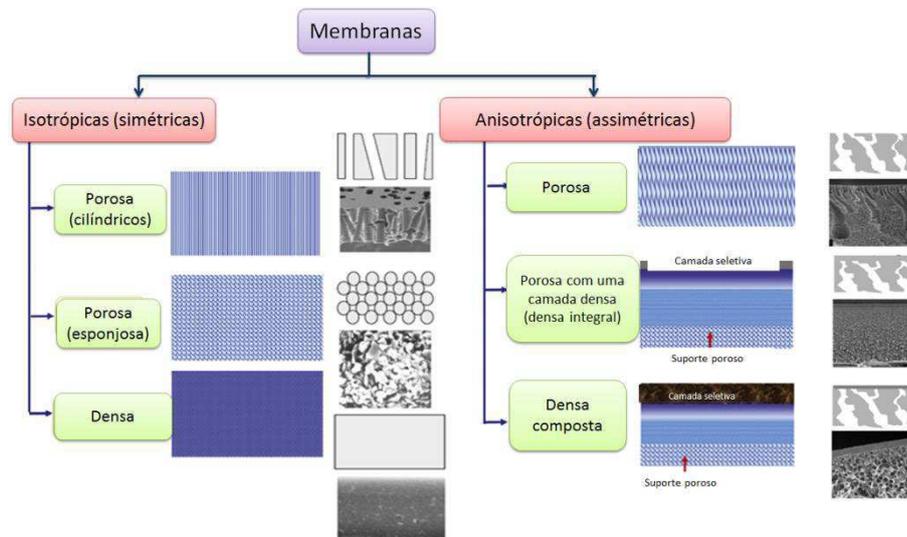
Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes morfologias, estas se classificam em duas categorias principais: *membranas densas*, que podem ser de metais, híbridas orgânicas/inorgânicas ou de óxidos mistos, como por exemplo, as membranas preparadas a partir de dióxido de zircônia, prata, níquel e paládio e suas ligas (SHU et al., 1994; OKAZAKI et al, 2011), são normalmente usadas para a separação de componentes gasosos, tais como a separação de hidrogênio e oxigênio, e o transporte ocorre através de partículas carregadas. No entanto, por causa da sua baixa permeabilidade, a sua aplicação industrial é limitada; e *membranas porosas*, como exemplo, as membranas de sílica, alumina, zeólita, cordierita, carbetto de silício, nitreto de silício, óxido de titânio, mulita e óxido de estanho (CHEN; YANG, 1994; LIN, 2001).

A estrutura e morfologia da membrana pode ser assimétrica ou simétrica. Tanto as membranas densas como porosas podem ser isotrópicas (simétricas), quando as suas propriedades são constantes ao longo da seção transversal ou anisotrópicas (assimétricas), quando a morfologia e, portanto suas propriedades variam ao longo da seção transversal. Sua morfologia e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação (BAKER, 2004).

Membranas isotrópicas possuem estrutura unicamente densa ou porosa com poros de diâmetros regulares ao longo da espessura da membrana. Já as membranas anisotrópicas apresentam um gradiente de porosidade ao longo de sua espessura, podendo ser totalmente porosa ou formada por dupla camada constituída por uma parte densa, responsável pela seletividade, e outra porosa que funciona como suporte, a qual são denominadas de assimétricas integrais. Quando a camada superior da membrana e o suporte poroso são feitos por materiais diferentes, a

membrana é denominada composta (HARBERT et al., 2006). A Figura 5 permite uma melhor visualização desta classificação em função da morfologia das membranas, apresentando as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais das membranas.

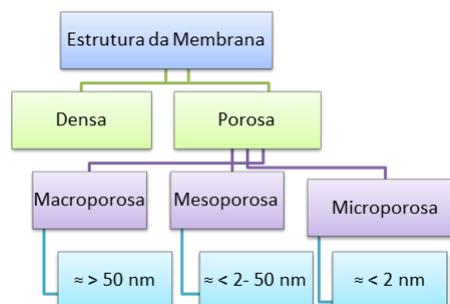
Figura 5 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.



Fonte: adaptado de (SALEH; GUPTA, 2016a); (BAKER, 2004).

Segundo a IUPAC as membranas podem classificar-se de acordo com o tamanho do poro em: macroporos $\varnothing > 50$ nm, mesoporos: $2 \text{ nm} < \varnothing < 50$ nm e microporos $\varnothing < 2$ nm, embora existam muitos autores que preferem usar o termo de nanoporos para diâmetros inferiores a 10 nm e, assim, diferenciar entre os poros de tamanhos micrométricos e nanométricos (COT et al., 2000), como pode ser verificado na Figura 6 que exhibe as classificações das membranas sintéticas de acordo com sua estrutura.

Figura 6 - Classificações das membranas sintéticas de acordo com sua estrutura.



Fonte: Cot et al., 2000.

As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana densa ou porosa (HABERT et al., 1997). As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana é denominada porosa quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana (HABERT et al., 1997).

O mecanismo de separação pode ser em função da afinidade ou por exclusão em relação ao tamanho. O transporte das diferentes espécies pela membrana pode ocorrer por mecanismos diferentes: convectivo ou difusivo. O uso de um dos mecanismos ou ambos depende da força motriz empregada e da morfologia da membrana (DELCOLLE, 2010). As forças motrizes mais comumente utilizadas para promover processos de separação por membranas são gradientes de pressão, de campo elétrico, ou ainda de potencial químico.

O transporte através da membrana ocorre quando uma força motriz é aplicada aos componentes na alimentação. A separação é alcançada porque a membrana possui a habilidade de transportar um componente da mistura alimentada preferencialmente aos demais, como resultado de uma ou mais forças motrizes (ΔC , ΔP , ΔT , ΔE). No processo de separação por membrana, esta é colocada entre a fase de alimentação e a fase do permeado como pode ser observada na Figura 2, a força motriz pode ser gradientes de pressão, concentração e potencial elétrico entre a alimentação e a fase permeado.

Outra maneira de classificar as membranas refere-se ao mecanismo de separação, que dependem das propriedades específicas dos componentes a serem removidos ou retidos pela membrana seletivamente (FALCO et al., 2011; MULDER 1996):

1. Peneiramento molecular - Neste mecanismo, a separação baseia-se em uma diferença de tamanho entre as moléculas presentes no fluido (na alimentação), pequenas moléculas passam através dos poros, enquanto moléculas maiores são bloqueadas. A seletividade é determinada pela relação entre tamanho molecular e tamanho de poro.
2. Solubilidade-difusividade dos materiais - Neste mecanismo, a separação é baseada na diferença de solubilidade e difusividade dos materiais na membrana. A seletividade depende de ambas as propriedades de adsorção e de difusão.

3. Eletroquímico - Neste mecanismo, a separação baseia-se na diferença entre as cargas iônicas das espécies a serem separadas.

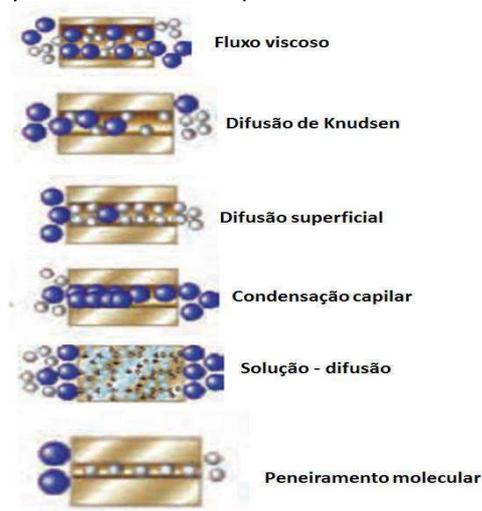
4. Interações de carga - neste mecanismo, a separação é baseada na interação entre as espécies.

De acordo com estes mecanismos as membranas porosas e densas podem apresentar os seguintes mecanismos de transporte:

Para as membranas porosas: *Fluxo viscoso* (ocorre quando o diâmetro médio dos poros é maior do que o percurso médio livre das moléculas do fluido. Neste caso, as colisões entre as diferentes moléculas são mais frequentes do que aquelas entre as moléculas e a parede porosa: como consequência nenhuma separação ocorre) (SARACCO; SPECCHIA, 1994); *Difusão de Knudsen* (ocorre quando o diâmetro médio dos poros é semelhante ao percurso médio livre das moléculas do fluido. Neste caso, as colisões das moléculas com a parede porosa são muito frequentes e o fluxo do componente permeia através da membrana) (KNOZINGER; RATNASAMY, 1978); *Difusão superficial* (acontece quando uma das moléculas que permeiam é adsorvida sobre a parede do poro, devido aos sítios ativos presentes na membrana. Este tipo de mecanismo pode reduzir as dimensões dos poros eficazes, não favorecendo a transferência de espécies moleculares diferentes) (KAPOOR et al., 1989). *Condensação capilar* (ocorre quando um dos componentes se condensa no interior dos poros devido às forças capilares, que são suficientemente fortes em baixa temperatura e na presença de pequenos poros. Se a dimensão dos poros é pequena e homogênea e os poros estão distribuídos uniformemente sobre a membrana, este mecanismo pode oferecer uma seletividade elevada) (FALCONER et al., 1995); *Difusão de múltiplas camadas* (é desenvolvida quando as interações molécula/superfície são fortes. Este mecanismo é semelhante a um regime de fluxo intermediário entre a difusão de superfície e condensação capilar); *Peneiramento molecular* (ocorre quando os diâmetros dos poros são muito pequenos, permitindo a permeação apenas de moléculas pequenas) (ULHORN et al., 1992). Estes mecanismos podem ser visualizados na Figura 7.

Para as membranas densas, o mecanismo de transporte é um mecanismo de difusão por solução, na qual as moléculas dissociadas na interface gás/membrana são adsorvidas ao nível atômico na superfície da membrana. Os átomos se difundem através da membrana e são recombinados para formar moléculas na interface gás/membrana, em seguida, eles desorvem (FALCO et al., 2011).

Figura 7 - Mecanismos de transporte em materiais porosos.



Fonte: (PABBY et al., 2009).

Os processos de separação por membranas podem ser classificados, de acordo com a força motriz, como mostrado na Tabela 1, apresentando também algumas das aplicações para estas tecnologias de separação por membranas.

Os Processos de Separação com Membranas que utilizam diferença de pressão através da membrana como força motriz tem sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF) e Osmose Inversa (OI) (HARBERT et al., 2006).

Uma das características dos processos de separação com membranas é que eles podem ser operados em fluxo cruzado ou tangencial (cross flow filtration), além da operação clássica do tipo “dead end filtration”, filtração frontal. Na filtração frontal a alimentação se dá perpendicularmente a posição do meio de separação (membrana) e, no decorrer do processo, observa-se uma variação do fluxo permeado. Na filtração tangencial, ou em fluxo cruzado, a solução que será tratada (corrente de alimentação) é alimentada de forma paralela à superfície da membrana, esta ação minimiza o acúmulo de componentes na superfície e no interior do meio filtrante (MULDER, 1991). Na operação de filtração em fluxo cruzado há produção de duas correntes de efluentes: *permeado*, é a corrente que passa pela membrana, e nele são encontradas poucas ou nenhuma partícula maior que o tamanho médio

de poros da membrana e o *concentrado*, por sua vez, é a corrente rica em partículas maiores, que são incapazes de permear a membrana (MULDER, 1991; SINGH, 2015).

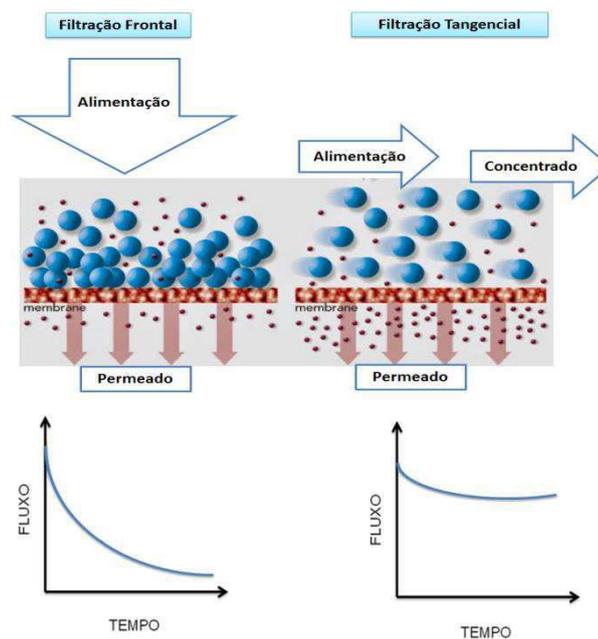
Tabela 1 - Resumo dos principais processos de separação por membrana.

Processo	Tipo de Membrana	Material permeia	Material retido	Força Motriz	Aplicações
Microfiltração	Microporosa 0,1 a 10 μm	Água, solutos dissolvidos.	Sólidos em suspensão, bactérias.	ΔP 5 -50 psi	Remoção de sólidos em suspensão; Bactérias na indústria farmacêutica; Indústrias de eletrônicos; Clarificação de vinhos e cervejas.
Ultrafiltração	Microporosa 1 – 100 nm	Água, sais dissolvidos.	Macromoléculas, colóides.	ΔP 20 – 100 psi	Remoção de material coloidal de águas residuais; Recuperação de pigmentos; Recuperação de óleos.
Nanofiltração	< 2 nm	Água, íons monovalentes, ácidos não dissociados.	Íons bivalentes, ácidos dissociados, moléculas de baixo peso molecular.	ΔP 75 – 400 psi	Purificação de enzimas; Bioreatores a membrana.
Osmose Reversa	Densa solução - difusão	Água	Sais dissolvidos	ΔP 100 – 1000 psi	Dessalinização de águas; Concentração de suco de frutas; Produção de água ultrapura para as indústrias eletrônicas e farmacêuticas.
Eletrodialise	Filmes eletricamente carregados	Água	Íons	ΔE 1 – 2 V	Dessalinização de águas; Purificação de águas
Diálise	Microporosa 10 – 100 nm	Sais dissolvidos, gases dissolvidos.	Sangue.	ΔC	Hemodiálise - Rim Artificial.
Separação de gás (Permeação de gases)	Densa, Solução – difusão	Gases permeáveis e vapores.	Gases e vapores impermeáveis.	ΔP 100 – 1000 psi	Recuperação de hidrogênio; Separação CO_2/CH_4 ; Fracionamento do Ar.
Pervaporação	Densa, solução - difusão	Micro-solutos e solventes permeáveis	Micro-solutos e solventes impermeáveis	Pressão de vapor 1 – 10 psi	Desidratação de alcoóis.

Fonte: (BAKER, 2000); (SINGH, 2015).

Para o processo de separação operando a partir da filtração frontal, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos, acumulando-se na superfície da membrana, como pode ser observado na Figura 8. Uma vez que a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo, este acúmulo pode se traduzir na formação de depósito ou de uma torta de filtração (HABERT et al., 2006; SARKAR; DE, 2011).

Figura 8 - Comportamento do fluxo na filtração convencional/ filtração frontal (*dead end filtration*) e a filtração em fluxo cruzado (*cross flow filtration*) ou filtração tangencial.



Fonte: adaptado de (JUDD, 2011).

Com o tempo de operação para estes processos de separação por membranas, os materiais vão se depositando sobre a superfície da membrana, podendo reduzir claramente a eficiência de um processo de separação, este processo de incrustação, geralmente está associada à deposição do soluto sobre a superfície da membrana durante a filtração, o que provoca uma diminuição significativa do fluxo e, por consequência, uma redução na produtividade do processo. A incrustação na superfície da membrana pode se apresentar de duas formas diferentes, *incrustação externa* (acumulação de uma camada (torta de filtração)) na superfície da membrana e *incrustação interna* (bloqueio dos poros) são os mecanismos incrustantes mais comuns, sendo o último dividido em três tipos: completo bloqueio dos poros (bloqueio de um poro por uma partícula com

aproximadamente o mesmo tamanho do poro), incompleto bloqueio dos poros (fouling intermediário) e bloqueio dos poros (estreitamento gradual dos poros por uma partícula que é muito menor do que o tamanho de poro) (PELAEZ *et al.*, 2010).

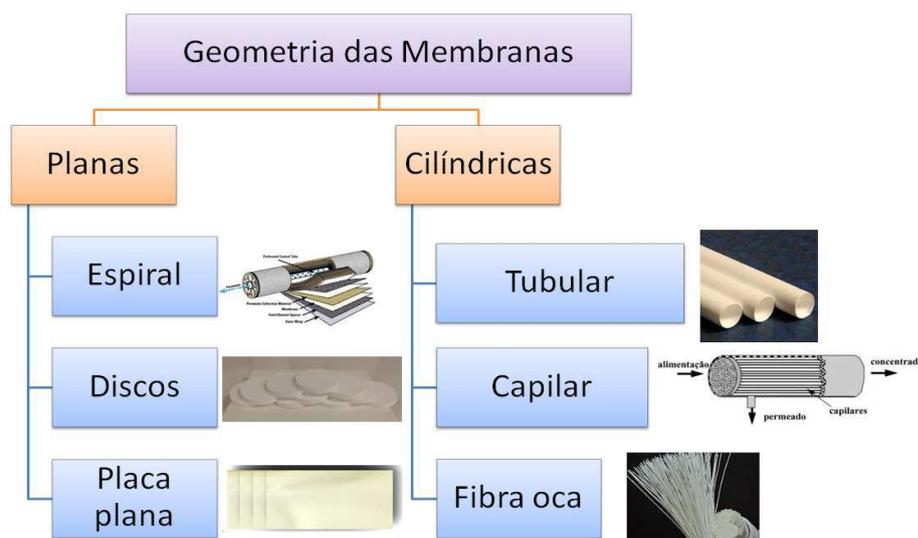
O fluxo tangencial na membrana é comumente usado para minimizar esses efeitos, mas os sistemas com fluxo frontal ainda são comuns em escala de laboratório; Além disso, a natureza da membrana também é um ponto importante neste aspecto devido à necessidade de utilizar produtos químicos e temperatura durante processos de limpeza e, por esse motivo, membranas de natureza inorgânicas parecem ser mais adequadas do que as poliméricas, deste ponto de vista (GUELL *et al.*, 1999).

A limpeza destas membranas pode ser realizada a partir de cinco categorias principais: química, física e mecânica, limpeza com gás, métodos não convencionais (retrolavagem com solução hipersalina, métodos eletroquímicos), remoção e controle do biofilme, ou ainda, utiliza-se o conjunto destas categorias para uma melhor eficiência no processo. A *Limpeza Física*: é mais econômica, porém sua eficiência é menor quando comparada à química, removendo apenas a sujeira temporária. É feita pela retrolavagem das membranas, com ou sem aeração e relaxação por agitação com ar. Em algumas situações é adicionado hipoclorito de sódio para aumentar sua eficiência, sendo chamada de Chemically Enhanced Backwash. Na *Limpeza Química*: são utilizadas soluções ácidas, de hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio para a remoção de sujeira que a limpeza física não consegue remover. Cada solução remove um tipo específico de depósito (inorgânico ou orgânico) (SALEH; GUPTA, 2016b).

Existe uma grande variedade de geometrias de membranas disponíveis, dependendo da técnica de formação escolhida no processo de fabricação. Podendo apresentar-se em dois tipos principais de configurações, planas e cilíndricas. A escolha de uma configuração da membrana depende muito da aplicação, tais como as condições de operação e alimentação necessárias (LEE *et al.*, 2015).

Assim, de acordo com a configuração, membranas, especialmente sintéticas, apresentam-se em várias geometrias, tais como placa plana, disco, enroladas em espiral; e as cilíndricas, na forma tubular, em módulos capilares ou de fibras ocas. Como é possível observar na Figura 9 com mais detalhes.

Figura 9 – Classificação das membranas de acordo com a configuração geométrica.



Nos últimos anos, as membranas vêm sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas para aplicação desta tecnologia de separação na indústria. Este avanço na tecnologia de membranas é impulsionado por avanços no desenvolvimento da membrana, a aceitação mais ampla da tecnologia sendo preferência frente a processos de separação convencionais, o aumento da consciência ambiental e, mais importante ainda, normas ambientais e legislações mais rigorosas.

Vários processos de membrana são atualmente aplicados na indústria química (incluindo petroquímica), indústrias farmacêuticas, de alimentos e bebidas. Um forte desenvolvimento e crescimento da tecnologia de membrana podem ser observados na purificação de águas residuais e a produção de água potável. Estes pontos citados anteriormente resumem as discussões em uma conferência sobre “Exploração do potencial da tecnologia de membrana para saneamento descentralizado sustentável”, realizada na Itália no Villa Serbelloni, Bellagio de 23 - 26 de Abril de 2003 (PABBY et al., 2009), ressaltando mais uma vez a importância destes materiais.

As propriedades de transporte (permeabilidade e eficiência de separação) dos sistemas de separação por membranas dependem, de todas estas características discutidas, desde a morfologia a configuração, além das combinações entre as mesmas. Para que as membranas tenham uma boa aceitação e aplicabilidade se faz necessário o conhecimento e domínio das suas características e fatores que irão

influenciar desde o processo de fabricação a aplicação das membranas em processos de separação.

2.2.2 Membranas Inorgânicas

As membranas sintéticas de acordo com a sua composição química podem apresentar-se de duas maneiras: as orgânicas e as inorgânicas. As membranas inorgânicas podem ser divididas em membranas densas de metal, membranas porosas e membranas compostas.

As membranas inorgânicas ganham destaque na pesquisa ao longo dos últimos anos (CARO; NOACK, 2007; CARO, 2009; WEIYING et al., 2010; ZHU et al., 2012; BUX et al., 2011; WANG, N. et al., 2012 e WANG et al., 2015), em função principalmente por apresentarem vantagens que as orgânicas não apresentam, diante destas considerações este trabalho enfatiza a síntese, caracterização e aplicação de membranas inorgânicas.

A ciência e tecnologia das membranas inorgânicas é um novo campo das tecnologias de separação que até recentemente era dominado pelas membranas poliméricas. Atualmente, o assunto está em rápido desenvolvimento e inovação, o volume de pesquisa e desenvolvimento de membranas inorgânicas tem crescido consideravelmente e uma grande diversidade de novas ideias, orientações de desenvolvimento e potenciais aplicações têm surgido (BURGGRAAF et al., 1998).

As membranas inorgânicas são preparadas há mais de 20 anos, mas só recentemente começam a disputar o mercado com as membranas orgânicas. Foi em 1989 a primeira Conferência Internacional sobre Membranas Inorgânicas (ICIM-1) organizada em Montpellier (França). Esta Conferência tornou-se posteriormente um evento bienal, demonstrando assim o rápido crescimento na área de membranas inorgânicas. O primeiro texto sobre a ciência e tecnologia de membranas inorgânicas foi o livro editado por R. R. Bhave intitulado "Membranas Inorgânicas" publicado em 1991 (BURGGRAAF et al., 1998).

As membranas inorgânicas assimétricas para microfiltração de líquidos foram comercializadas pela primeira vez no início dos anos 1980. Uma grande variedade de membranas inorgânicas existentes no mercado abrange não só toda a faixa de filtrações de líquidos, incluindo pervaporação, mas também uma gama de materiais diferentes como cerâmica, o vidro, e metais. Uma das últimas comercializações são

uma membrana de nanofiltração de titânia com poros pouco abaixo de 1 nm e uma membrana zeolítica do tipo Linde A (LTA) com poros de 0,4 nm (membranas NF comercializados pela empresa German company HITK e.v., sob o nome comercial Inopore) (PUHLFURSS, 2000).

Outros tipos de membranas inorgânicas e processos de separação (separação de gás, nanofiltração, reatores de membrana) também têm sido desenvolvidos em escala de laboratório. A exploração comercial de alguns destes desenvolvimentos é viável embora ainda alguns não tenham sido realizados (BURGGRAAF et al., 1998; BUEKENHOUDT et al., 2010).

Uma membrana inorgânica, geralmente, pode ser descrita como sendo uma membrana cerâmica porosa, assimétrica, formada por um suporte macroporoso com sucessivas camadas finas depositadas sobre ele, oferecendo boa resistência mecânica e pequena resistência à permeação de substâncias (BURGGRAAF, COT; 1996).

A estrutura e morfologia das membranas inorgânicas desempenham um papel fundamental na sua eficiência de separação, comumente operam a temperaturas superiores a 200°C e são úteis em processos químicos industriais devido à sua estabilidade térmica e resistência mecânica.

Em função de suas características as membranas inorgânicas apresentam vantagens que são relevantes para determinadas aplicações, a título de exemplo é possível verificar: uma definida distribuição de tamanho de poro; elevada estabilidade térmica; alta resistência a químicos são quimicamente estáveis; vida útil longa; tecnologia limpa; são estáveis em uma larga escala de pH; exibem resistência à erosão e podem mostrar atividades catalíticas ou eletroquímica; podem ser usados procedimentos rigorosos de limpeza; são menos suscetíveis ao ataque microbiano e degradação biológica e podem ser usados em ambientes mais severos que as membranas poliméricas. Por isso, são bastante utilizados em várias aplicações, biotecnologia, farmacêutica, indústrias petroquímicas, em controle ambiental, indústria eletrônica e de separação de gás. No entanto, existem algumas desvantagens que impedem as membranas inorgânicas ou pelo menos, limitam as suas aplicações industriais, que incluem: dificuldade no processo de fabricação para conseguir uma qualidade do produto final reprodutível; serem materiais intrinsecamente quebradiços; apresentam um custo de produção mais elevado (SALEH; GUPTA, 2016b).

Geralmente, os materiais inorgânicos que são utilizados para produção de membranas, especialmente se o emprego de membranas poliméricas é excluído em função de suas limitações, por exemplo, se a limpeza frequente é necessária, tal como no caso do tratamento de águas residuais.

As membranas inorgânicas podem classificar-se de forma geral de acordo com os materiais que as compõem, podendo ser: cerâmicas, de vidro, zeolíticas e metálicas.

Dentre as membranas inorgânicas, as membranas cerâmicas a serem utilizadas como suportes e as membranas zeolíticas são o foco de pesquisa deste trabalho. As membranas cerâmicas são as mais utilizadas no mercado comercial. As membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora devido a seus potenciais de aplicações em processos de separação.

2.2.2.1 Membranas Cerâmicas

O desenvolvimento de membranas cerâmicas é conduzido para atender o melhor possível os processos de filtração das diversas áreas industriais.

A palavra “cerâmica” que em grego “keramikos” significa “matéria-prima queimada” indica que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas por meio de um tratamento térmico a alta temperatura (CALLISTER, 2008), um material sólido inorgânico que seja submetido à alta temperatura na manufatura. Geralmente, um material cerâmico é um óxido metálico, de alumina, boreto, carbetto, nitreto, ou uma mistura que pode incluir ânions (PERKINS, 1984).

A membrana cerâmica pode ser descrita como uma barreira seletiva. Os dois indicadores de desempenho mais importantes de uma membrana cerâmica são os fatores de permeabilidade e de separação. São características importantes para uma membrana cerâmica porosa, a espessura, sua distribuição e o tamanho dos poros, além da porosidade (SILVA, 2009).

O número de pesquisa e o desenvolvimento sobre as membranas inorgânicas cresceram consideravelmente, como também a grande diversidade de aplicações (COT et al., 2000). As membranas cerâmicas são aquelas que impulsionaram o mercado das membranas inorgânicas nos últimos anos. Isto é principalmente devido a suas aplicações em ambientes quimicamente agressivos, altas temperaturas e

pressões e também o custo da produção, que embora superior às membranas poliméricas mostram-se econômicos para uso durante longos períodos de tempo (BHAVE, 1991; BURGGRAAF; COT, 1996).

As membranas cerâmicas são de grande interesse em processos de separação em virtude de suas características serem mais favoráveis em condições mais drásticas. A separação para estes materiais pode ocorrer em temperaturas superiores a 500°C e em valores de pH que podem variar de 1 a 14, sua limpeza pode ser realizada com substâncias químicas agressivas, solventes orgânicos ou vapor de água quente em refluxo (ZHU et al., 2012).

São crescentes as pesquisas voltadas para o desenvolvimento, caracterização e aplicação de membranas cerâmicas em processos de separação, a citar Mueller et al., (1997); Zhong et al., (2003); Weiyang et al., (2010), que desenvolveram pesquisas relacionadas a preparação e avaliação das membranas cerâmicas em processos de filtração.

Vários materiais cerâmicos têm sido utilizados na fabricação de membranas cerâmicas, dentre os quais se destacam a alumina, o óxido de silício, a zircônia e a titânia, estes são aplicados nos processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração (BURGGRAAF; COT, 1996).

As pesquisas acadêmicas não cessam em busca de materiais com características mais aperfeiçoadas, que se mostrem rentáveis energeticamente e propícias a aplicação industrial. O avanço tecnológico que vem sendo alcançado nos processos de produção de cerâmica possibilita a obtenção de membranas com formatos diversos para propiciar grandes áreas superficiais e, assim, adequá-las ao uso em pequenos espaços físicos, aumentando a permeabilidade do sistema. Isto tudo, com um controle rigoroso no tamanho e na distribuição dos poros, para permitir uma alta seletividade e tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltração, ultrafiltração e, mais recentemente, em nanofiltração (COT et al., 2000).

2.2.2.1.1 Alumina

O óxido de alumínio - Al_2O_3 , mas conhecido como alumina, é um dos materiais cerâmicos mais importantes na indústria, por apresentar características como alta resistência elétrica, estabilidade térmica e química. Essas características

proporcionam às aluminas aplicações em áreas diversificadas, as quais são utilizadas como coberturas protetoras antioxidativas, membranas, catalisadores ou suportes catalíticos (SALAHUDEEN et al., 2015).

Na área de ciências dos materiais cerâmicos, a alumina corresponde a um dos materiais mais empregados e estudados, são bastante utilizados em aplicações comerciais em função de sua abundância, tornando-os apropriados para aplicação em pesquisas de materiais.

Os óxidos de alumínio têm sido objeto de muitas investigações, devido à sua importância comercial e interesse científico neste material (BOUMAZA et al., 2010). É o material mais utilizado para a produção de membranas cerâmicas 91% do mercado mundial (CORBITT, 1997).

A alumina é obtida principalmente pela calcinação do hidróxido de alumínio contido em minerais como: Gibsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), Boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), Bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) e Diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$). Além dos hidróxidos de alumínio, as aluminas também podem ser obtidas a partir de alguns hidratados cristalinos de sais de alumínio, materiais que ganham destaque em pesquisas há vários anos (MOSELHY et al., 1994; WOJCIECHOWSKA et al., 1988).

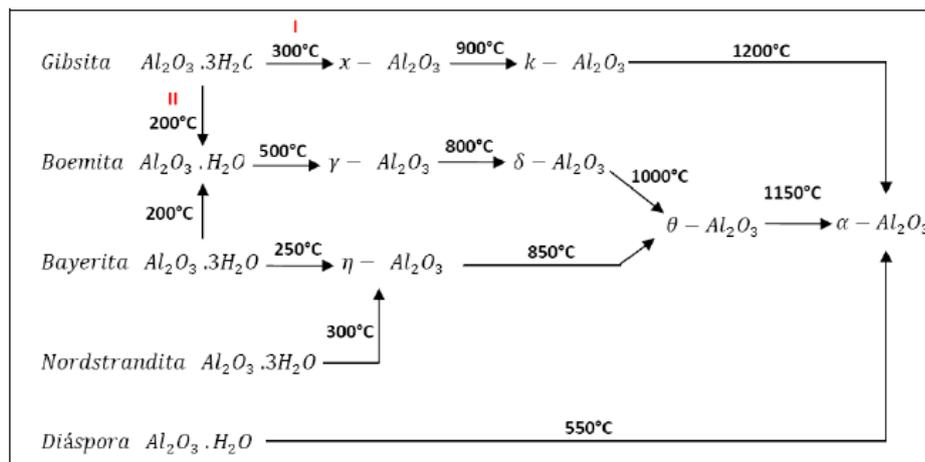
Dependendo da rota de processamento que é utilizada, o óxido de alumínio - Al_2O_3 - alumina, pode ser formado em diversas formas cristalográficas, podendo sofrer uma variedade de transformações, quando aquecida em altas temperaturas (SIMPSON et al., 1998).

A alumina pode ser sintetizada através de vários processos, Processo Bayer, Síntese Sol-gel, Síntese hidrotérmica, Decomposição de sais de alumínio, Calcinação de hidróxidos de alumínio e Oxidação de alumínio metálico (YAN et al., 2016).

A fase mais estável da alumina corresponde a α -alumina, outras fases metaestáveis são formadas durante as transformações. Estas fases são denominadas aluminas de transição e são estabilizadas pelas suas baixas energias superficiais. Durante as transformações de fase em função da temperatura, Figura 10, a estrutura passa por certo número de transições durante o processo de desidratação dos hidratos na fase de aquecimento. A sequência de transições dependerá de seu grau de hidratação. Como observado em trabalhos anteriores (BLONSKI; GAROFALINI, 1993; MACKENZIE et al., 2000; WANG et al., 2006) ocorre uma sequência de transformações de fase que podem acontecer em

atmosfera de ar seco ou durante a evaporação, quando hidratos de alumina são aquecidos sucessivamente a altas temperaturas. Na Figura 10, estão apresentadas as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais como precursores para a formação da alumina, em função da temperatura de calcinação (MACKENZIE et al., 2000).

Figura 10 - Transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.



Fonte: (MACKENZIE et al., 2000).

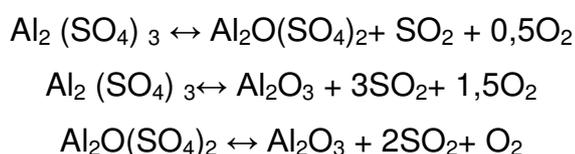
Um dos tipos de hidróxidos de alumínio mais importantes do ponto de vista comercial é a Gibbsite, obtida principalmente através da cristalização de soluções supersaturadas de aluminato de sódio ou da neutralização dessas soluções pela reação com CO_2 , por processo Bayer (WANG et al., 2006). A mesma tem uma típica estrutura de hidróxido metálico com ligações de hidrogênio. A Gibbsite é formada por unidades octaédricas de $Al(OH)_6$, que compartilham arestas com outras unidades por meio de formação de ligações Al-OH-Al (WANG et al., 2006), é um dos precursores utilizados para a síntese da alumina, conhecida como alumínio tri-hidróxido, pode ser submetida a calcinação para convertê-la em alumina (AMIRI et al., 2013). A Boemite também é utilizada como um precursor para preparar alumina de transição através da transformação térmica (ALEX et al., 2011), como verifica-se na Figura 11, a Boemite é a fase seguinte após a desidratação da Gibbsite.

O sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3$ é produzido na forma de cristais brancos, não são inflamáveis e são solúveis em água. É usado principalmente na cola de papel para melhorar a durabilidade e receptividade da tinta e no tratamento de água para clarificar a água. Outras aplicações para o sulfato de alumínio incluem isolamento

celulósico, catalisador, curtimento, preparação farmacêutica, modificação de concreto e fabricação de produtos químicos (GHASRI-KHOUZANI et al., 2009).

Quando sais de alumínio são utilizados como precursores, a sua decomposição térmica leva a formação de aluminas de transição e à α -alumina. O sulfato de alumínio se decompõe em óxido de alumínio através de estágios intermediários (SATO et al., 1978; PELOVSKI et al., 1992).

Pelovski et al., 1992, ao avaliar a decomposição térmica do sulfato de alumínio observou a partir das análises de infravermelho os produtos intermediários da decomposição do sulfato de alumínio e propôs o seguinte mecanismo de reação:



Estas reações são extremamente dependentes da temperatura e ocorrem paralelamente. A decomposição térmica do sulfato de alumínio é uma das formas de obtenção da alumina com alto grau de pureza. Deste modo, a reação química geral envolvida neste processo (GHASRI-KHOUZANI et al., 2009) é representada por:



Para que ocorra a conversão completa do sulfato de alumínio para Al_2O_3 e SO_3 , é necessário aquecer a temperaturas a partir de 1000°C (PELOVSKI et al., 1992). A alumina obtida é então convertida em alfa alumina por aquecimento a temperaturas superiores a 1000°C . Este processo de calcinação ou sinterização promove a transformação de aluminas de transição para a fase alfa da alumina (BAUDÍN, 2014).

A alfa alumina é a fase da alumina mais extensivamente estudada, suas principais propriedades são alta dureza, alta resistência à corrosão em praticamente todos os reagentes químicos, alta resistência à corrosão em ar e estabilidade mecânica (DORRE; HUBNER, 1984).

A cerâmica escolhida para o desenvolvimento desta pesquisa foi à alumina, na fase alfa, por apresentar várias propriedades físico-químicas de interesse tecnológico e possuir uma vasta escala de aplicações, em função de suas

propriedades mecânicas (dureza e alta resistência à fratura), químicas (resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos), elétrica (alta resistividade elétrica) e térmica (alta temperatura de fusão). Estas características permitem a aplicação da alumina para a finalidade da pesquisa.

Segundo os pesquisadores Kosinov et al., (2016), relatam em seu review, um dos destaques no processo de síntese das membranas zeolíticas é que ainda se faz necessário que “suportes” de cerâmica mais baratos sejam desenvolvidos, assim sendo a pesquisa mostra-se relevante também neste aspecto.

As membranas cerâmicas produzidas a partir da α -alumina apresentam aplicações que requerem desde resistência ao aquecimento como ao desgaste, são úteis nos diversos processos de filtração: microfiltração, ultrafiltração, sendo utilizadas para retenção de partículas e ou microorganismos, tratamento de efluentes, separação de emulsões, entre outras aplicações. São quimicamente inertes, sendo utilizadas em uma larga faixa de pH de 1 a 14, em consequência, sua limpeza química não causa problemas a estes materiais, como também não há limitações em relação a temperatura, características estas que atraem os pesquisadores mais fortemente a pesquisarem sobre membranas cerâmicas de α – alumina (EMANI et al., 2014).

Benito et al., (2005) prepararam membranas cerâmicas de α - Al_2O_3 ou cordeerita, com uma camada superior de γ - Al_2O_3 apresentando alta porosidade, foram preparadas pelo método sol-gel e um estudo detalhado foi realizado em função da importância desta camada no processo de filtração, e aplicadas no tratamento de efluentes oleosos. Um estudo estrutural a partir da adsorção-dessorção física de N_2 e microscopia eletrônica de varredura foram realizados para efeitos de caracterização. O efeito da concentração de sol e a temperatura de calcinação sobre a estrutura da membrana foi estudada para obter um tamanho de poro e porosidade adequada. Além disso, a quantidade necessária de PVA como ligante/plastificante para obter as membranas livres de defeitos foi investigada. Membranas de camada superior na configuração tubular com um diâmetro médio de poro de cerca de 4 nm e porosidades de 72% foram obtidas, verificando-se que concentrações maiores de PVA produzem camadas nas membranas de qualidade superior com altas porosidades. A permeabilidade foi útil para avaliar a qualidade da membrana suportada e para dar um resultado estimado do tamanho dos poros.

Lee et al., (2014) preparam três tipos de membranas de fibra oca de α -alumina com morfologias distintas para aplicação em tratamentos de águas residuais. Foram fabricadas através da combinação das técnicas de inversão de fase e sinterização. A membrana II, com uma camada muito fina de separação, exibiu o maior fluxo de permeação de água de 1874 L/(m².h) a 0,1 MPa. Efeitos da temperatura de sinterização sobre a distribuição de tamanho de poro, propriedades mecânicas e de permeação da água das três membranas, em particular a membrana II, foram sistematicamente investigadas. Observou-se em consideração a permeação de água, esta foi reduzida quando as temperaturas de sinterização foram mais elevadas e a resistência mecânica reduziu a temperaturas de sinterização mais baixas.

O principal foco de preocupação no desenvolvimento destas membranas cerâmicas de alfa alumina é otimizar os custos de produção, encontrando matérias-primas naturais a preços mais competitivos, além de processos de produção mais eficientes. O desenvolvimento de pesquisas em materiais cerâmicos à base de óxido de alumínio (alumina) tem se intensificado nas últimas décadas, principalmente motivado pelo baixo custo associado a esta matéria-prima e pelas suas interessantes características físicas e químicas. Grande parte destes estudos surge na tentativa de explorar ao máximo os potenciais da alumina.

Assim, tentativas estão sendo feitas para produzir estas membranas com qualidade, em relação a suas características químicas, físicas e livre de defeitos, usando matérias-primas alternativas e de custo mais baixo, tais como sais de alumínio, como também os hidróxidos de alumínio. Neste trabalho foram preparadas as membranas cerâmicas de α -alumina, a partir dos precursores Sulfato de Alumínio e Gibsita, que serão utilizadas como suporte cerâmico para a síntese de membranas zeolíticas, foco desta tese.

2.2.2.2 Membranas Zeolíticas

Desde o início da década de 80, o desenvolvimento das membranas zeolíticas tem atraído à atenção de muitos grupos de pesquisa e indústrias, em virtude das grandes potencialidades (JULBE, 2005).

No final da década de 1980, nasceu a ideia de desenvolver membranas zeolíticas e foram relatadas as primeiras tentativas de síntese. Os trabalhos

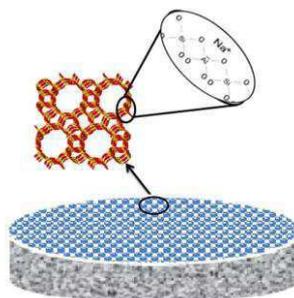
pioneiros foram desenvolvidos por R.M. Barrer (BARRER, 1990). Das 407 publicações de Barrer sobre membranas zeolíticas, desde a primeira até a última, se discutia sobre membranas (BARRER, 1934; BARRER et al., 1997).

As membranas zeolíticas são materiais inorgânicos e cristalinos, propícios à utilização em processos industriais e vem destacando-se também em estudos sobre o meio ambiente. Isto é devido às suas propriedades físicas e químicas de adsorção, difusão preferencial e peneiramento molecular, além de permitirem a separação de gás e a separação das misturas produzidas nos reatores catalíticos de membrana e microssistemas, entre outros. Destacando-se para esse tipo de material a tecnologia e a economia do processo, além do desenvolvimento sustentável (HERNÁNDEZ et al., 2012).

As membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde os cristais de zeólitas crescem em forma de filme contínuo sobre um suporte meso ou macroporoso, os suportes típicos utilizados para a preparação de membranas zeolíticas são membranas inorgânicas cerâmicas de alumina, de geometria plana ou tubular, como pode ser observado na Figura 11. Essas membranas constituem uma alternativa em termos de separação de misturas de espécies que apresentam diferenças de tamanho ou de propriedades de adsorção (OKAMOTO et al., 2001).

Dentre as membranas inorgânicas microporosas, membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora não só para processos de separação e reatores de membrana, mas também para campos mais incipientes (CORONAS; SANTAMARÍA, 2004). As membranas zeolíticas mostram-se propícias devido à sua alta estabilidade térmica, química e mecânica além da alta capacidade de adsorção química (SHINA *et al.*, 2005).

Figura 11 - Representação esquemática de uma membrana zeolítica.



Fonte: a autora.

Recentemente, muito interesse tem sido dado às membranas zeolíticas, porque as estruturas únicas e propriedades físico-quimicamente das zeólitas tornam as membranas zeolíticas atraentes para uma ampla variedade de aplicações práticas, incluindo separações de gases e de vapores, reatores de membrana, sensores quimicamente seletivos e dispositivos optoeletrônicos (MATSUDA, 2012).

Devido à sua estrutura microporosa regular, e às suas propriedades características (relacionados com a adsorção, troca-iônica e atividade catalítica) o uso das membranas zeolíticas tem sido defendida para processos de separação e reatores de membranas. Uma membrana zeolítica ideal combina as vantagens gerais das membranas inorgânicas cerâmicas (estabilidade térmica e resistência química) com uma perfeita seletividade de forma. Devido às suas características de “peneiras moleculares”, as membranas zeolíticas podem, principalmente, discriminar os componentes gasosos e líquidos dependentes de seus tamanhos moleculares, sendo útil em diversos sistemas de separação (CARO et al., 2000).

As membranas zeolíticas apresentam determinadas características em função das zeólitas, que podem ser destacadas, tais como, a superfície interna das zeólitas, o tamanho real do poro e a afinidade entre moléculas. A afinidade entre moléculas dependem do tipo de cátion, e são verificáveis pela troca iônica, a natureza hidrofílica/hidrofóbica das zeólitas pode ser ajustada modificando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Membranas hidrofílicas têm mostrado melhores características anti-incrustantes em comparação com as membranas hidrofóbicas (FAIBISH; COHEN, 2001; MAXIMOUS et al., 2009). O cátion que equilibra a carga negativa associado com os íons de alumínio da estrutura produz um campo eletrostático nas zeólitas, assim, os poros da zeólita rica em alumínio são ocupados por moléculas de água, enquanto uma diminuição no índice de alumínio conduzirá a natureza hidrofóbica. As propriedades específicas das zeólitas unidas com as propriedades da separação por membranas abrem uma grande área onde se podem desenvolver ainda mais pesquisas neste campo, possibilitando as mais variadas modificações para se obter membranas com uma qualidade cada vez mais elevada (COT et al., 2000).

Nos últimos anos (CARO; NOACK, 2007; CARO, 2009; BUX et al., 2011; WANG, N. et al., 2012; WANG et al., 2014 e WANG et al., 2015) tem sido realizadas intensas pesquisas com membranas zeolíticas, devido às suas aplicações potenciais, como membrana para separação, reator catalítico de membrana, eletrodos, sensores químicos.

Os trabalhos pioneiros sobre membranas zeolíticas SUZUKI *et al.*, 1990; VILASECA *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2004a; CORONAS; SANTAMARÍA, 2004; LI *et al.*, 2008; ARRUEBO *et al.*, 2008; ganham destaque nos processos de preparação e algumas aplicações, todas estas preparações envolvem o crescimento de um filme (camada) zeolítico sobre um disco poroso ou tubular que servem como suporte mecânico. Na maioria dos casos, o suporte é de alfa alumina, gama alumina e aço inoxidável também são utilizados. A cristalização da camada zeolítica sobre o suporte é realizada por uma variedade de procedimentos, inclusive cristalização hidrotérmica *in situ*, transporte em fase vapor e pelo método de crescimento secundário sobre o suporte com a mistura reacional da zeólita.

A aplicação das membranas zeolíticas tem como objetivo uma separação molecular em uma única etapa. O design e a otimização dos processos de separação beneficiam a compreensão e modelagem da permeação das membranas zeolíticas. Isto exige por sua vez as informações sobre as propriedades de adsorção da membrana zeolítica, e também do suporte (HAMMOND *et al.*, 2008).

O processo de separação nas membranas zeolíticas pode ter um desempenho significativamente melhor quando comparadas às membranas poliméricas (KRISHNA; BATEN, 2010).

As membranas zeolíticas apresentam elevado potencial em processos de separação de gás ou separações líquidas, e em virtude deste potencial em 2000, a primeira unidade de separação em escala industrial, que se baseia na membrana zeolítica NaA para pervaporação (desidratação de misturas orgânico/água), foi desenvolvido pela Mitsui Engenharia e Shipbuilding Co. Ltd (MORIGAMI *et al.*, 2001).

As propriedades de transporte, ou seja, de permeação e eficiência de separação dos sistemas com membranas zeolíticas dependem, das características microestruturais da membrana. Estas características, tais como a forma e morfologia, o tamanho dos poros (distribuição), interconectividade/tortuosidade, bem como a estrutura da membrana e combinações com o suporte são de extrema importância na determinação da qualidade da membrana zeolítica (BURGGRAAF *et al.*, 1998).

O comportamento durante o processo de separação depende do crescimento da camada zeolítica, assim como de sua espessura, e dos defeitos inter cristalinos que surjam durante a formação da membrana zeolítica, estes defeitos tem um

impacto negativo na seletividade durante o seu processo de separação, daí a importância no domínio dos parâmetros que influenciam diretamente na síntese das membranas zeolíticas (PINA et al., 2011).

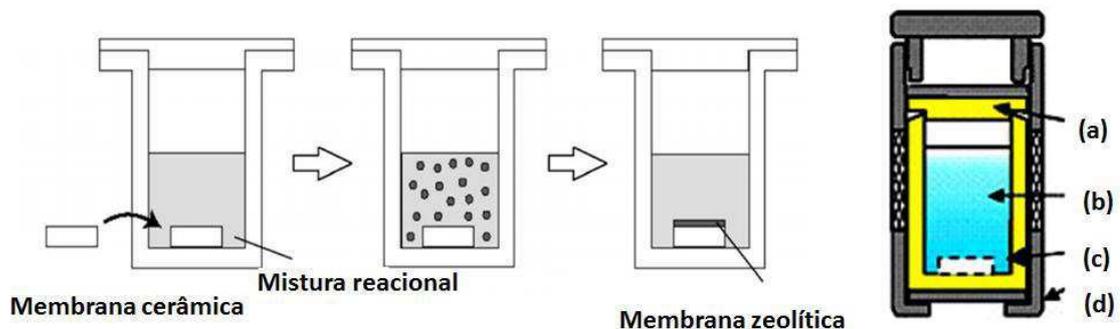
2.2.2.2.1 Métodos de preparação das membranas zeolíticas

Os principais métodos utilizados para a preparação das membranas zeolíticas são: a *cristalização "in situ"*, *síntese hidrotérmica* de uma ou várias camadas zeolíticas; a cobertura do suporte com semente "*crescimento secundário*", seguido da síntese hidrotérmica, e um terceiro método é o "*Dry or wet gel conversion method*" - método de conversão de gel (mistura reacional) seco ou úmido. As membranas zeolíticas são preparadas sobre um suporte cerâmico (membrana cerâmica) que confere a resistência mecânica necessária à membrana além de permitir o desenvolvimento de estruturas em formatos diferentes e maiores. (NOACK et al., 2005; JULBE, 2005)

✓ Síntese hidrotérmica – cristalização *in situ*

As primeiras pesquisas relacionadas com o desenvolvimento de membranas zeolíticas suportadas está relacionada à cristalização direta *in situ* de zeólitas sobre um suporte sob condições hidrotérmicas, a partir do contato direto deste suporte com a solução precursora da zeólita (mistura reacional). Na Figura 12 está mostrada o esquema do processo de síntese hidrotérmica ou cristalização *in situ*.

Figura 12 - Esquema experimental da síntese da membrana zeolítica por cristalização *in situ* ou síntese hidrotérmica, (a) cadinho de teflon, (b) mistura reacional da zeólita, (c) membrana cerâmica e (d) autoclave de aço inoxidável.



Fonte: adaptado de (MATSUDA, 2012).

O método foi inicialmente patenteado em 1987 por H. Suzuki. A membrana zeolítica segue as mesmas condições da síntese da zeólita, é sintetizada sob pressão autógena, pela nucleação e crescimento dos cristais de zeólita na superfície do suporte (membrana cerâmica). Uma camada relativamente fina de zeólita cristaliza na superfície e/ou nos poros do suporte poroso (RAMSAY; KALLUS, 2000; JULBE, 2005; MATSUDA, 2012).

✓ *Crescimento secundário*

O método de crescimento secundário envolve o crescimento de uma camada de cristais zeolíticos sobre um suporte poroso (membrana cerâmica), contendo sementes da zeólita sintetizada depositadas previamente, sob condições hidrotérmicas. Para a síntese a partir do método de crescimento secundário, o suporte semeado é tratado hidrotermicamente em uma mistura reacional de síntese da zeólita (com ou sem o direcionador estrutural) para que possa crescer os cristais de semente, resultando em um filme fino de zeólita. É possível, no método de crescimento secundário sintetizar membranas orientadas por cristais de nucleação bem alinhados sobre o suporte. Este método possui vantagens potenciais em termos de reprodutibilidade, em comparação com o método de cristalização in situ. No entanto, este método muitas vezes produz membranas com uma maior espessura da camada zeolítica, a menos que sejam formadas camadas precursoras finas, esta metodologia melhora a cinética de cristalização da zeólita sobre a membrana, e elas são, geralmente, altamente permeáveis e seletivas (JULBE, 2005; MATSUDA, 2012).

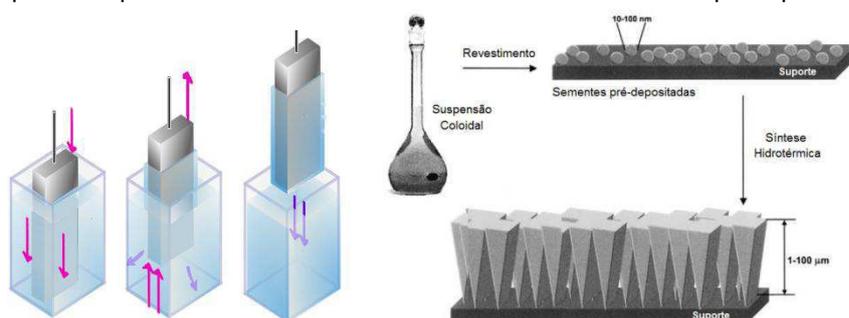
Os métodos de crescimento secundário que se destacam na literatura são: *Rubbing*, *Dip-coating*, *Spin-coating*.

O método de crescimento secundário *Rubbing* consiste num procedimento simples que se fundamenta numa deposição manual, por fricção dos cristais da zeólita sobre a superfície do suporte (membrana cerâmica). Este método dificilmente produz uma camada de sementes contínua e regular. É mais adequado para a preparação de membranas com a camada seletiva na superfície exterior do suporte e, conseqüentemente, não são muito adequadas para aplicações práticas (HASEGAWA et al., 2002).

O método de crescimento secundário por *Dip-coating* consiste num revestimento por imersão do suporte (membrana cerâmica) numa solução

(suspensão) da zeólita, controlando a velocidade de imersão. É um dos procedimentos de sementeira mais utilizados. Neste procedimento, a força de capilaridade auxilia a deposição das sementes dos cristais zeolíticos. No entanto, é necessário repeti-lo mais vezes para que uma camada uniforme de zeólita seja formada (HUANG et al., 2004). Na Figura 13 está ilustrado o método de crescimento secundário por dip-coating.

Figura 13 - Esquema experimental do método de crescimento secundário por dip-coating.



Fonte: Adaptado de (AUERBACH et al., 2003).

O método de crescimento secundário por *Spin-coating* é uma técnica de sementeira que utiliza a força centrífuga gerada pela rotação do suporte, no qual se distribui uniformemente a solução de revestimento sobre a sua superfície. É uma técnica simples, prática, de custo mais baixo por apresentar economia de material, rápida e um método altamente reproduzível para produzir filmes homogêneos sobre um suporte plano ou curvo, podendo controlar de forma mais eficaz a espessura do revestimento variando a concentração da solução e a taxa rotação (WANG; ZHOU, 2010).

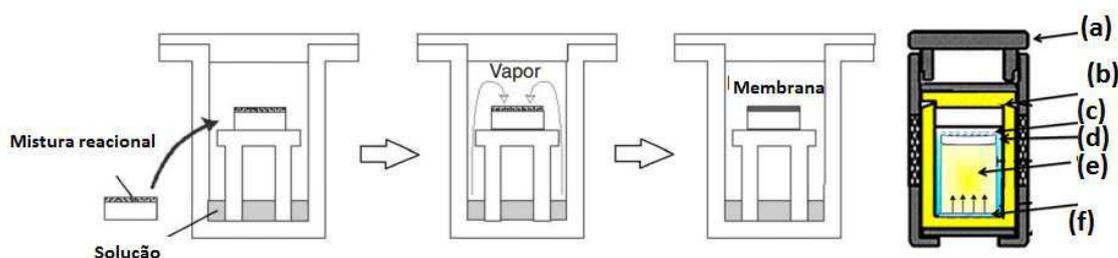
✓ *Dry or wet gel conversion method*” - método de conversão de gel (mistura reacional) seco ou úmido

Este método é conhecido como conversão de gel (mistura reacional) seco ou úmido. Foi descrito pela primeira vez por Xu et al. em 1990, para a síntese da membrana MFI. Esta metodologia consiste na deposição da mistura reacional de um aluminossilicato amorfo, ou seja, a mistura reacional contendo os constituintes da zeólita sobre o suporte e a sua subsequente cristalização sob vapores de aminas (trietilamina, etilenodiamina – direcionadores estruturais) e água, sob condições hidrotérmicas. Quando o agente direcionador de estrutura não está incluído na mistura reacional, a cristalização ocorre por "transporte em fase vapor" (VPT) (XU et

al., 1990; MATSUFUJI et al., 2000). O método é chamado de "cristalização assistida por vapor" quando o gel seco já contém o agente direcionador. A Figura 14 mostra esquematicamente o método de conversão de gel (mistura reacional) seco ou úmido.

Apresenta como vantagens, a capacidade de controle da camada zeolítica, o mínimo desperdício, como também o consumo reduzido de reagentes químicos, o que é desejável para a produção em uma escala maior das membranas zeolíticas. No entanto, a contração volumétrica durante a transformação da mistura reacional para o zeólita pode conduzir a defeitos na camada zeolítica (JULBE, 2005; MATSUDA, 2012).

Figura 14 - Esquema experimental do método de conversão de gel (mistura reacional) seco ou úmido, (a) autoclave de aço inoxidável, (b) cadinho de teflon, (c) mistura reacional da zeólita, (d) membrana cerâmica, (e) cadinho de teflon vazado e (f) solução ou apenas água.



Fonte: adaptado de (MATSUDA, 2012).

Para promover uma boa aderência da camada zeolítica na membrana, os suportes (membranas cerâmicas) são submetidos a tratamentos de limpeza diferentes tais como: lavagem com água, acetona, ácidos, bases e ainda misturas oxidantes, para remover partículas soltas, sais adsorvidos, hidrocarbonetos ou outros compostos orgânicos, que por ventura estejam contaminando a membrana (YAMPOLSKII et al., 2006).

As membranas zeolíticas devem apresentar camadas zeolíticas finas (filmes finos sobre o suporte), compactas sem a presença de defeitos, oferecendo simultaneamente alto fluxo e seletividade, que são necessários em aplicações industriais (ZHOU, R. *et al.*, 2012).

Após a síntese, a membrana zeolítica é submetida à caracterização principalmente difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e as medições de permeabilidade, a fim de avaliar as propriedades, dependendo dos resultados obtidos, a síntese é repetida até que o resultado desejado seja atingido.

Um dos problemas na síntese de membranas zeolíticas corresponde à contaminação de fases zeolíticas indesejáveis sendo um dos motivos que podem causar defeitos nas membranas. Conseguir uma membrana zeolítica com uma camada superior fina e livre de defeitos composta de uma fase zeolítica pura é um desafio, como também, o controle da espessura da membrana e sua reprodutibilidade. Em função disto, são diversas as técnicas que vêm sendo avaliadas com a finalidade de eliminar os defeitos neste tipo de membranas. Sínteses hidrotérmicas sucessivas é um dos meios para eliminar os defeitos nas membranas zeolíticas, assim como, a semeadura antes da síntese hidrotérmica (WANG et al., 2013), por estes motivos vale a pena ressaltar a importância de avaliar métodos de síntese diferentes para a preparação das membranas zeolíticas, de forma a garantir uma melhor qualidade.

Uma das desvantagens associadas às membranas zeolíticas refere-se principalmente ao custo elevado do suporte, como também, ao complicado mecanismo de formação das membranas, em função da síntese de uma membrana zeolítica com filme contínuo e livres de defeitos, isto pode limitar a sua utilização em processos de separação restringindo provavelmente a situações em que necessitem apenas das propriedades únicas das zeólitas, estabilidade térmica e química, separação seletiva de forma, o que tem limitado também sua aplicação a nível industrial, e é em busca da resolução destes problemas que as pesquisas vêm evoluindo no decorrer dos anos (PINA et al., 2011).

Progressos significativos na preparação e caracterização de membranas zeolíticas tem estimulado a pesquisa em vários tipos de separações a nível molecular, incluindo misturas em fase gasosa e líquida (LI et al., 2004; DUKE et al., 2009).

As membranas zeolíticas também são candidatas promissoras para filtração de soluções aquosas, em que seus pequenos poros permitem uma propriedade funcional para difundir a água e rejeitar orgânicos e/ou íons (LI et al., 2004). Nestas aplicações, a sua resistência química é um fator primordial o que torna as membranas zeolíticas excelentes candidatas para estes processos, por apresentarem-se como processos mais simples e com uma maior durabilidade (ZHU et al., 2017).

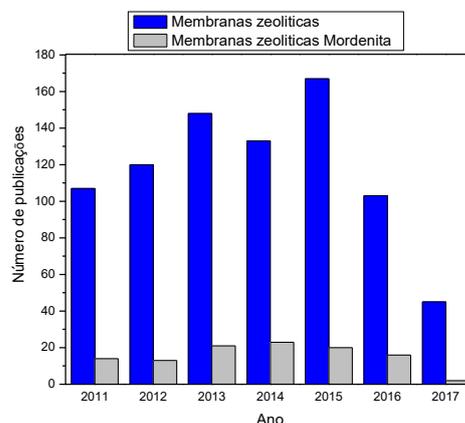
Nas últimas décadas, as membranas zeolíticas sintetizadas com tipos diferentes de estruturas zeolíticas vem em crescente avanço e evidência na

comunidade científica, a citar: LTA, MOR, FER, MEL, CHA, SAPO-34, DDR e MFI, formadas sobre suportes porosos inorgânicos sendo aplicadas em separações moleculares de gás e misturas líquidas (CARO; NOACK, 2008).

As membranas zeolíticas fazem parte de uma área de pesquisa ativa por mais de duas décadas, em função de seu grande potencial para aplicações em separações moleculares e nos reatores com membranas. De acordo com pesquisa na base de dados do *Science Direct* utilizando como palavras-chaves “Zeolite Membranes” e “Zeolite Membranes Mordenite” no período de 2011 a 2017 é possível fazer uma estimativa no número de publicações ao longo deste período.

Nesta pesquisa bibliográfica consultada até a data atual verifica-se um número crescente nas publicações, uma média de 130 artigos publicados na área de membranas zeolíticas, referente ao foco principal desta tese. A apresentação desse crescente interesse da pesquisa na área de membranas zeolíticas pode ser observada através da Figura 15, o que evidencia a relevância da pesquisa mostrando-se uma área extremamente promissora.

Figura 15 - Desenvolvimento de artigos na literatura relacionados a membranas zeolíticas e membranas zeolíticas mordenita no período de 2011 - 2017.



Fonte: a autora.

2.2.2.2 Membrana Zeolítica do tipo mordenita

Zeólita Mordenita

A Mordenita é uma das mais importantes zeólitas e apresenta uma alta estabilidade térmica, uma acidez única, uma grande porosidade, uma excelente

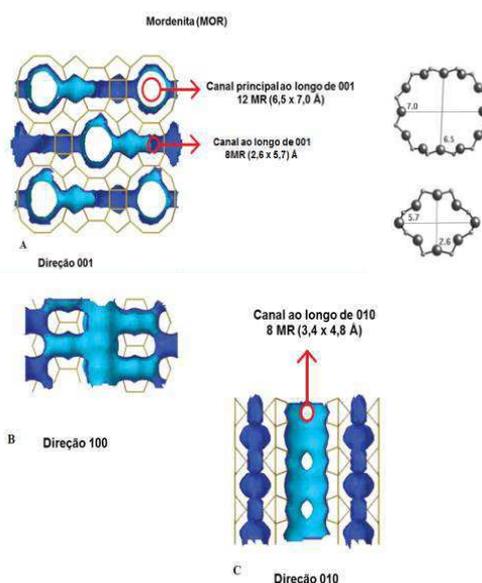
capacidade de adsorção e são amplamente utilizadas nos mais variados setores na indústria.

A zeólita mordenita é um sólido cristalino de estrutura tridimensional formada pelos átomos de silício, alumínio, oxigênio e moléculas de água, apresentando uma composição ideal $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}24\text{H}_2\text{O}$, de geometria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Cmcm*, possui razão Si/Al maior ou igual a 5, valor que reflete em sua resistência a tratamentos térmicos e químicos (SANO et al., 2001).

O sistema de microporos da mordenita, representado por sua estrutura (Figura 16) apresenta elevada área específica, e possui canais principais elípticos paralelos à direção [001], formados por anéis de 12 membros ($6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$) e de 8 membros ($2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$) conectados por canais secundários de 8 membros ($3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$) na direção [010]. A célula unitária da mordenita sódica tem dimensões a: 18,121 \AA , b: 20,517 \AA , e c: 7,544 \AA (OUMI et al., 2007; LU et al., 2007).

Dessa forma, a zeólita mordenita proporciona a difusão de moléculas maiores apenas unidimensionalmente, o que representa uma desvantagem em termos catalíticos uma vez que ela pode ser mais facilmente desativada. Para moléculas pequenas, como N_2 e O_2 a difusão ocorre bidimensionalmente ao longo de sua estrutura (NIWA et al., 2010).

Figura 16 – Estrutura da zeólita mordenita ao longo dos três eixos.



Fonte: IZA, 2016.

A mordenita é uma das zeólitas mais estáveis química e termicamente, sendo também a que apresenta sítios ácidos mais fortes. Devido a estas propriedades, ela possui importância industrial sendo usada em processos de adsorção seletiva de

misturas líquidas ou gasosas e catálise, onde estejam envolvidos meios básicos ou ácidos, altas temperaturas e em reações que necessitem de sítios ácidos fortes (LU et al., 2006).

O interesse em zeólitas tem crescido significativamente nas últimas décadas, as condições ideais para uma síntese livre de direcionador são delineadas para produzir um produto economicamente viável mantendo as propriedades esperadas e características das zeólitas.

Para a busca de informações técnicas sobre a faixa de composição, as condições de síntese, entre outros parâmetros para a preparação da zeólita mordenita, e como embasamento teórico para a pesquisa, foi realizada uma busca textual no *Science Direct* com as seguintes palavras chaves: mordenita ou MOR, no período de 2000 a 2017, o que remete a mais de 4500 resultados entre capítulos de livros, artigos e reviews, dos quais, 2500 contêm as palavras “síntese” e “mordenita ou MOR”. Dentre os resultados encontrados estão as mais diversas discussões e aplicações da zeólita mordenita, como exemplo, variações diversas nos parâmetros de síntese, síntese de nanocristais, preparação de compósitos, modificação da zeólita por dessilicação, aplicações em sua forma ácida, preparação e caracterização de catalisadores e diversas reações catalíticas.

No ano de 2017 foram publicados, segundo a pesquisa no *Science Direct*, 10 artigos contendo as palavras, “síntese de mordenita” ou apenas “mordenita”. Até agora, várias estratégias tem sido desenvolvidas para sintetizar a zeólita tipo MOR, variação dos diversos parâmetros de síntese, produzindo morfologias diferentes, tamanhos de cristais diferentes. A grande maioria das sínteses desenvolvidas da mordenita utiliza-se um direcionador orgânico, embora a zeólita a partir de um direcionador orgânico apresente características excelentes, estes podem causar problemas tais como envenenamento na produção, altos custos, poluição durante a decomposição térmica, contaminação de águas residuais durante a lavagem e quando ocorre a deposição de coque com decomposição incompleta., o que faz com que o custo da síntese se torne mais elevado, além da poluição ambiental durante a etapa de calcinação. Para superar estes problemas faz-se necessário o estudo e avaliação da mordenita sintetizada na ausência de direcionadores orgânicos.

Os parâmetros do IZA (International Zeolite Association) para a síntese da MOR sem o uso de orgânicos partem de uma mistura reacional com composição molar: $6 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30 \text{ SiO}_2 : 780 \text{ H}_2\text{O}$ com resultados obtidos para síntese de 24

h a 170°C. A referência indica que para este tempo de síntese utilizou-se 5% de sementes, ressalta que o uso de silicato de sódio como fonte de sílica, ao invés de sílica pura em pó como sugerido, retarda a reação. A fonte de alumínio utilizada neste processo de síntese é o aluminato de sódio.

Os parâmetros de síntese são fatores cruciais na formação de zeólitas que não utilizam agentes direcionadores de estrutura, de maneira a formar uma zeólita pura e sem contaminações, como por exemplo, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, podendo levar a formação de outro tipo de zeólita, sendo esta considerada como contaminação.

É necessário tornar a síntese comercialmente viável, ou seja, a fase cristalina alvo, obtida em um tempo aceitável. Se comparada à síntese de estruturas de baixa sílica, em geral a síntese de estruturas de alta sílica requer condições mais drásticas de processo, tais como: maior temperatura, tempos longos, e o uso de elementos orgânicos como direcionador de estrutura, por exemplo. A síntese destas estruturas sem o uso de orgânicos pode levar um tempo maior (KIM et al., 2004b).

Zhang et al., (2011) sintetizaram a zeólita mordenita com diferentes morfologias através de uma síntese hidrotérmica na ausência de direcionador orgânico, os materiais foram caracterizados por DRX, MEV, FRX-ED e Adsorção física de N_2 . Foram avaliados alguns parâmetros na síntese como, por exemplo: aplicação de cristais de sementes, diferentes fontes de silício, tempo de cristalização e cristalinidade, além das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Foi observado que a mordenita foi formada com diferentes morfologias, houve a formação de nanocristais a partir das variações da composição química, estas amostras exibiram uma excelente estabilidade térmica.

Wang, Q. et al., (2012) sintetizaram a zeólita mordenita pura e com a incorporação de íons cobalto, na ausência de direcionador orgânico. Sob variadas composições químicas, temperatura de cristalização de 170°C, tempo de síntese variando de 3 – 7 dias, possibilitando a observação da cristalinidade das amostras sintetizadas. As amostras devidamente caracterizadas evidenciaram a efetiva incorporação do Co na estrutura da zeólita, a sua cristalinidade aumentou com o tempo de cristalização. O direcionamento da estrutura na síntese coube aos íons Na^+ , na ausência do direcionador orgânico. A partir deste tipo de síntese é possível observar um menor consumo de energia, reduzindo os custos e resíduos que seriam provenientes da etapa de calcinação.

Iyoki et al., (2014) descrevem em seu review o progresso recente no desenvolvimento de métodos que não exigem a utilização de direcionadores orgânicos na síntese de materiais zeolíticos, observando também a síntese de zeólitas sob uso de cristais de nucleação (aplicação de sementes). Neste review, também foi relatado à formação de membranas zeolíticas assistida por sementes, como também uma visão geral dos desenvolvimentos recentes na síntese de zeólitas sem direcionador orgânico, evidenciando a importância na pesquisa e desenvolvimento de estruturas zeolíticas sem o uso de direcionadores orgânicos.

Zhang et al., (2015a) prepararam um monólito de mordenita micro-macroporoso com uma elevada estabilidade mecânica, foram preparados por síntese hidrotérmica, na ausência de direcionador orgânico. O material obtido apresentou-se altamente cristalizado com área superficial de 388 m²/g. O tamanho das partículas foram controlados variando algumas condições de síntese elementares, assim como a pureza da zeólita foi observado no intervalo de temperatura de 160 -180°C, fora desta faixa pode provocar a formação de fase amorfa ou impurezas. Assim como a variação da razão SiO₂/Al₂O₃ maior que 30 observa-se a formação da analcima, como impureza, apresentando também impacto na morfologia. A rota de síntese mostra-se como sendo sustentável e ambientalmente correta, pois nenhum tratamento é necessário após a etapa de cristalização hidrotérmica, o que diminui drasticamente o consumo de energia e inibe a produção de resíduos. A zeólita preparada foi avaliada na reação de Friedel Crafts, mostrando uma atividade superior a vários outros análogos zeolíticos.

De acordo com os resultados discutidos acima é possível verificar a necessidade de sintetizar a zeólita mordenita na ausência de direcionador orgânico, assegurando uma boa cristalização da zeólita, além da diminuição de uma etapa no processo de formação da zeólita que seria a etapa de calcinação, diminuindo o consumo de energia. Para a preparação das membranas zeolíticas a eliminação desta etapa no processo ajuda a garantir a integridade das membranas zeolíticas sintetizadas.

A membrana zeolítica do tipo mordenita mostra-se interessante para aplicações industriais em função de suas características como diâmetro de poro (0,7nm), sua estrutura de poros são próximas aos tamanhos de muitas moléculas orgânicas industriais importantes, conseqüentemente suas membranas podem ser utilizadas para separação de compostos orgânicos com diâmetros cinéticos

aproximado de seus poros, apresentam uma facilidade de preparação e reprodução em se tratando de sua síntese, é um tipo de zeólita que pode ser preparada na ausência de direcionador orgânico diminuindo os custos da síntese, uma boa estabilidade térmica e química relativamente alta devido à relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, uma hidrofiliabilidade característica desta zeólita, além da eliminação da etapa de calcinação da membrana, o que é importante porque ajuda a preservar a integridade da membrana zeolítica.

A primeira membrana zeolítica do tipo mordenita foi preparada por SUZUKI *et al.*, 1990, pelo método de síntese hidrotérmica direta. É interessante ressaltar que as membranas livres de direcionadores não necessitam de calcinação a temperaturas elevadas para remoção deste direcionador orgânico, o que ajuda a preservar a integridade das membranas e a presença de grupos OH na superfície, que contribuem fortemente para as suas características de adsorção.

Pesquisas sobre membranas zeolíticas suportadas com mordenita vêm sendo preparadas por diferentes métodos: a síntese hidrotérmica convencional por TAVOLARO *et al.*, 2000; BERNAL *et al.*, 2000; MATSUKATA *et al.*, 2008; ASGHARI *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2008; TAVOLARO *et al.*, 2009; KAZEMIMOGHADAM *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2012; AVILA *et al.*, 2014 e ZANG *et al.*, 2015; o método de transporte em fase vapor preparado por NISHIYAMA *et al.*, 1996, NISHIYAMA *et al.*, 1997 e o método de síntese hidrotérmica semeada LIN *et al.*, 2000; MATSUKATA, 2001; SAWAMURA *et al.*, 2008; SATO *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2012; ZANG *et al.*, 2015.

De acordo com a literatura consultada as membranas zeolíticas do tipo mordenita, já sintetizadas a partir de métodos distintos exibem aplicações e avaliações em diferentes sistemas de separação e reatores, de acordo com o levantamento de dados realizado nos últimos cinco anos um resumo pode ser relatado: Tavolaro, A; Tavolaro, P., (2009), sintetizaram a membrana zeolítica mordenita pelo método de síntese hidrotérmica, sobre um suporte de α -alumina tubular, impregnada com Ródio e Rutênio a partir de uma troca iônica. Estas membranas foram avaliadas na reação de oxidação parcial do metano, a taxa de conversão de metano em ambos os reatores de membrana Rutênio e Ródio foi mais elevada do que a obtida em um CMR tradicional. Chen *et al.*, (2010), prepararam uma membrana tubular compósita polímero/mordenita para ser avaliada na pervaporação do ácido acético, apresentando altos valores de separação. Sato *et*

al., (2011), sintetizaram a membrana zeolítica mordenita/ α -alumina tubular pelo método de crescimento secundário (dip-coating), aplicada na desidratação do ácido acético em condições de altas temperaturas e pressões. Chen et al., (2012) sintetizaram a membrana zeolítica mordenita sobre um suporte tubular de α -alumina (comercial) a partir dos métodos de síntese hidrotérmica e por dip-coating, aplicada na pervaporação de misturas (H_2O /ácido acético). Avila et al., (2014), produziram membranas zeólitas de mordenita para serem utilizadas em um reator para desidrogenação de eteno. Obtendo rendimentos mais elevados em temperaturas de 500 °C. Zhang et al., (2015b), sintetizaram membranas zeólitas de mordenita nanométricas por dois métodos distintos na presença de direcionador estrutural, para serem avaliadas na separação de água/solventes orgânicos (etanol, acetona, iso-propanol, ácido acético) nas faixas de temperaturas de 60 – 100°C. Li et al., (2016), membranas zeolíticas do tipo mordenita com alto desempenho foram preparadas com sucesso em um tempo curto de síntese (165°C/4h) a partir de uma solução diluída contendo flúor sem direcionador orgânico sob aquecimento assistido por microondas, seu desempenho de separação foi avaliado a partir da desidratação de ácido acético por pervaporação, estas membranas/mordenita exibiram elevados fluxos e excelentes seletividades.

No entanto, nenhuma pesquisa foi encontrada relatando a potencialidade de membranas zeolíticas mordenita na aplicação de separação de emulsões óleo/água. E, portanto se faz necessário investigar estes tipos de membranas zeolíticas. Daí a importância das pesquisas em desenvolver membranas zeolíticas baseadas em zeólitas como é o caso da zeólita mordenita.

O presente trabalho se insere numa linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, no qual, tanto na preparação de membranas seletivas quanto a sua aplicação à separação e purificação de misturas líquidas e gasosas (CO_2/N_2) têm sido investigadas. Entre os trabalhos pioneiros e os mais recentes, podem ser citados: SANTOS, et al., 2000; SANTOS, et al., 2001; SANTOS, et al., 2003; CRISPIM, et al., 2008, BARBOSA, 2009; QUEIROZ, 2010; ARAÚJO, 2010; ARAÚJO, 2014; BARBOSA, 2013; BARBOSA *et al.*, 2013; SCHEIBLER *et al.*, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2014; BARBOSA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2014; SILVA *et al.*,

2014; MARINHO *et al.*, 2014; BARBOSA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2015; SCHEIBLER, 2015; BARBOSA, 2015.

Santos *et al.*, (2001) foi o trabalho pioneiro desenvolvido no LABNOV, no qual consistiu na preparação e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5, este trabalho foi apresentado no III Congresso Ibero-Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas, Aveiro, Portugal.

Santos *et al.*, (2003) avaliou em sua pesquisa a síntese de filmes de zeólitas ZSM-5 e Y sobre membranas cerâmicas, utilizando como suporte membrana de alumina anódica da whatman, com 0,02 micrômetros de poro e 25 milímetros de diâmetro. Após o estudo foi possível verificar que a partir da análise por difração de raios-X (DRX), foi possível identificar as fases das zeólitas puras, da membrana pura e da membrana zeolítica, a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se a morfologia dos cristais e uma camada irregular das zeólitas sobre as membranas.

Crispim *et al.*, (2008) estudaram a síntese e caracterização de Membranas Zeolíticas (NaZSM-5/ α -alumina). Foram sintetizados materiais sólidos do tipo: zeólita Na-ZSM-5, membranas cerâmicas (alumina) e membranas zeolíticas (Na-ZSM5/membrana cerâmica). Na preparação da membrana zeolítica foi utilizada a técnica de cristalização direta "in situ" (síntese hidrotérmica). O suporte utilizado apresentava a forma de discos. De acordo com a difração de raios-X, para o método de síntese da membrana zeolítica Na-ZSM-5, não foi possível identificar a formação do filme zeolítico de Na-ZSM-5.

Barbosa, (2009) desenvolveu em sua pesquisa materiais do tipo: zeólita MCM-22, suporte cerâmico e membranas zeolíticas (MCM-22/ α -alumina). As membranas zeolíticas (MCM-22/ α -alumina) foram preparadas através de três métodos: síntese hidrotérmica, crescimento secundário (Rubbing) e mistura mecânica e caracterizadas por difração de raios - X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentando êxito na síntese de suas membranas. A zeólita MCM-22 foi sintetizada pelo método de síntese hidrotérmica, variando o tempo de cristalização de 8 a 10 dias. Foi utilizada uma alumina comercial para a preparação do suporte cerâmico, que se realizou através da técnica de conformação e posteriormente submetido à sinterização a temperatura de 1400°C/1h e caracterizado por DRX, MEV e Porosimetria de mercúrio. Este trabalho foi o primeiro trabalho acadêmico defendido no Programa de Pós Graduação de Engenharia

Química/UFCG, abrindo a linha de pesquisa para outros trabalhos, sendo o mesmo inédito no Brasil.

Araújo, (2014) realizou sua pesquisa com o objetivo de ampliar o conhecimento científico dos fenômenos envolvidos no processo de formação das membranas zeolíticas Y/ α -alumina usando o método de crescimento secundário – Rubbing e avaliando a influencia dos parâmetros de síntese (composição, fonte de sílica e temperatura de agitação, tempo de tratamento hidrotérmico e metodologia de síntese) na preparação das membranas zeolíticas. Obteve como resultados que o tempo de síntese hidrotérmica mostrou-se sensível a fonte de sílica empregada como também que a cristalinidade da zeolita Y aumentou com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Contribuindo também de forma direta na pesquisa sobre membranas zeolíticas.

Barbosa et al., (2015), sintetizaram a membrana zeolítica MCM-22/ α -alumina, as membranas foram obtidas com êxito e mostraram excelentes resultados no processo de separação de emulsões óleo/água.

Todos os trabalhos desenvolvidos exibiram sua contribuição científica ampliando o conhecimento sobre os fenômenos envolvidos no processo de formação das membranas zeolíticas, esta área de pesquisa ainda é muito incipiente no Brasil, o que torna o tema ainda mais relevante.

A Tabela 2 apresenta um quadro resumo com os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, no qual se observa os avanços obtidos e a contribuição para a comunidade acadêmica, durante estes últimos 15 anos de pesquisa sobre a síntese, caracterização e mais recentemente a aplicação das membranas zeolíticas em processos de separação.

Tabela 2 - Quadro resumo dos trabalhos acadêmicos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais.

Autor	Trabalho
SANTOS, M. S. F.; LIRA, H. L.; RODRIGUES, M. G. F.	Preparação e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5. III Congresso Ibero-Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas, Aveiro, Portugal, 2001.
CRISPIM, A. C. LABORDE, H. M., RODRIGUES, M. G. F.	Síntese de membrana zeolítica (NaZSM-5/alumina) visando sua aplicação na catálise. V Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2008.
BARBOSA, A. S., Dissertação, 2009	Síntese de membranas zeolíticas (MCM-22/membrana cerâmica), em escala de laboratório, utilizando o método de síntese hidrotérmica.
QUEIROZ, M. B., Dissertação, 2010	Síntese de zeólita ZSM-5 e membranas zeolíticas (ZSM-5/ α -alumina) através do método hidrotérmico.
BARBOSA, A. S., Tese, 2013	Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/ α -alumina), em escala de laboratório, utilizando rubbing, dip-coating e transporte a vapor.
SANTOS, E. R. F., Dissertação, 2014	Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à remoção emulsão óleo/água.
ARAÚJO, A. P., Tese, 2014	Avaliação da influência dos parâmetros de síntese na preparação de membranas zeolíticas γ / α -alumina.
BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Desalination and Water Treatment, v.1, p. 1-8, 2015.	Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation.
SCHEIBLER, J. R., SANTOS, E. R. F., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Desalination and Water Treatment, v.1, p. 1-7, 2014.	Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process.
BARBOSA, A. S., 2015	Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/ γ -alumina) utilizando diferentes métodos visando sua aplicação no processo de separação emulsão óleo/água. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2015.
SCHEIBLER, J. R.; 2015	Síntese de membranas zeolíticas (ZSM-5/ β -alumina, ZSM-5/ α -alumina) por pore-plugging para permeação de N ₂ . Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2015.

Fonte: a autora.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), da Universidade Federal de Campina Grande, do Centro de Ciências e Tecnologia, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UFCG/CCT/UAEQ).

3.1 MATERIAIS

Os materiais que foram utilizados neste trabalho estão listados a seguir.

3.1.1 Zeólita Mordenita

- Agente mineralizante: Hidróxido de sódio NaOH - Merck
- Fonte de alumínio: Aluminato de Sódio NaAlO₂ – Reagen
- Fonte de silício: Sílica Aerosil 380 (SiO₂ – Degusa)
- Água deionizada
- Autoclaves de aço inoxidável e cadinhos de teflon
- Estufa

3.1.2 Suportes cerâmicos α -alumina

- Sulfato de alumínio hidratado P. A (Al₂(SO₄)₃.16H₂O – Dinâmica)
- PABA – Ácido para amino benzóico (dispersante)
- Ácido Oléico (C₁₈H₃₄O₂ - lubrificante)
- Álcool etílico absoluto (C₂H₆O solvente - Vetec, P. A)
- Gibsita (fornecida pela empresa Almatiss)
- Caulim (3(Al₂O₃).2(SiO₂)) #325 – Soleminas)
- Silicato de sódio (Na₂O₃Si – Dinâmica - ligante)
- Álcool polivinílico – PVA ((C₂H₄O)_n – Neon - ligante)
- Estufa
- Mufla
- Molde para conformação do suporte
- Prensa mecânica
- Agitador mecânico
- Moinho de bolas

3.1.3 Membranas zeolíticas Mordenita/ α -alumina

- Zeólita mordenita sintetizada no laboratório
- Mistura reacional da zeólita mordenita

- Agitador mecânico
- Agitador magnético
- Acetona (C₃H₆O - Dinâmica)
- Suportes cerâmicos α -alumina/sulfato e α -alumina/gibbsite
- Autoclaves de aço inoxidável e cadinhos de teflon
- Estufa

3.1.4 Avaliação dos suportes cerâmicos e das membranas zeolíticas em testes de permeação de água e no sistema de separação emulsão óleo/água

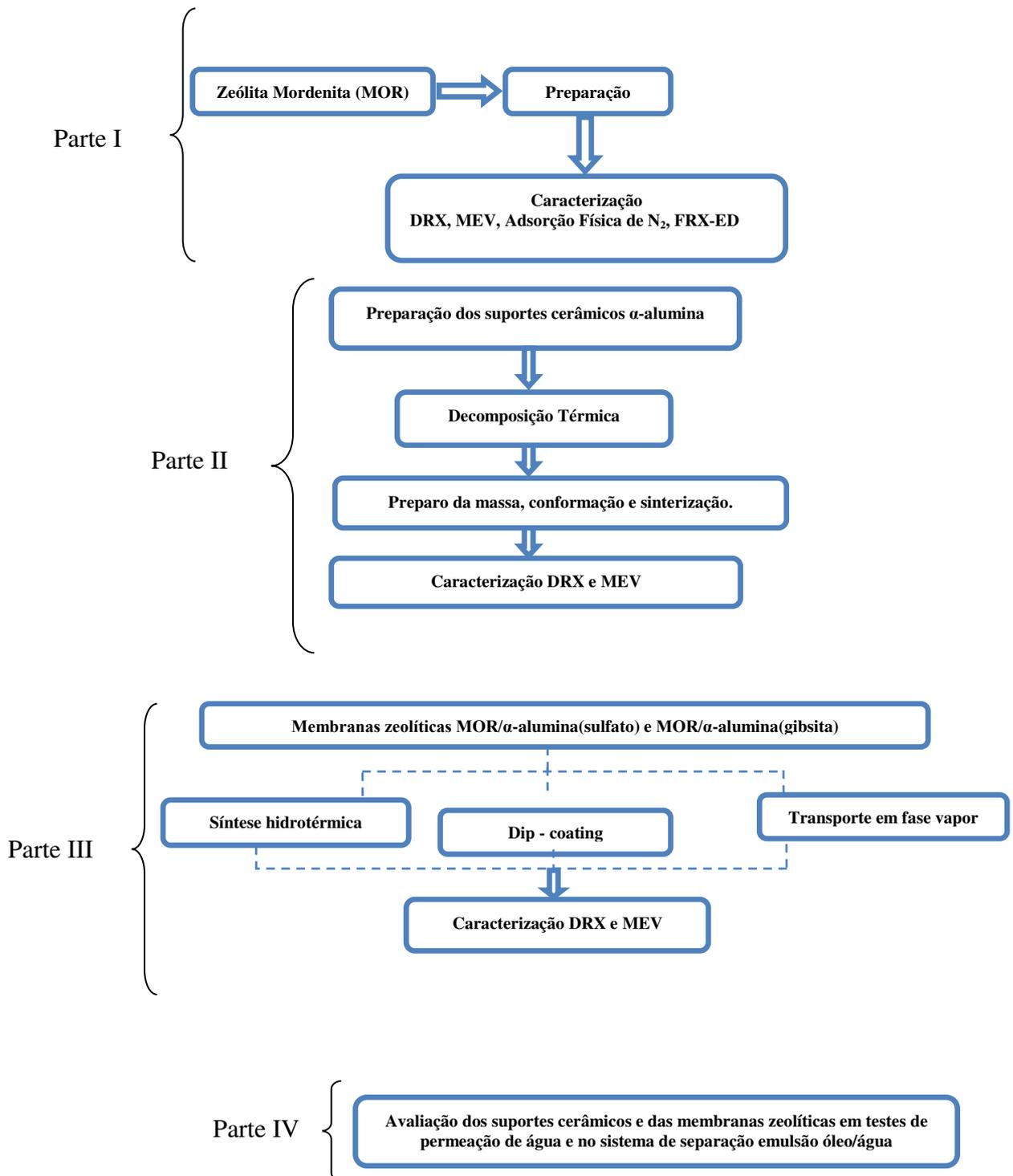
- Água destilada
- Óleo lubrificante automotivo Lubrax
- Bomba peristáltica - Cole Parmer
- Módulo de separação por membrana em regime tangencial
- Agitador de alta velocidade
- Sistema de permeação/separação

3.2 METODOLOGIA

Este trabalho foi dividido em quatro partes, na qual a primeira parte foi direcionada para a preparação, avaliação da cristalinidade e caracterização da zeólita mordenita sintetizada. Na segunda parte ocorreu o processo de obtenção e caracterização dos suportes cerâmicos α -alumina, a partir de duas fontes: sulfato de alumínio e gibbsite, a terceira parte corresponde à preparação e caracterização das membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina e a quarta e última parte foi realizada a avaliação dos suportes cerâmicos e das membranas zeolíticas em testes de permeação de água e no sistema de separação emulsão óleo/água.

As etapas das atividades desenvolvidas neste trabalho encontram-se na Figura 17, dispostas em diagrama.

Figura 17 - Diagrama representativo das etapas das atividades desenvolvidas neste trabalho.



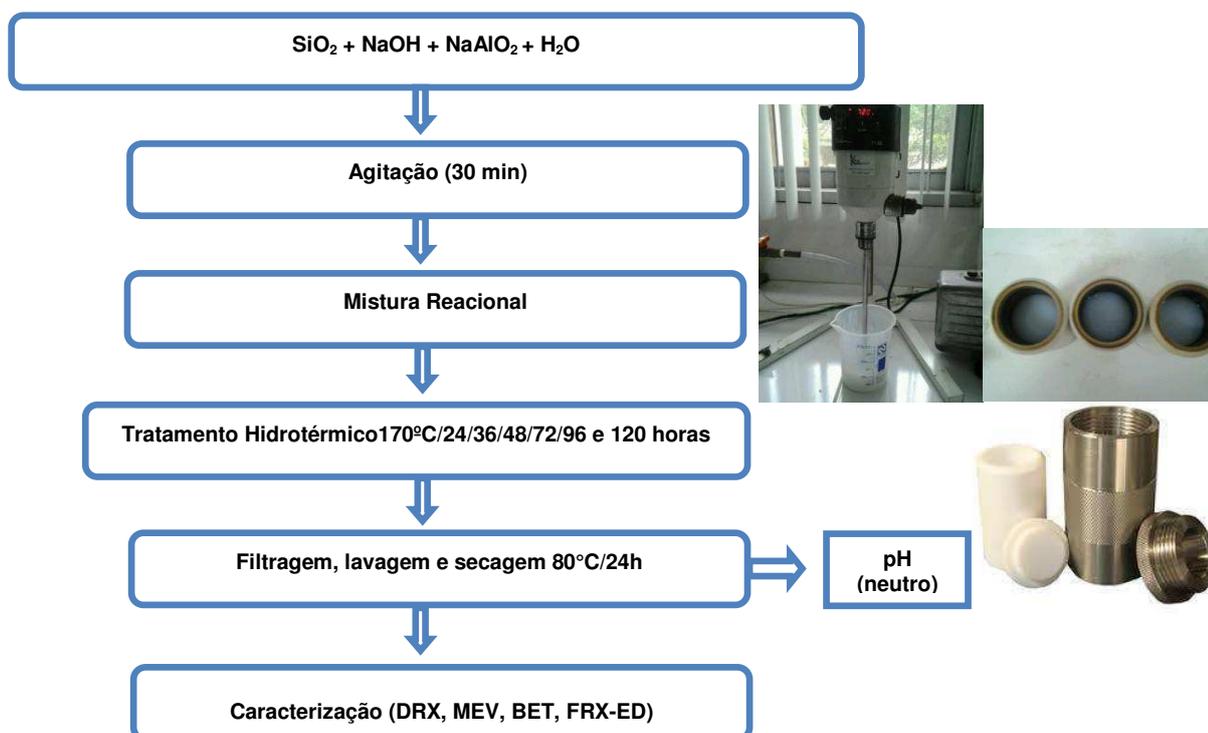
Fonte: a autora.

3.2.1 Preparação dos Materiais

3.2.1.1 Parte I: Síntese da zeólita Mordenita

A Síntese da Zeólita Mordenita foi preparada hidrotermicamente baseada na metodologia descrita por Kim e Ahn (1991). A composição da mistura reacional utilizada foi de: $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$. Numa síntese típica, o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada, em seguida acrescentado o aluminato de sódio dissolvido em água à solução inicial, à temperatura ambiente. A esta mistura foi adicionado à sílica Aerosil 380. A mistura reacional foi levada a agitação mecânica (900 rpm) por 30 minutos, em seguida, esta mistura reacional foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável e levada à estufa, onde permaneceu por 24, 36, 48, 72, 96 e 120 horas a uma temperatura de 170°C sob um tratamento hidrotérmico, a fim de avaliar o processo de cristalização da zeólita mordenita, avaliando a influência do tempo de síntese sob a cristalinidade da zeólita. Após este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado até atingir pH neutro (≈ 7) e seco a 80°C por um período de 24 horas. Conforme pode ser apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Diagrama representativo da síntese da zeólita mordenita.



Fonte: a autora.

3.2.1.2 Parte II: Preparação da Alumina (α -Al₂O₃)

Para obtenção da alumina (α -Al₂O₃), foi realizada a decomposição térmica do Sulfato de alumínio e da Gibsita segundo o procedimento baseado nos estudos desenvolvidos por Cartaxo (2011) e Alex *et al.*, (2011), respectivamente. Foram utilizados como reagentes de partida o Sulfato de alumínio P.A (Al₂(SO₄)₃.16H₂O) da marca Dinâmica com pureza P.A e a argila Gibsita (fornecida pela empresa Almatix), conforme a literatura (MANI *et al.*, 1994) pode-se obter a alumina na fase alfa a partir da variação de tempo e temperatura.

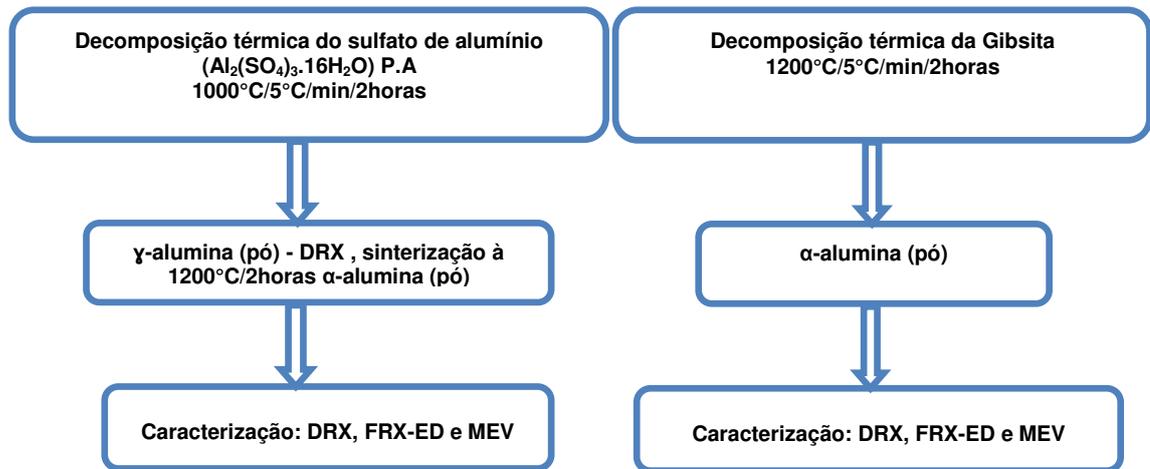
3.2.1.2.1 Decomposição térmica do Sulfato de Alumínio e Gibsita

A decomposição térmica do sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃.16H₂O) P.A foi realizada em forno mufla, a uma temperatura de 1000 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 2 horas (BARBOSA, 2015). O material foi obtido na forma γ -alumina em pó, e foi submetido ao processo de caracterização para constatação da decomposição do sulfato de alumínio.

Foi realizado um estudo da decomposição térmica da gibsita em temperaturas que variaram de 200 à 1200 °C, observando-se que a fase alfa em sua forma pura é formada na temperatura de 1200°C, logo, neste trabalho foi utilizada esta temperatura de decomposição térmica da gibsita, em forno mufla, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 2 horas. O material obtido α -alumina em pó, foi submetido ao processo de caracterização para constatação da transformação da Gibsita em α -alumina.

Pode ser observado na Figura 19 os procedimentos de decomposição empregados para a formação da fase alfa alumina (pó).

Figura 19 - Diagrama representativo da decomposição térmica do Sulfato de alumínio e da Gipsita.



Fonte: a autora.

3.2.1.2.2 Preparação dos suportes cerâmicos α-alumina/sulfato e α-alumina/gipsita

✓ Suportes cerâmicos α-alumina/sulfato

Foram preparados 400 mL de dispersão com a seguinte composição: 40% da alumina obtida por decomposição térmica do sulfato de alumínio, 0,2% de PABA (ácido para-amino benzóico) dissolvido em álcool etílico, 0,5% de ácido oléico e 59,3% de álcool etílico, baseado nos estudos desenvolvidos por Barbosa, (2015).

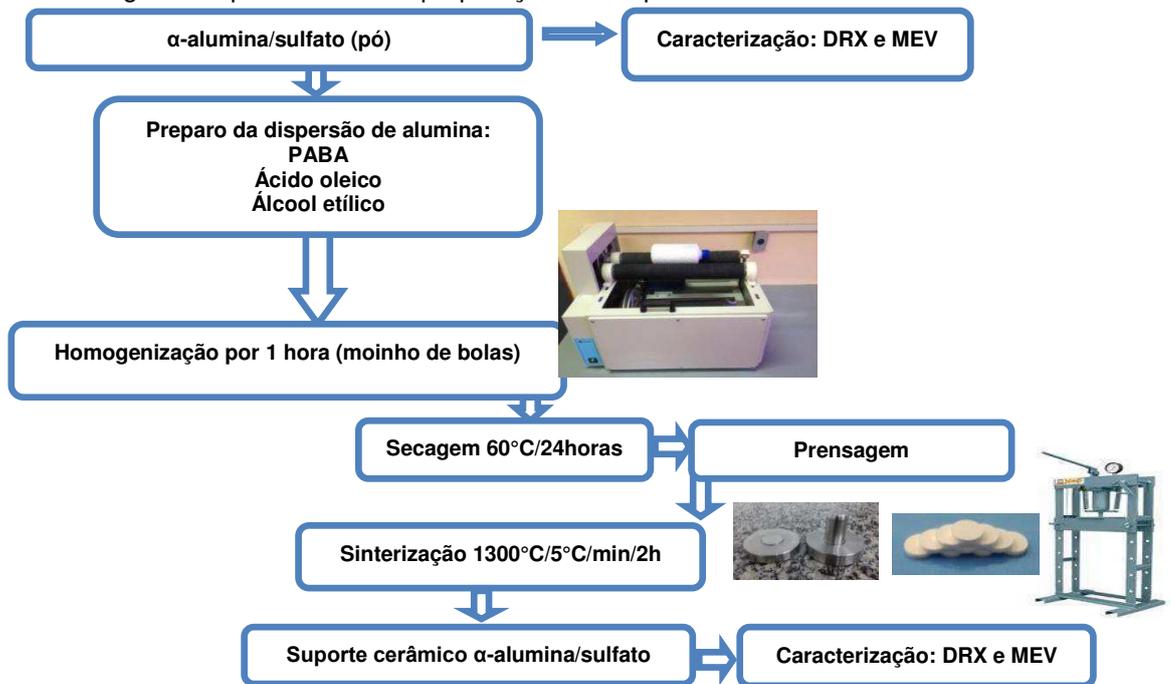
A adição dos aditivos é recomendada, na conformação por prensagem a seco, as quantidades adicionadas são pequenas e são eliminadas posteriormente na sinterização, não aparecendo no produto final, mas são essenciais na obtenção de um produto cerâmico final com um menor número de defeitos.

Após o preparo da dispersão a amostra foi submetida à homogeneização em moinho de bolas por 1 hora, este processo físico tem como finalidade o emprego de forças mecânicas para reduzir os tamanhos de partículas que constituem um pó cerâmico, após a retirada do moinho de bolas a massa ficou em repouso por 24 horas. Posteriormente a massa foi levada a estufa a uma temperatura de 60°C durante 24 horas para secagem.

O pó seco da alumina obtido foi pesado com uma massa de aproximadamente 3,0 g e umidificado com aproximadamente 8 % de água, e colocado em um molde de aço inoxidável onde foi prensado em uma prensa mecânica com 4 toneladas dando origem aos suportes cerâmicos planos em forma de disco. Nesta etapa do processamento se efetua simultaneamente, a conformação e a compactação do pó

cerâmico da alumina, é um processo relativamente simples e de baixo custo que pode ser utilizado para a obtenção de cerâmicas de formas variadas em alta escala de produção. O processo de preparação dos suportes cerâmicos α -alumina/sulfato é apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Diagrama representativo da preparação dos suportes cerâmicos α -alumina/sulfato.



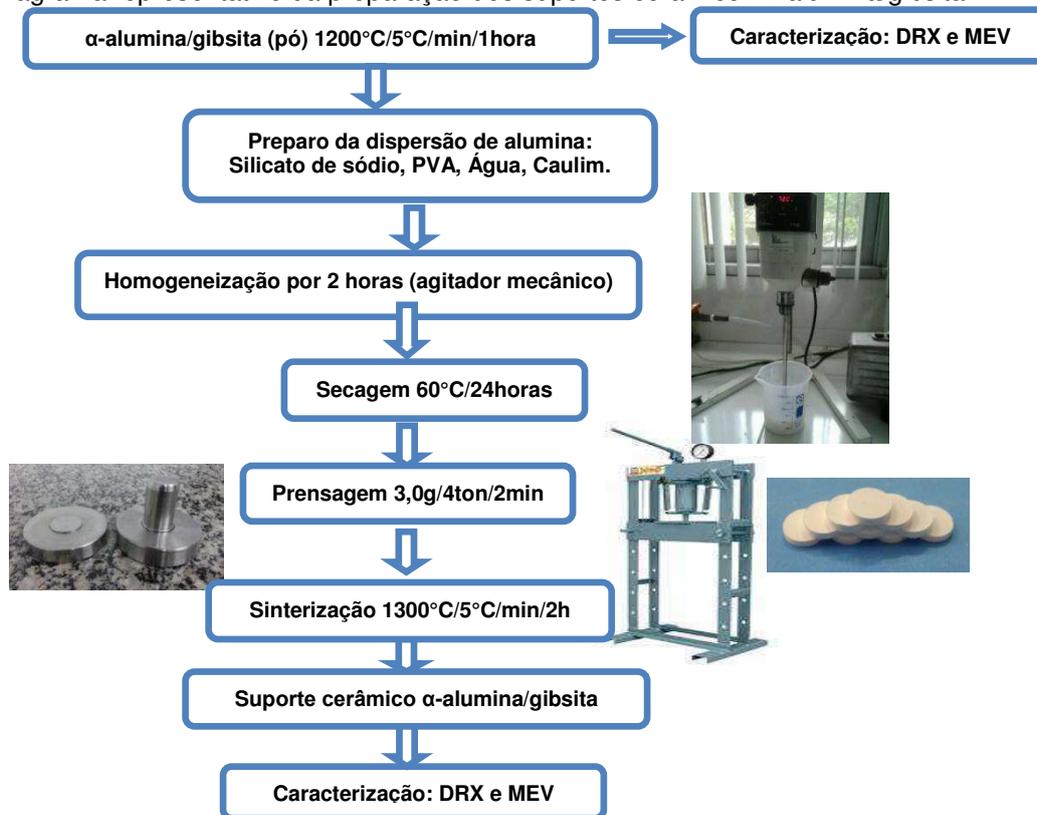
Fonte: a autora.

✓ Suportes cerâmicos α -alumina/gibbsite

O pó de alumina calcinada, proveniente da decomposição térmica da gibbsite na forma de α -alumina conforme citado no item 3.2.1.2, foi utilizado para preparar uma dispersão para a conformação dos suportes cerâmicos α -alumina/gibbsite. Misturou-se o pó de α -alumina e o caulim, na proporção de 95% em peso de alumina para 5% em peso de caulim. A esta mistura adicionou-se o PVA e o silicato de sódio, nas proporções em peso de 1% e 1,5%, respectivamente, baseado nos estudos desenvolvidos por Maia, (2006). A utilização destes aditivos tem como função aumentar a plasticidade, elasticidade e densidade a verde do material, de maneira a melhorar a conformação e resistência mecânica da membrana cerâmica. A água foi adicionada na proporção de 30% em peso em relação à massa seca, agindo como um excelente plastificante. Esta mistura foi agitada por duas horas e posteriormente seca a 60°C, em seguida a massa foi desaglomerada, umidificada com 8% de água e então, prensada, na forma de discos, conforme a etapa citada anteriormente no

item 3.3.1.2.2. O processo de preparação dos suportes cerâmicos α -alumina/gibbsite é apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Diagrama representativo da preparação dos suportes cerâmicos α -alumina/gibbsite.



Fonte: a autora.

Os suportes cerâmicos foram produzidos com as seguintes dimensões: 3,0 mm de espessura e 26,0 mm de diâmetro. Todos os suportes cerâmicos de α -alumina em forma de disco obtidos a partir do Sulfato de alumínio e Gibbsite foram submetidos ao processo de sinterização em forno mufla a temperatura de 1300 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min durante 2 horas.

3.2.1.3 Parte III: Síntese das Membranas Zeolíticas Mordenita/ α -alumina

Após a preparação dos suportes cerâmicos α -alumina/sulfato e α -alumina/gibbsite estes foram utilizados como suportes mecânicos nas sínteses das membranas zeolíticas. As membranas zeolíticas foram preparadas no tempo de cristalização de 72 horas, de acordo com a metodologia de síntese da zeólita MOR72, selecionada em função de sua cristalinidade. Foram utilizados três métodos de preparação das membranas zeolíticas: síntese hidrotérmica, crescimento secundário (dip - coating) e

transporte em fase vapor. As sínteses das membranas zeolíticas foram feitas em triplicata a fim de avaliar a reprodutibilidade, como descritos a seguir.

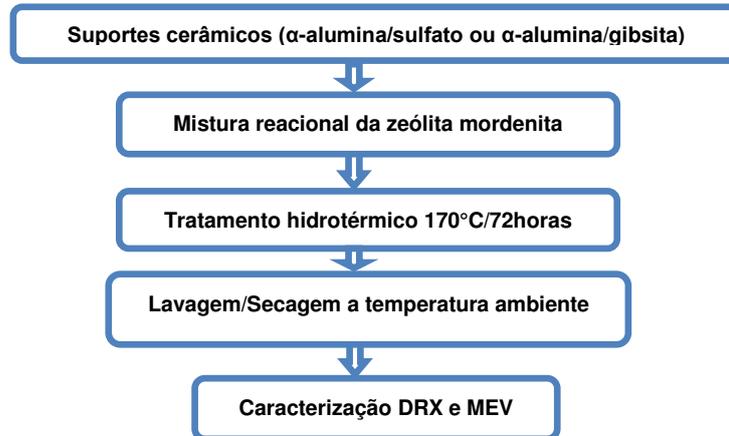
✓ **Síntese hidrotérmica**

A síntese hidrotérmica para a formação da membrana zeolítica segue as mesmas condições da síntese da zeólita, sintetizada sob pressão autógena, pela nucleação e crescimento dos cristais de zeólita na superfície de um membrana cerâmica (suporte cerâmico), neste trabalho a membrana cerâmica α -alumina, conforme detalhada na seção 3.2.1.2.2. Uma camada relativamente fina de zeólita cristaliza na superfície e/ou nos poros deste suporte cerâmico.

A metodologia empregada é semelhante à da síntese da zeólita, descrita no subitem 3.2.1.1, síntese da zeólita mordenita. Os suportes cerâmicos α -alumina/sulfato e α -alumina/gibbsita foram lavados numa solução de acetona (1mol/L) e secos a 60°C antes de sua utilização, estes suportes previamente lavados foram adicionados à mistura reacional da zeólita mordenita já preparada, então o produto (mistura reacional + suporte cerâmico) foi colocado em um cadinho de teflon e inserido numa autoclave de aço inoxidável e levado à estufa a temperatura de 170 °C por 72 horas. Após o tempo de cristalização, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriada até temperatura ambiente. A membrana zeolítica mordenita/ α -alumina foi retirada do cadinho de teflon e em seguida foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de buchner, os cristais foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente. Em alguns casos é necessário que esta síntese seja feita por repetidas vezes usando o mesmo suporte cerâmico com a finalidade de melhorar a qualidade da membrana zeolítica, neste trabalho a síntese foi realizada uma única vez.

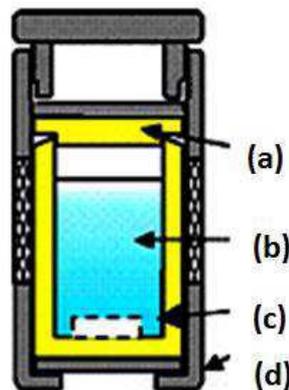
A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica mordenita pelo método de síntese hidrotérmica está apresentada na Figura 22 e ilustrada na Figura 23.

Figura 22 - Diagrama representativo da preparação das membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina pelo método de Síntese hidrotérmica.



Fonte: a autora.

Figura 23 - Esquema da autoclave usada para síntese da membrana zeolítica mordenita/ α -alumina pelo método de Síntese hidrotérmica, (a) cadinho de teflon, (b) mistura reacional da zeólita mordenita, (c) suporte cerâmico e (d) autoclave de aço inoxidável.

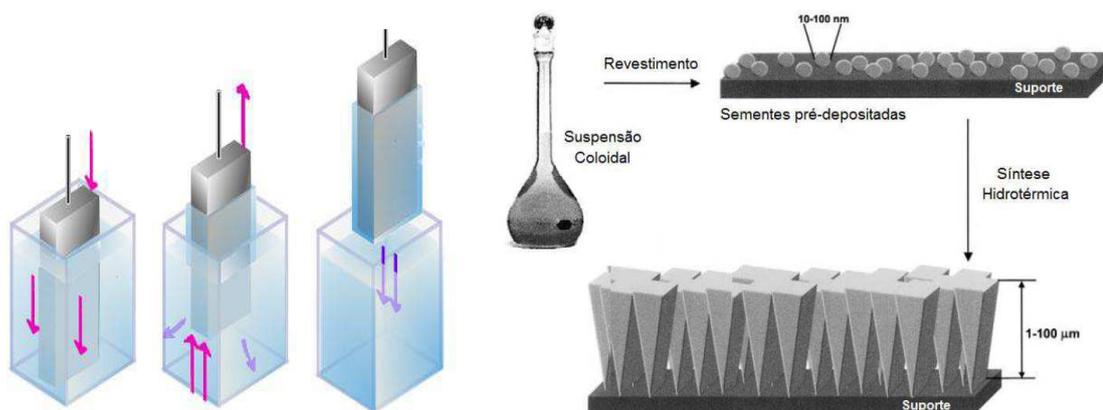


Fonte: a autora.

✓ **Crescimento secundário Dip - Coating**

O método de crescimento secundário envolve o crescimento de um filme de cristais zeolíticos sobre o suporte cerâmico, contendo sementes da zeólita mordenita sintetizada, depositadas previamente, e em seguida este suporte semeado é submetido ao tratamento hidrotérmico. A metodologia utilizada na preparação da membrana zeolítica utilizando o método de crescimento secundário dip-coating consistiu em impregnar cristais zeolíticos na superfície do suporte cerâmico poroso, utilizando uma dispersão da zeólita mordenita, como pode ser apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Esquema da técnica de crescimento secundário pelo método de dip-coating.



Fonte: Adaptado de Auerbach et al., 2003.

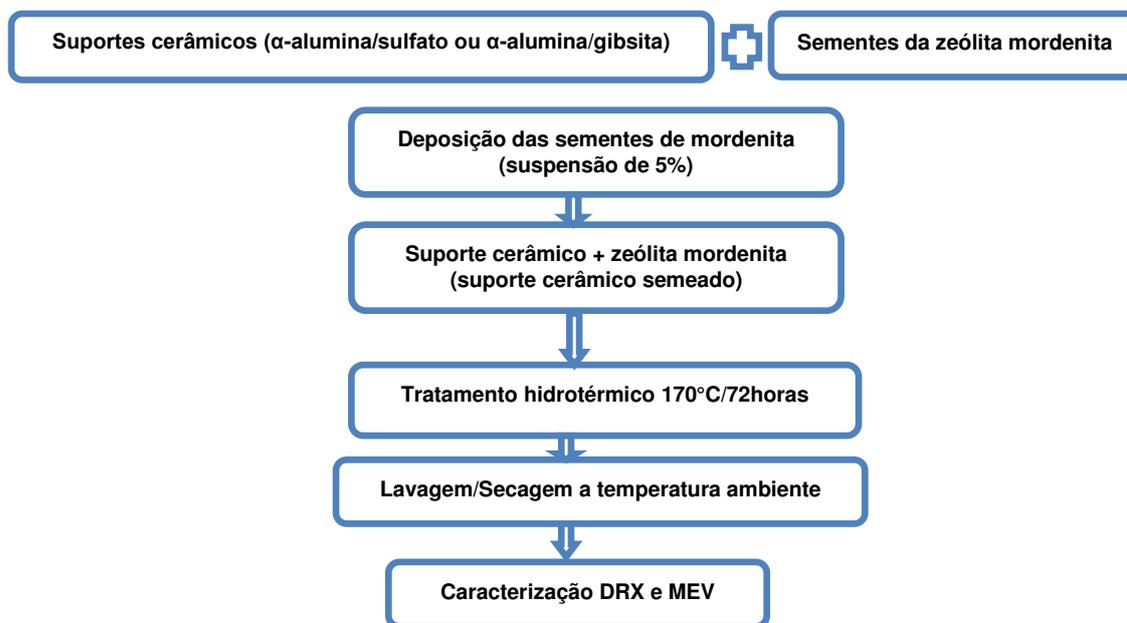
Os suportes cerâmicos α -alumina/sulfato e α -alumina/gibbsite foram lavados em uma solução de acetona (1 mol.L^{-1}) e secos a 60°C antes de sua utilização. As superfícies dos suportes cerâmicos α -alumina foram sementeadas por dip-coating utilizando uma dispersão de água contendo 5% de sementes da zeólita mordenita (preparada como descrito no subitem 3.2.1.1), homogeneizada em agitador magnético por 10 minutos para uma boa dispersão da zeólita.

Os suportes cerâmicos α -alumina foram mergulhados nesta dispersão de zeólita, onde permaneceram por um período de 1 minuto, em seguida foram secos a 60°C por 10 min. Este procedimento foi repetido duas vezes.

Após este procedimento de sementeação por dip-coating, o suporte cerâmico α -alumina sementeado foi submetido ao tratamento hidrotérmico para que ocorresse a cristalização da membrana zeolítica (conforme a metodologia de síntese da zeólita mordenita no item 3.2.1.1). Estes suportes cerâmicos α -alumina sementeados foram então colocados em cadinhos de teflon contendo a mistura reacional da zeólita mordenita, inseridas em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a uma temperatura de 170°C , dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 72 horas. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente, o cadinho de teflon foi retirado da autoclave onde foi verificado um sólido branco depositado no fundo do recipiente (zeólita), juntamente com a membrana zeolítica. Por fim a membrana zeolítica mordenita foi retirada do cadinho de teflon e lavada com água destilada em um funil de buchner e secas a temperatura ambiente. A metodologia desenvolvida para a preparação da

membrana zeolítica mordenita pelo método de dip-coating está apresentada na Figura 25.

Figura 25 - Diagrama representativo da preparação das membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina pelo método de dip-coating.



Fonte: a autora.

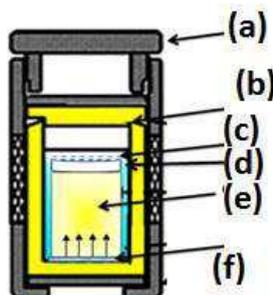
✓ *Transporte em fase vapor*

A metodologia utilizada na obtenção da membrana zeolítica mordenita utilizando o método de transporte em fase vapor consiste em depositar uma quantidade da mistura reacional da zeólita mordenita na superfície do suporte cerâmico.

Um grama (1g) da mistura reacional da zeólita mordenita foi depositado na superfície do suporte cerâmico α -alumina/sulfato ou α -alumina/gibsite - previamente lavados em solução de acetona e secos a 60°C antes de sua utilização. Em seguida, os suportes cerâmicos com a mistura reacional foram colocados na superfície de um cadinho de teflon vazado, que está dentro de um cadinho de teflon, contendo 45 ml de água destilada, conforme pode ser visualizado na Figura 26. O conjunto: cadinho de teflon vazado e cadinho de teflon foram inseridos nas autoclaves de aço inoxidável e conduzidos à estufa a 170 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por 72 horas. Ao final do tratamento hidrotérmico - cristalização da membrana zeolítica mordenita, o processo de recuperação da membrana zeolítica se deu da

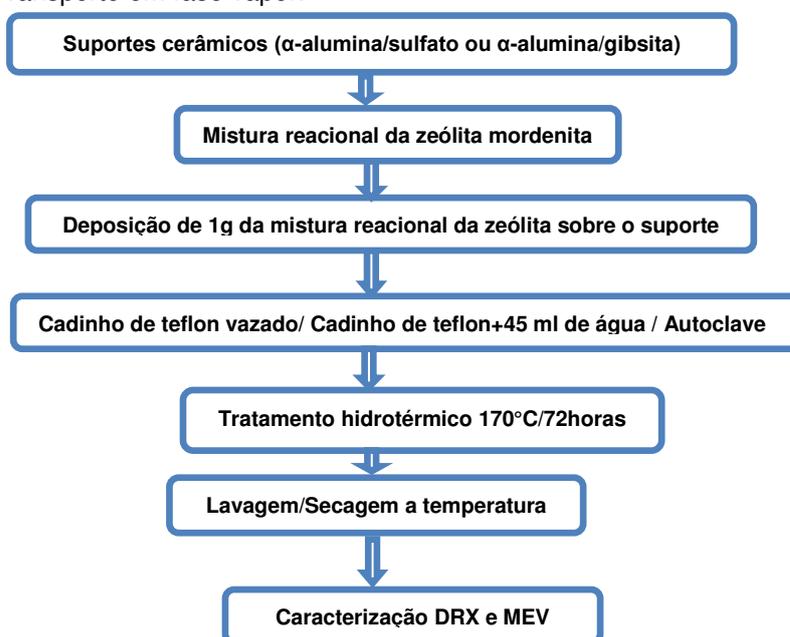
mesma maneira como descrito nos métodos anteriores. A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica mordenita/ α -alumina está apresentada na Figura 27.

Figura 26 - Esquema da autoclave usada para síntese da membrana zeolítica mordenita/ α -alumina pelo método de Transporte em fase vapor, (a) autoclave de aço inoxidável, (b) cadinho de teflon, (c) mistura reacional da zeólita mordenita, (d) suporte cerâmico α -alumina, (e) cadinho de teflon vazado e (f) água destilada.



Fonte: a autora.

Figura 27 - Diagrama representativo da preparação das membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina pelo método de Transporte em fase vapor.



Fonte: a autora.

Para facilitar a identificação em função das variações de alguns parâmetros (para as zeólitas: tempo, para as membranas cerâmicas: precursor, para as membranas zeolíticas: métodos de síntese) durante a preparação das zeólitas, dos suportes cerâmicos e membranas zeolíticas, os seguintes códigos foram utilizados conforme apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Código e identificação dos materiais preparados.

Código	Identificação
MOR24	Mordenita sintetizada no tempo de 24h
MOR36	Mordenita sintetizada no tempo de 36h
MOR48	Mordenita sintetizada no tempo de 48h
MOR72	Mordenita sintetizada no tempo de 72h
MOR96	Mordenita sintetizada no tempo de 96h
MOR120	Mordenita sintetizada no tempo de 120h
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (SA)	alfa-alumina obtida a partir da decomposição térmica do Sulfato de alumínio
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (GB)	alfa-alumina obtida a partir da decomposição térmica da Gibsita
SC $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (SA)	Suporte cerâmico obtido a partir da conformação, compactação e sinterização, a partir da decomposição térmica do Sulfato de alumínio.
SC $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (GB)	Suporte cerâmico obtido a partir da conformação, compactação e sinterização, a partir da decomposição térmica da Gibsita.
MZMOR/$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (SHSA)	Membrana zeolítica mordenita/ $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, preparada por síntese hidrotérmica sobre a membrana cerâmica obtida a partir da decomposição térmica do Sulfato de alumínio.
MZMOR/$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (DPSA)	Membrana zeolítica mordenita/ $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, preparada por Dip-coating sobre a membrana cerâmica obtida a partir da decomposição térmica do Sulfato de alumínio.
MZMOR/$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (TVSA)	Membrana zeolítica mordenita/ $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, preparada por Transporte em fase vapor sobre a membrana cerâmica obtida a partir da decomposição térmica do Sulfato de alumínio.
MZMOR/$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (SHGB)	Membrana zeolítica mordenita/ $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, preparada por síntese hidrotérmica sobre a membrana cerâmica obtida a partir da decomposição térmica da Gibsita.
MZMOR/$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (DPGB)	Membrana zeolítica mordenita/ $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, preparada por Dip-coating sobre a membrana cerâmica obtida a partir da decomposição térmica da Gibsita.
MZMOR/$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (TVGB)	Membrana zeolítica mordenita/ $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, preparada por Transporte em fase vapor sobre a membrana cerâmica obtida a partir da decomposição térmica da Gibsita.

Fonte: a autora.

3.2.1.4 Parte IV: Avaliação dos suportes cerâmicos e das membranas zeolíticas em testes de permeação de água e no sistema de separação emulsão óleo/água

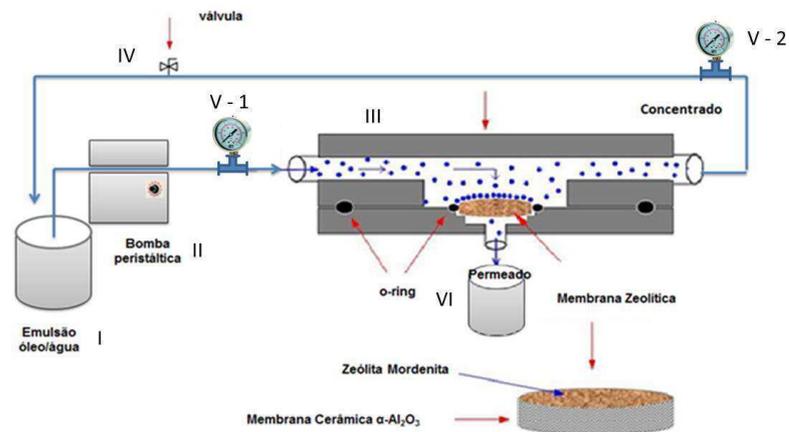
✓ Sistema de permeação/separação

Os experimentos foram conduzidos em sistema de permeação/separação com suportes cerâmicos (membranas cerâmicas) e membranas zeolíticas em

formato de discos (26,0 mm x 3,0 mm), operando em regime tangencial. O sistema de permeação/separação é apresentado, esquematicamente na Figura 28.

Pode ser observado que a unidade de permeação/separação é constituída por um tanque de alimentação (béquero de vidro) (I) com capacidade de 2L; uma bomba peristáltica (II) Cole Parmer; e um módulo de aço inoxidável para os suportes cerâmicos (membranas cerâmicas) e membranas zeolíticas (III).

Figura 28 – Sistema de permeação/separação utilizado para avaliação da permeabilidade e seletividade dos suportes cerâmicos (membranas cerâmicas) e das membranas zeolíticas.



Fonte: adaptado de Silva et al., (2015).

- I – Tanque de alimentação - béquer de vidro (2L), alimentação do sistema (água destilada ou emulsão óleo/água);
- II – Bomba peristáltica;
- III – Módulo de permeação/separação (em aço inoxidável);
- IV – Válvula reguladora (saída do concentrado);
- V-1 – Manômetro antes da entrada no módulo;
- V-2 – Manômetro na saída do concentrado;
- VI – Béquer de vidro (0,5 L), volume permeado.

O fluido bombeado para o módulo é dividido em duas correntes, a de permeado e a de concentrado. O sistema opera com retirada constante do permeado (para análise de fluxo e concentração do óleo remanescente) e/ou concentrado. O sistema apresenta dois indicadores de pressão manométrica com escala até 10 bar, um instalado antes da entrada do módulo (V-1) e outro instalado na saída da linha de concentrado (V-2), são acessórios para regulagem da pressão do fluido através da membrana, cujo ajuste é feito através da válvula reguladora (IV), instalada no retorno da linha do concentrado ao tanque.

A diferença de pressão entre os dois manômetros fornece a perda de carga no interior do módulo. A pressão transmembrana (ΔP), ou seja, a força motriz do

processo é a média aritmética entre as pressões manométricas de entrada e de saída do módulo, uma vez que a pressão do lado do permeado é a atmosférica.

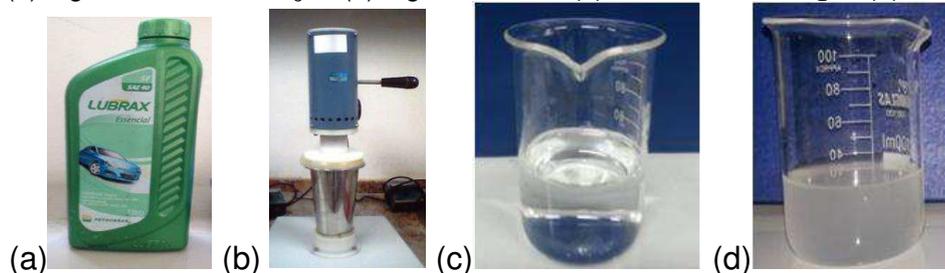
✓ Preparação das emulsões óleo/água

Os suportes cerâmicos α -alumina (membranas cerâmicas) e as membranas zeolíticas mordenita/ α -alumina/sulfato e mordenita/ α -alumina/gibbsita foram submetidos aos ensaios em escala de laboratório para avaliação do comportamento de fluxo (permeabilidade) e seletividade no sistema de separação emulsão óleo/água, estes ensaios foram realizados em duplicata.

As soluções utilizadas nos experimentos foram solvente puro (água destilada) (Figura 29(c)) e emulsões óleo/água (Figura 29(d)) com concentração de 100 mg.L^{-1} (100 ppm). A emulsão foi utilizada nos experimentos para avaliação tanto da permeabilidade quanto da seletividade.

Para tanto, foi produzida uma emulsão estável óleo/água de um efluente sintético com concentração de 100 mg.L^{-1} (100 ppm). O óleo que foi utilizado é o óleo lubrificante, da marca Lubrax (Figura 29 (a)). A estas emulsões foi adicionado cloreto de sódio na concentração de 5000 mg.L^{-1} , visto que este é tido como um agente emulsificante, o que tornará a emulsão mais estável. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos, em um agitador de alta velocidade (rotação) de marca Marconi. Na Figura 29 (b) encontra-se a ilustração do agitador de alta rotação que foi utilizado para a preparação das emulsões óleo/água.

Figura 29 - Imagens ilustrativas do óleo lubrificante utilizado para a preparação das emulsões óleo/água (a), agitador de alta rotação (b), água destilada (c) e emulsão óleo/água (d).



Fonte: a autora.

Inicialmente foi avaliada a permeabilidade das membranas utilizando água destilada, a partir da avaliação do fluxo. O aparato experimental utilizado é

apresentado na Figura 28. O fluxo foi calculado conforme a Equação 1 (YANG et al., 2017).

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

J = Fluxo ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$); V = volume (L); A = área da membrana (m^2); t = tempo (h).

O volume do permeado produzido após a passagem da alimentação no módulo de permeação/separação (em regime tangencial), durante 60 minutos, foi recolhido a cada 5 minutos em um Becker e medido. O método adotado para medir a vazão do sistema de filtração foi manual, através da medida de um volume conhecido (proveta) a cada 5 minutos. As medidas de vazão volumétrica foram feitas em ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), convertidas para ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$) e com área de permeação da membrana (m^2), foi calculado o fluxo volumétrico em ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$). As medidas de ΔP foram leituras diretas do manômetro de pressão, em (bar), foi verificado a pressão transmembrana de 2,5 bar, para os suportes cerâmicos (membranas cerâmicas) e as membranas zeolíticas.

Quando a alimentação consistiu da emulsão óleo/água, a concentração de óleo no permeado foi medida em um Espectrofotômetro de UV – Visível, a fim de avaliar a concentração remanescente do óleo após o processo de separação. Os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

- ✓ Determinação da concentração de óleo remanescente após o processo de separação pelo método do Clorofórmio

O óleo contido nas amostras foi determinado por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparado, uma curva de calibração, de absorvância versus concentração utilizando concentrações conhecidas de óleo. A curva foi construída nas concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado, foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (GREENBERG et al., 1985; HENDERSON et al., 1999) e de águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Com base nessas considerações as análises de absorvância

foram feitas nesse comprimento de onda. Este procedimento de execução teve como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo lubrificante remanescente após o processo de separação.

Procedimento da Técnica

O método que foi utilizado é o mesmo desenvolvido por Curbelo (2002), tendo sido padronizado e verificado que para o processo de extração do óleo a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, com tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Agitar por 5 minutos, e após a separação da fase, foi realizado a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo) com o auxílio de uma seringa. A leitura da absorbância foi realizada em 262 nm no espectrofotômetro. Por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

✓ *Percentagem de Rejeição (%R)*

A espectrofotometria de UV – Visível é utilizada para a determinação de teor de óleo e graxa presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos.

A percentagem de rejeição ao óleo (%R), foi obtida utilizando a equação 2:

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) * 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Fonte: Baker, 2004.

Em que:

%R: Percentagem de rejeição (%); C_0 : concentração inicial (mg.L^{-1}); C_f : concentração final (mg.L^{-1}).

✓ *Avaliação da eficiência do sistema das membranas*

A eficiência do sistema das membranas foram avaliadas a partir da determinação da vazão de alimentação, medindo o volume do permeado e o volume do concentrado em um tempo determinado, a partir da Equação 3.

$$R = \frac{Q_P}{Q_A} \quad \text{Equação (3)}$$

Em que: Q_P = vazão do permeado; Q_A = vazão da alimentação; Q_C = vazão do concentrado;

Em que: $Q_A = Q_P + Q_C$. Equação (4)

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

As amostras preparadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), por meio do método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre uma porção da amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte de alumínio, empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de $0,02$ θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 3° a 50° e 3° a 70° . As fendas de divergência, espalhamento e recepção foram as de 1° , 1° e $0,3$ mm, respectivamente. Esta análise tem como objetivo verificar a formação do material cristalino, o tipo de estrutura obtida, se há a presença de fases contaminantes e as respectivas cristalinidades relativas.

A percentagem de cristalinidade das amostras de zeólita mordenita foi calculado dividindo-se a soma das áreas dos picos de difração característicos da amostra a ser analisada pela soma das áreas dos mesmos picos de uma amostra padrão, conforme a Equação 5. Para efetuar os cálculos, foram selecionados os picos característicos da zeólita mordenita localizados em $9,84^\circ$, $19,68^\circ$, $22,34^\circ$, $25,7^\circ$, $26,34^\circ$, $27,68^\circ$ e $27,9^\circ$.

$$\text{Cristalinidade}(\%) = \frac{\sum A_{\text{(picos característicos (amostra))}}}{\sum A_{\text{(picos característicos (padrão))}}} \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

Para determinação das cristalinidades relativas, considerou-se como padrão a amostrada zeólita mordenita que apresentou o maior somatório das áreas dos picos selecionados.

Os parâmetros de rede a , b e c da célula unitária e o volume da célula unitária da fase cristalina da zeólita mordenita foram determinados aplicando-se respectivamente as Equações 6 e 7, sabendo-se que a célula unitária da zeólita mordenita pertence ao sistema cristalino ortorrômbico, em que os parâmetros $a \neq b \neq c$.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação (6)}$$

$$v = a \times b \times c$$

Equação (7)

Em que: d_{hkl} é a distância entre os planos de índice (hkl); (hkl) são os índices do plano cristalográfico ou índices de Miller; (a, b, c) são os parâmetros de rede ou parâmetros cristalográficos; e V é o volume de célula unitária.

3.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia dispersiva – EDX – 720 Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais - LCM, da Unidade acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.3.3 Caracterização textural por Adsorção Física de Nitrogênio

As análises texturais da zeólita mordenita foram realizadas pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller). O mesmo é baseado no fenômeno de adsorção de um gás (N_2) a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise (GREGG; SING, 1982).

Na obtenção das isotermas de adsorção física de N_2 a $-196^\circ C$ foi utilizado um analisador de área superficial ASAP 2020 da Micromeritics, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Unidade

Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.. Antes da análise de adsorção, efetuou-se o tratamento de aproximadamente 0,25 g da zeólita a 300°C sob vácuo de 15 µmHg, durante aproximadamente 12 horas, para a remoção de umidade e impurezas fisissorvidas na superfície da amostra. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas na faixa de pressões relativas (P/P_o) entre 0,05 e 0,99.

A área específica da amostra foi determinada pelo método de BET, a área superficial externa, de microporos e o volume de microporos foram determinados pelo método t-plot. O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de N₂ adsorvida em P/P_o=0,98.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada tanto para a pesquisa básica como aplicada. Essa técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-las do ponto de vista de sua morfologia e sua organização ultra-estrutural. O MEV apresenta intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm).

A partir dessa técnica é possível obter as informações morfológicas de diferentes materiais, no caso específico das membranas, o objetivo é poder observar as características do recobrimento, homogeneidade, formação de trincas, espessura da camada depositada e os poros dispostos nas membranas.

O procedimento prévio antes da análise consistiu na preparação de aproximadamente 5 mg da amostra em pó dispersa em 2 mL de acetona e homogeneizada manualmente. Com o auxílio de um conta-gotas, uma gota da amostra foi depositada sobre a superfície do porta amostra de alumínio. Em seguida, o porta amostra contendo a amostra a ser analisada foi submetido a uma metalização, em um metalizador modelo SC-701 e marca Sanyu Electron para ser recoberto por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para a análise. Para a metalização das membranas, estas foram colocadas sobre o porta amostra de alumínio sendo fixadas com fita de carbono e posteriormente metalizadas.

O aparelho utilizado para esta análise foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, para as amostras da zeólita mordenita, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Para as análises das membranas cerâmicas e membranas zeolíticas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA3, operando a 20 kV, pertencente ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas - LaMMEA da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande, como também um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA3, operando a 20 kV, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte.

3.3.5 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

As análises térmicas das amostras de sulfato de alumínio e gibsita natural foram realizadas com o emprego das técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Para tal finalidade foi utilizada uma balança termogravimétrica Shimadzu TG/DTA 60H em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 50 ml/min, na qual ambas as técnicas foram aplicadas simultaneamente. A faixa de temperatura foi de 30 – 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, foi analisado aproximadamente 3 mg de cada amostra que foram depositados em cadinhos de alumínio. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais - LCM, da Unidade acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos da síntese da zeólita mordenita, da decomposição dos precursores para a formação da α -alumina, dos suportes cerâmicos α -alumina e das membranas zeolíticas, assim como, a avaliação no sistema de remoção emulsões óleo/água, são discutidos separadamente para cada técnica de caracterização. A caracterização é fundamental para o entendimento das propriedades e características dos materiais preparados. As caracterizações de Adsorção Física de N_2 e Microscopia Eletrônica de Varredura para a zeólita mordenita, foram realizadas apenas para a amostra MOR72, que foi a zeólita selecionada para a síntese das membranas zeolíticas.

4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA MORDENITA

4.1.1 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de extrema importância na área de caracterização de materiais e catálise, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, informações sobre a estrutura cristalina do material podem ser obtidas. Dentre algumas determinações esta técnica permite analisar a determinação dos arranjos atômicos, identificar as fases presentes na amostra, determinar os parâmetros de célula unitária como também à orientação cristalina.

Na Figura 30 são apresentados os difratogramas de raios X das zeólitas mordenita, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica em diferentes tempos de síntese, na ausência de direcionador orgânico (agente estruturante).

A partir dos difratogramas da zeólita mordenita Figura 30 (a) e (b), que correspondem as zeólitas preparadas em tempos de cristalização mais curtos (24 horas - MOR24 e 36 horas - MOR36), observou-se que estas se apresentaram amorfas. Isto sugere que estes sólidos são formados por um material amorfo, correspondendo a não cristalização da zeólita nestes tempos de síntese (24 e 36 horas). Este fato pode ser justificado pela ausência do direcionador orgânico na síntese, levando a zeólita a cristalizar apenas em tempos de síntese maiores, como pode ser verificado neste trabalho e na literatura (MOHAMED et al., 2005). Como também observado por Hamid et al., (2003), o emprego de tempos relativamente

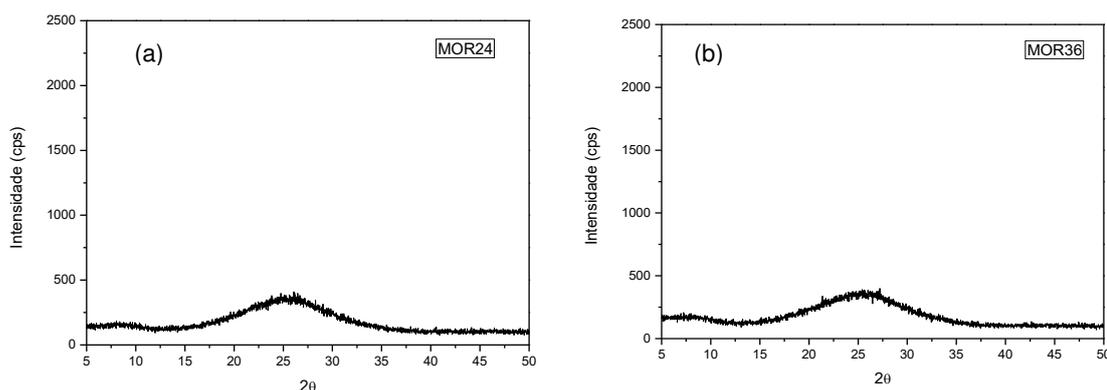
curtos ou baixas temperaturas para a síntese da zeólita mordenita (sem a presença de sementes) favorece a formação de um sólido amorfo.

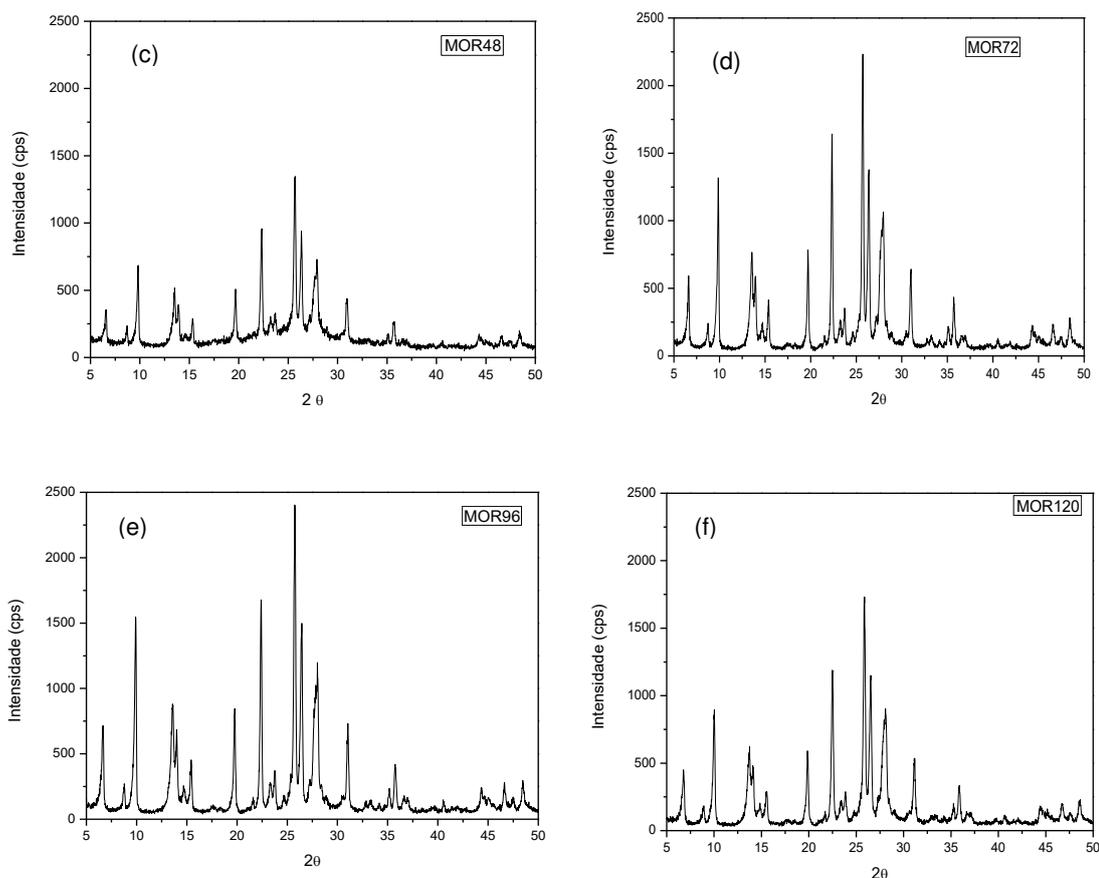
Nos difratogramas apresentados nas Figuras 30 (c), (d), (e) e (f), referentes às zeólitas sintetizadas com tempos de cristalização de 48 horas – MOR48, 72 horas – MOR72, 96 horas – MOR96 e 120 horas – MOR120, foram evidenciados os picos referentes aos planos da zeólita mordenita conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 049 – 0924) em 2θ igual a $6,5^\circ$ (110), $9,8^\circ$ (200), $19,7^\circ$ (330), $22,4^\circ$ (150), $25,8^\circ$ (202), $27,7^\circ$ (511) e $27,8^\circ$ (530), caracterizando a fase cristalina da zeólita MOR, não sendo identificadas outras fases secundárias, sendo estas características de materiais cristalinos e puros. Estes dados indicam que o método e as condições de síntese empregados neste trabalho foram efetivos para a produção da zeólita mordenita (KIM; AHN, 1991; SZOSTAK, 1998; TREACY; HIGGINS, 2001; MOHAMED et al., 2005; ZHANG, 2011; ALY et al., 2012; WANG, Q. et al., 2012).

A Figura 30 (c) corresponde ao difratograma da zeólita mordenita sintetizada em um tempo de 48 horas (MOR48). Foi possível a confirmação dos picos característicos da zeólita mordenita, no entanto, também se observa um alargamento destes picos, o que evidencia uma menor cristalização, este fato é confirmado pelo cálculo da cristalinidade mostrada na Figura 31.

Analisando o difratograma apresentado na Figura 30 (f) (MOR120) observa-se uma diminuição na intensidade relativa dos picos característicos, quando comparados com as amostras visualizadas na Figura 30 (d) e (e) (MOR72 e MOR96). Com o aumento progressivo do tempo de cristalização pode ocorrer à formação de outras fases zeolíticas, sendo caracterizadas como impurezas ou contaminações.

Figura 30 – Difratogramas de raios X da zeólita Mordenita MOR, preparada em diferentes tempos de cristalização: (a) MOR24, (b) MOR36, (c) MOR48, (d) MOR72, (e) MOR96 e (f) MOR120.





Fonte: a autora.

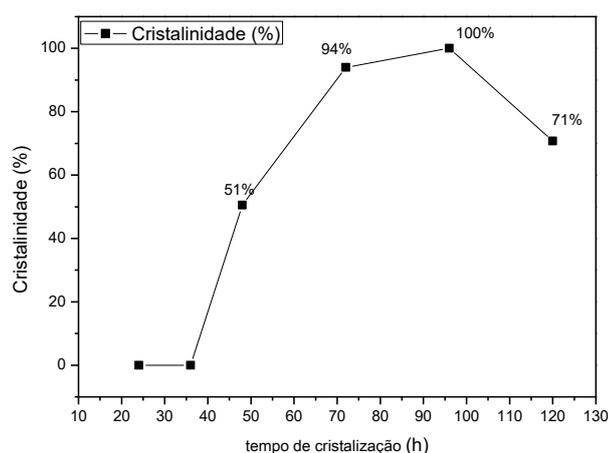
Segundo Kim e Ahn (1991), prolongando o tempo de cristalização da zeólita mordenita, pode induzir a formação de fases contaminantes como é o caso de α -quartzo, o que justifica também a diminuição da cristalinidade Figura 31, observada para esta amostra.

A cristalinidade das amostras da zeólita mordenita sintetizadas nos diferentes tempos de cristalização (24, 36, 48, 72, 96 e 120 horas) foram quantificadas. A percentagem de cristalinidade foi calculada dividindo-se a soma das áreas dos picos de difração característicos de cada amostra a ser analisada pela soma das áreas dos mesmos picos de uma amostra padrão, conforme descrito no ítem 3.3.1.

Na Figura 31 está apresentada a curva de cristalinidade da zeólita mordenita em função do tempo de cristalização para todas as amostras sintetizadas. Constatase que a estrutura MOR começa a se formar a partir de 48 horas de cristalização, atingindo um máximo de cristalinidade em 96 horas. Após esse tempo identifica-se uma redução na cristalinidade, o que corrobora com o resultado do difratograma de

raios X Figura 30(f) com uma diminuição da intensidade relativa dos picos característicos da zeólita, evidenciando uma possível iniciação a mudança de fase da zeólita. Estes resultados de cristalinidade da síntese da zeólita mordenita influenciaram diretamente na determinação do tempo de cristalização das membranas zeolíticas preparadas neste trabalho.

Figura 31 - Curva de Cristalização para a zeólita mordenita sintetizadas nos tempos de 24, 36, 48, 72, 96 e 120 horas.



Fonte: a autora.

As amostras MOR24 e MOR36 foram descartadas da pesquisa em função de serem materiais amorfos.

Na Tabela 4 estão apresentados as posições angulares (2θ) e distâncias interplanares $d(\text{Å})$ das zeólitas mordenita sintetizadas neste trabalho utilizando o método de síntese hidrotérmica em diferentes tempos de cristalização, comparadas as obtidas na literatura (TREACY; HIGGINS, 2001).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4, verifica-se valores similares das posições angulares (2θ) e distâncias interplanares $d(\text{Å})$, para a zeólita mordenita sintetizada, em comparação com a zeólita mordenita padrão segundo os dados do International Zeolite Association – IZA. Com base nestes valores é possível confirmar a formação da estrutura cristalina da zeólita como fases puras e cristalinas.

Tabela 4 – Posições angulares (2θ) e distâncias interplanares $d(\text{Å})$ característicos da zeólita mordenita segundo International Zeolite Association - IZA e as zeólitas mordenita preparadas neste trabalho.

Índice s de Miller	Zeólita mordenita								Zeólita mordenita IZA	
	MOR48		MOR72		MOR96		MOR120		2θ (°)	d (Å)
hkl	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)		
(110)	6,59	13,402	6,62	13,341	6,66	13,261	6,76	13,065	6,51	13,581
(200)	9,83	8,999	9,86	8,967	9,90	8,930	10,03	8,811	9,77	9,055
(330)	19,71	4,500	19,70	4,503	19,77	4,487	19,85	4,469	19,61	4,527
(150)	22,33	3,978	22,33	3,983	22,40	3,966	22,47	3,954	22,20	4,004
(202)	25,64	3,472	25,72	3,461	25,74	3,458	25,87	3,441	25,63	3,476
(350)	26,34	3,381	26,39	3,374	26,40	3,373	26,53	3,357	26,25	3,395
(511)	27,69	3,219	27,62	3,226	27,68	3,220	27,71	3,216	27,67	3,223
(530)	27,91	3,195	27,95	3,190	27,99	3,185	28,08	3,175	27,87	3,201

Fonte: a autora.

Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de célula unitária), obtidos por meio da análise por difração de raios X, referente às zeólitas mordenita sintetizadas neste trabalho utilizando o método de síntese hidrotérmica em diferentes tempos de cristalização.

Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos obtidos por meio da análise por difração de raios X das zeólitas mordenita sintetizadas utilizando o método de síntese hidrotérmica em diferentes tempos de cristalização.

Parâmetros cristalográficos				
Amostras	Parâmetros de rede (Å)			Volume da célula unitária (Å) ³
	a	b	c	
Mordenita IZA	18,25	20,53	7,54	2827,26
MOR48	18,03	20,39	7,52	2764,59
MOR72	18,00	20,42	7,50	2747,51
MOR96	17,86	20,33	7,50	2724,49
MOR120	17,62	20,28	7,47	2670,29

Fonte: a autora.

Os dados apresentados na Tabela 5 indicam que os valores dos parâmetros de rede e o volume de célula unitária obtidos para as zeólitas mordenita sintetizadas neste trabalho são similares ao valor da zeólita mordenita padrão IZA, e de acordo

com a literatura, são dados característicos da zeólita mordenita em sua forma sódica. A zeólita mordenita é um sólido cristalino de estrutura tridimensional formada pelos átomos de silício, alumínio, oxigênio e moléculas de água, de geometria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Cmcm (SANO et al., 2001), essa geometria ortorrômbica caracteriza-se por possuir os parâmetros de célula unitária $a \neq b \neq c$. isto pode ser confirmado a partir dos dados apresentados na Tabela 5 para a zeólita mordenita sintetizada neste trabalho, estando estes em concordância com os valores obtidos na literatura (GIANNETTO, 1990; KIM; AHN, 1991; TREACY; HIGGINS, 2001; MOHAMED et al., 2005; WANG, Q. et al., 2012).

4.1.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

A partir da análise química por FRX-ED foi possível analisar a composição química das zeólitas mordenita de posse dos dados das percentagens mássicas, e determinar as respectivas percentagens molares para cada amostra sintetizada. Esta é uma técnica semi-quantitativa, mas como os valores de Si e Al são elevados, em zeólitas é possível a obtenção de valores representativos (GIANETTO, 1990).

Na Tabela 6 estão apresentadas as composições químicas, na forma de óxidos, das zeólitas mordenita sintetizadas neste trabalho utilizando o método de síntese hidrotérmica em diferentes tempos de cristalização.

Tabela 6 – Composição química das zeólitas mordenita sintetizadas (MOR48, MOR72, MOR96 e MOR120).

Amostra	%SiO ₂ (mássico)	%SiO ₂ (molar)	%Al ₂ O ₃ (mássico)	%Al ₂ O ₃ (molar)	%Na ₂ O (mássico)	%Na ₂ O (molar)	Outros (impurezas)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
MOR48	79,2	84,5	14,3	8,9	6,4	6,6	0,05	9,5
MOR72	77,9	83,3	15,1	9,5	6,9	7,2	0,08	8,7
MOR96	78,9	84,2	14,5	9,1	6,4	6,7	0,07	9,2
MOR120	77,9	86,8	15,2	10	6,8	3,2	0,04	8,7

Fonte: a autora.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6 é possível observar as percentagens mássicas e molares das zeólitas mordenita sintetizadas. Verifica-se que todas as amostras apresentaram uma alta percentagem de sílica e uma menor percentagem de alumínio nas estruturas zeolíticas preparadas, estas percentagens estão em concordância com a literatura (KIM; AHN, 1991; LU et al., 2005; ZHANG et

al., 2011). Estes autores utilizaram esta técnica para determinação real da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como também da razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, que são de extrema importância para a formação da zeólita mordenita (ZHANG et al., 2011).

As zeólitas mordenita sintetizadas neste trabalho, apresentaram razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 8 e 10, características deste tipo de material que são preparados com razões $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$ (SANO et al., 2001), classificando-as como zeólitas hidrofílicas. Esta determinação se dá em função da composição química, mais especificamente a razão Si/Al , sendo consideradas hidrofílicas, as zeólitas de baixa razão Si/Al (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), característica importante para a aplicação a que se destinará a zeólita mordenita para a síntese das membranas zeolíticas e posteriormente avaliadas na separação de óleo em sistemas óleo/água.

As impurezas apresentadas nas amostras não provocam mudanças significativas nos materiais e os teores foram muito baixos, conforme Tabela 6, podem ser consideradas contaminações dos reagentes utilizados na síntese, podendo ser desconsiderados, ou até mesmo erros provenientes da análise, sendo esta uma análise semi-quantitativa.

De acordo com as caracterizações por DRX, avaliação da cristalinidade e FRX-ED da zeólita mordenita sintetizada nos diferentes tempos de síntese, foi determinada a zeólita mordenita sintetizada no tempo de 72 horas – MOR72, como sendo a zeólita de condições ideais para a síntese das membranas zeolíticas, assim, as análises de adsorção física de N_2 e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas apenas para a zeólita mordenita sintetizada no tempo de 72 horas – MOR72, que corresponde às condições de cristalização selecionada para a síntese das membranas zeolíticas.

4.1.3 Caracterização textural por Adsorção Física de Nitrogênio

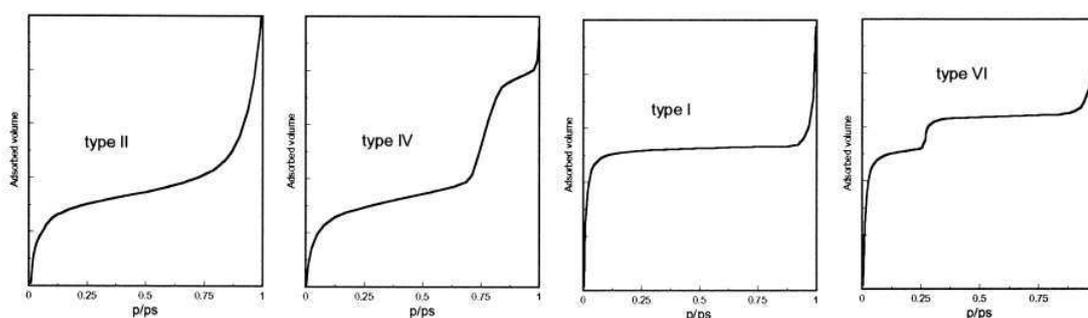
A análise textural tem grande importância no sentido de fornecer informações complementares a outras técnicas de caracterização sobre a estrutura do material. São avaliadas, por exemplo, o diâmetro do poro, o volume de poro e a área superficial, de forma que eventuais modificações internas e externas da zeólita sejam melhor evidenciadas (RUTHEVEN, 1984; MÜLLER, 2013).

O fenômeno de adsorção é a base para a medição de propriedades superficiais de diversos materiais, como a área superficial, volume e distribuição de

poros. A maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas existentes (I, II, IV, VI) (LEOFANTI et al., 1998), conforme verifica-se na Figura 32, os quatro tipos principais.

A análise foi realizada para a zeólita mordenita selecionada para as sínteses das membranas zeolíticas, que corresponde à mordenita sintetizada com 72 horas de tempo de cristalização (MOR72). A zeólita neste tempo de cristalização foi selecionada em função da sua alta cristalinidade que corresponde a 94%, quando comparada a zeólita MOR96 que apresentou 100% de cristalinidade, levando em consideração o erro e o menor tempo de cristalização, esta amostra foi selecionada. Esta amostra foi submetida à adsorção física de nitrogênio, a partir da qual foram determinadas suas propriedades texturais.

Figura 32 - Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.



(LEOFANTI et al., 1998)

Na Tabela 7 são apresentados os valores da área superficial (A_{BET}), área superficial externa (A_{ext}), volume total de poros (V_{total}) e volume de microporos (V_{micro}) por grama de amostra analisada.

Tabela 7 – Propriedades texturais da zeólita mordenita MOR72.

Propriedade textural					
Amostra	A_{BET} (m^2/g)	A_{EXT} (m^2/g) ^a	Volume total de poros	Volume de microporos	Volume de mesoporos
			V_{total} (cm^3/g) ^b	V_{micro} (cm^3/g) ^a	V_{meso} (cm^3/g) ^c
MOR72	364	26,52	0,198	0,157	0,041

^a Método t-plot

^b $P/P_0 = 0,98$

^c $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$

Fonte: a autora.

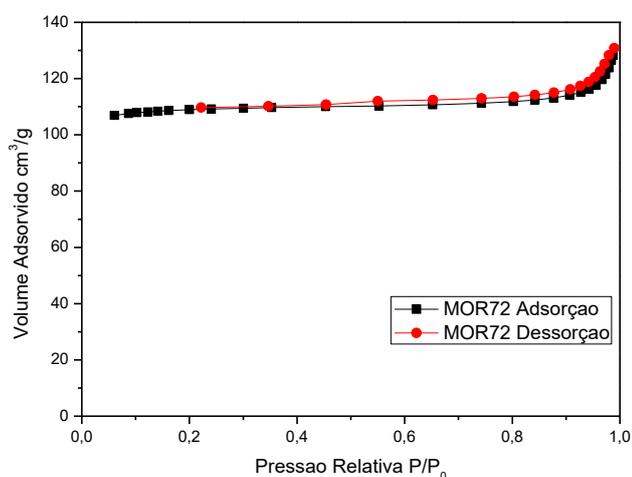
Os resultados da análise textural (Tabela 7) mostraram que a zeólita mordenita (MOR72), apresentou valor de área superficial específica (calculado pelo método de BET) de acordo com o encontrado na literatura consultada, onde são reportados valores de 50 à 450 m²/g para a zeólita mordenita sintetizada sob condições hidrotérmicas estáveis com ou sem direcionador orgânico estrutural (KIM; AHN, 1991; MOHAMED et al., 2005; ALY et al., 2012; INTARAPONGA et al., 2013). A área superficial externa também se encontra em concordância com a literatura, assim como o volume de microporos, que de acordo com a pesquisa realizada na literatura ficam na faixa de 0,13 a 0,28 cm³/g (MOHAMED et al., 2005; WANG et al., 2012). Estas propriedades texturais estão em concordância com as demais caracterizações (DRX e FRX-ED).

As isotermas de adsorção e dessorção da zeólita mordenita (MOR72) estão ilustradas na Figura 33.

A partir destes resultados, é possível verificar que a zeólita mordenita apresenta isoterma do tipo I, relativa a materiais microporosos (LEOFANTI et al., 1998; ROUQUEROL et al., 2014), sendo confirmado pelas isotermas do tipo I da IUPAC representada na Figura 32.

A isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção, assim a Isoterma tipo I pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente (LEOFANTI et al., 1998).

Figura 33 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da zeólita mordenita (MOR72).



Fonte: a autora.

Observa-se também que a adsorção ocorreu em pressões relativas baixas devido a forte interação entre as paredes do poro e adsorbato, característico de materiais microporosos, estas observações para a zeólita mordenita estão em concordância com a literatura (LU et al., 2005; LI et al., 2009; ZHANG et al., 2011), em que as zeólitas mordenita sintetizadas também apresentaram as características de uma zeólita do tipo microporosa.

É importante observar que existem três regiões de adsorção distintas para a zeólita mordenita. A adsorção nas pressões parciais muito baixas está associada ao sistema de microporos zeolíticos, uma acentuada adsorção de N_2 ocorre principalmente em pressões relativas entre 0,05 e 0,3, esta região de adsorção pode estar relacionada com a adsorção de microporos adicionais (supermicroporos) de tamanho maior do que os zeolíticos. A adsorção de N_2 estende-se a pressões mais elevadas e uma leve inclinação contínua a pressões relativas médias surge a partir da adsorção sobre a superfície externa das partículas da zeólita. Uma pequena elevação é também observada a pressões relativas elevadas ($P/P_0 > 0,8$), que pode indicar a presença de porosidade interparticular, conforme foi observado no trabalho desenvolvido por Aguado et al., (2009).

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia da zeólita mordenita sintetizada no tempo de cristalização de 72 horas, condição escolhida para a síntese das membranas zeolíticas.

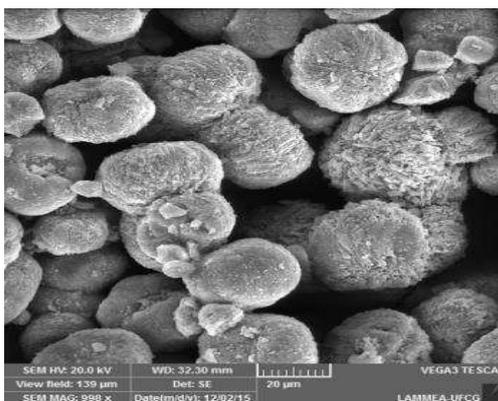
Na Figura 34 está apresentada a micrografia para as zeólita mordenita obtidas a partir do método de síntese hidrotérmica no tempo de cristalização de 72 horas MOR72.

A micrografia mostra que a zeólita mordenita formada, apresenta características típicas deste material zeolítico, formou-se materiais altamente cristalinos livres de fase amorfa e outras impurezas (LU et al., 2005; LI et al., 2009; WANG, Q. et al., 2012; LU et al., 2004; ZHANG et al., 2011).

A micrografia mostra que os cristalitos produzidos no tempo de 72 horas, apresenta morfologia constituída por agulhas que se aglomeram em formatos esféricos Figura 34, a qual é característica da estrutura da zeólita mordenita (ZHANG et al., 2011). Bodart et al., (1984) e Zhang et al., (2009), também

encontraram unidades de cristais zeolíticos em forma de agulhas, e verificaram que a fonte de silício e a uniformidade da mistura reacional pode ter efeito sobre as velocidades de crescimento dos cristais em diferentes direções e resultar significativamente em diferentes morfologias. E que estes tipos de morfologias são produzidas a partir do sistema reacional preparado com a fonte de sílica aerossil, sílica esta utilizada neste trabalho.

Figura 34 – Micrografia da zeólita mordenita sintetizada no tempo de cristalização de 72 horas - MOR72, ampliada 1000 vezes.



Fonte: a autora.

A morfologia da zeólita mordenita pode ser influenciada pelos vários parâmetros de síntese, como razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, assim como pela temperatura. A fonte de sílica também é outro fator muito importante que influenciará na morfologia do cristal, sob a mesma composição molar e procedimento de síntese, as morfologias da mordenita utilizando fontes de silício diferentes variam entre si (ZHANG et al., 2011).

4.2 PRECURSORES PARA A FORMAÇÃO DA α -ALUMINA

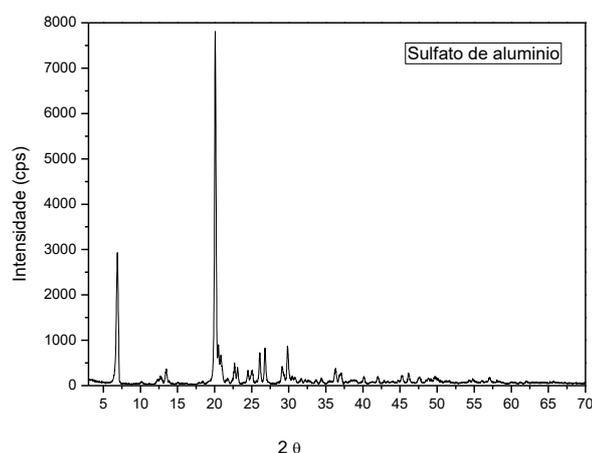
4.2.1 Difratometria de raios X

Os precursores utilizados para a formação da α -alumina foram o sulfato de alumínio e a gibsit. Inicialmente os materiais foram caracterizados por Difratometria de raios X para identificação de suas fases cristalinas.

Na Figura 35 está apresentado o difratograma de raios X do precursor sulfato de alumínio, com varredura de 2θ entre 3 e 70° . É possível identificar a estrutura cristalina do sulfato de alumínio hidratado a partir dos picos característicos deste

material indexados em $2\theta = 6,8, 20,3, 26,1, 27,2$ e $29,8^\circ$ segundo a ficha padrão JCPDS 49 – 1096 (MOSELHY, 1993), indicando que o sulfato de alumínio ainda não foi submetido a qualquer tratamento ou reação significativa de mudança de fase, mostrando-se em sua fase pura.

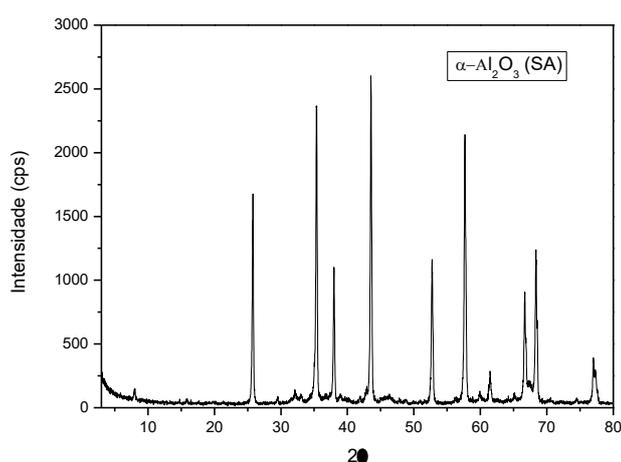
Figura 35 – Difratograma de raios X do precursor Sulfato de Alumínio.



Fonte: a autora.

O difratograma de raios X apresentado na Figura 36 corresponde à fase α -alumina (em pó) obtida a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio a temperatura de 1200°C sob taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante duas horas.

Figura 36 – Difratograma de raios X da α -alumina (pó) decomposta a partir do Sulfato de alumínio a $1200^\circ\text{C}/5^\circ\text{C}/\text{min}/2\text{h}$.



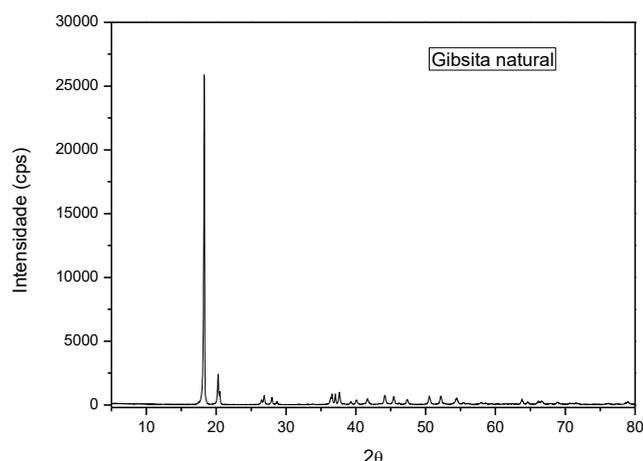
Fonte: a autora.

Observa-se na Figura 36 a completa decomposição do precursor sulfato de alumínio hidratado nestas condições de aquecimento, como também foi observado

na análise termogravimétrica (Figura 41). Considerando o padrão de raios X mostrado na Figura 36 observa-se claramente a formação dos picos bem definidos do óxido de alumínio em sua fase mais estável a α -alumina, com os picos característicos na região correspondente a $2\theta = 25 - 80^\circ\text{C}$ em conformidade com a ficha padrão JCPDS: 10 - 173, revelando a presença de um material romboédrico ou trigonal, característico da α -alumina.

Na Figura 37 está apresentado o difratograma da gibsita em sua forma natural. Conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), o difratograma obtido para a gibsita natural conforme a ficha padrão JCPDS: 33-0018 revela a presença de um material monoclinico, característico da gibsita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) cujos picos identificados em $2\theta = 18,28, 20,3, 26,89, 28,98^\circ$, e os picos entre $30 - 80^\circ$, são atribuídos a este material (WANG et al., 2006; ZHU et al., 2010), pode-se verificar que todos os picos detectáveis são atribuídos aos picos da gibsita.

Figura 37 – Difratograma de raios X da gibsita natural.

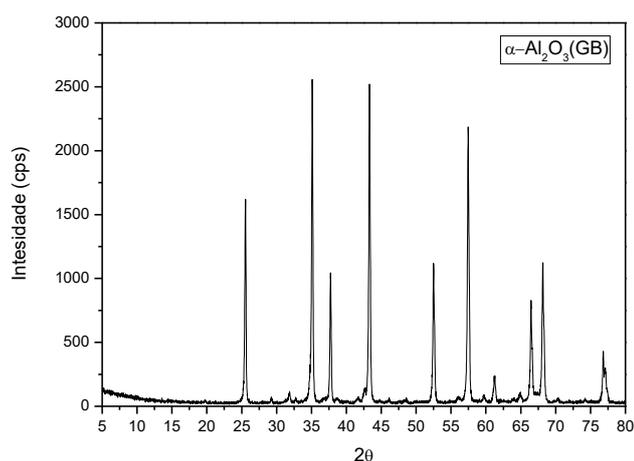


Fonte: a autora.

Na Figura 38 está apresentado o difratograma da fase α -alumina (em pó) obtida a partir da transformação térmica da gibsita sob as mesmas condições utilizadas para o outro precursor (sulfato de alumínio), sob a temperatura de 1200°C e taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante duas horas. Conforme a difração de raios X verifica-se que a fase α -alumina foi formada com sucesso, o que evidencia-se de acordo com os picos característicos refletidos em $2\theta = 25 - 80^\circ\text{C}$, do óxido de alumínio em sua fase mais estável a α -alumina, conforme a ficha padrão JCPDS: 10-173, revelando a presença da fase α -alumina pura.

A desidratação da gibsita, ou seja, sua decomposição e consequente mudança de fase é através da transformação de fase das aluminas até a fase mais estável a alfa (α -alumina) (INGRAM-JONES et al., 1996). A evolução da mudança de fase e a cinética de desidratação da gibsita dependem das taxas de aquecimento, tamanho de partícula, e as condições atmosféricas (por exemplo, pressão de vapor de água) (WHITTINGTON; ILIEVSKI, 2004). As transformações de fase realizadas para a decomposição da gibsita utilizada neste trabalho foram baseadas em um trabalho desenvolvido por Silva et al., (2016), até chegar à fase gama-alumina, em que foi avaliada a influência da calcinação nas variações de fase da alumina, partindo da gibsita como precursor e avaliando as fases presentes em cada variação de temperatura.

Figura 38 – Difratoograma de raios X da α -alumina (pó) decomposta a partir da gibsita a 1200°C/5°C/min/2h.



Fonte: a autora.

Foi observado para a decomposição do precursor sulfato de alumínio (BARBOSA, 2015) que o material calcinado até 1000 °C é formado por estruturas amorfas, a exemplo a fase gama-alumina, mas quando calcinados acima de 1100 °C a estrutura cristalina começa a aparecer. Para o precursor gibsita até 900°C a fase gama-alumina ainda encontra-se presente, no entanto em 1000°C já se observa a presença de fases cristalinas características da α -alumina. Diante destes estudos esta temperatura de decomposição dos precursores a 1200°C foi definida como a temperatura ótima e a fase mais estável do óxido de alumínio a α -alumina foi formada sem a presença de impurezas e favorável a fabricação das membranas

cerâmicas α -alumina, que serão utilizadas como suportes cerâmicos para as membranas zeolíticas aqui pesquisadas.

4.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Através da análise química semi-quantitativa por Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) foi possível analisar a composição química como também a presença de impurezas das amostras de α -alumina obtidas a partir da decomposição do sulfato de alumínio e da gibsita.

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de composição química na forma de óxidos da α -alumina obtidas a partir da decomposição dos precursores sulfato de alumínio e a gibsita.

Tabela 8 – Composição química da α -alumina (pó) proveniente da decomposição do sulfato de alumínio e gibsita.

Amostra	%SiO ₂ (mássico)	%SiO ₂ (molar)	%Al ₂ O ₃ (mássico)	%Al ₂ O ₃ (molar)	%CaO (mássico)	%CaO (molar)
α -Al ₂ O ₃ (SA)	0,17	0,3	98,9	98,7	0,5	0,9
α -Al ₂ O ₃ (GB)	0,7	1,3	98,7	98,4	0,2	0,3

Fonte: a autora.

De acordo com os resultados exibidos na Tabela 8 é possível verificar a alta percentagem de óxido de alumínio para ambos os produtos (α -alumina), provenientes de seus respectivos precursores. Verifica-se a presença de óxido de cálcio, com teor de 0,5 e 0,2%.

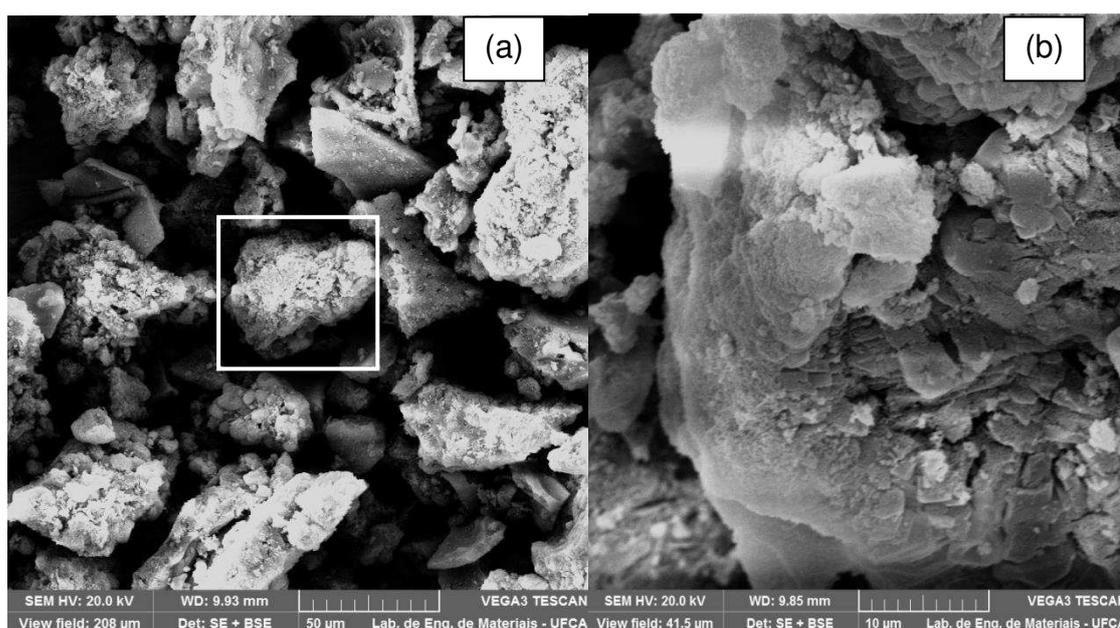
Esta alta percentagem de Al₂O₃ é propício a conferir à membrana cerâmica as características necessárias à aplicação desejada neste estudo. Estes resultados caracterizam também uma efetiva transformação de fase, em que foi observado que as amostras de aluminas apresentaram um alto grau de pureza, compatível com as aluminas comerciais (OTHMEIR, 1992). O método de preparação utilizado neste trabalho mostrou-se adequado para a síntese da α -alumina, obtendo-se um material puro e homogêneo, corroborando com os resultados de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As amostras apresentaram pureza satisfatória para serem empregadas na preparação das membranas cerâmicas a serem utilizadas nesta pesquisa.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 39 e 40 são apresentadas as micrografias da α -alumina (pó) ampliadas 1000 e 5000 vezes, obtidas a partir da decomposição dos precursores sulfato de alumínio e gibsita, sob aquecimento a 1200°C. Em ambas as micrografias podem ser observadas características morfológicas da α -alumina (GHASRI-KHOUZANI et al., 2009).

Identifica-se a presença de partículas aglomeradas, com formatos alongados e irregulares, observa-se também uma microestrutura heterogênea com regiões de grãos grandes e regiões de grãos pequenos com a presença de poros intergranulares.

Figura 39 – Micrografia da α -alumina (pó) decomposta a partir do Sulfato de alumínio a 1200°C/5°C/min/2h, ampliadas (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.

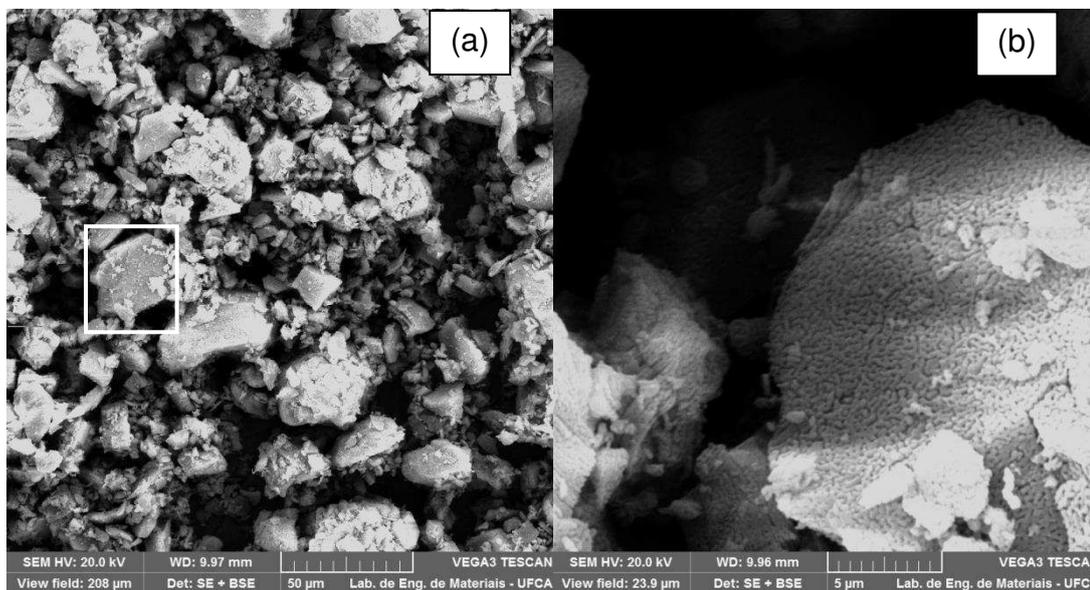


Fonte: a autora.

Na Figura 40 em ampliações maiores verifica-se a presença de aglomerados com aspecto de esponjas irregulares e heterogêneas. Com uma distribuição de tamanho variando de 25 μm a 50 μm para os aglomerados da α – alumina (pó) obtida a partir da decomposição do sulfato de alumínio (Figura 39), assim como partículas menores de aproximadamente 2,5 μm a 5 μm que se unem para formar aglomerados. Para a α – alumina (pó) obtida a partir da decomposição da gibsita

(Figura 40) verifica-se a presença de partículas medindo aproximadamente de 15 a 50 μm (NAMPI et al., 2011).

Figura 40 – Micrografia da α -alumina (pó) decomposta a partir da gibsita a 1200°C/5°C/min/2h, ampliadas (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.

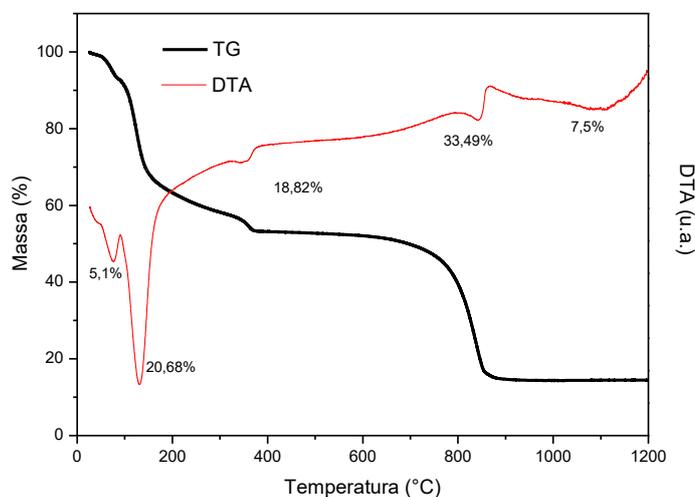


Fonte: a autora.

4.2.4 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica a partir das técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas para os precursores sulfato de alumínio e gibsita.

Figura 41 – Curvas termogravimétricas e térmicas do sulfato de alumínio.



Fonte: a autora.

Na Figura 41 estão mostradas as curvas típicas TG-DTA do sulfato de alumínio. Os eventos principais de perda de massa que ocorrem nos seguintes intervalos de temperatura:

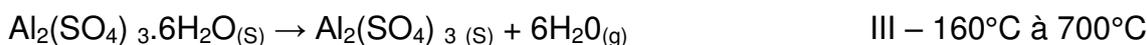
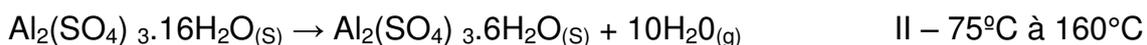
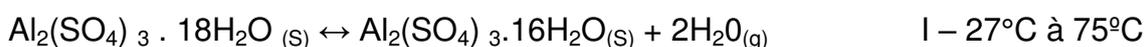
(i) Em aproximadamente 74,7 °C e 132,88 °C, dois picos endotérmicos relacionados à perda de água livre e adsorvida no sulfato de alumínio, correspondendo a uma perda de massa de 5,1 % e 20,68%, respectivamente.

(ii) Em torno de 354 °C observa-se um pequeno pico endotérmico onde ocorre praticamente toda a decomposição da água de hidratação do sulfato de alumínio, com uma percentagem de 18,82% em perda de massa nessa região. Continuando sua decomposição acima desta temperatura.

(iii) Em torno de 842 °C observa-se outro pico endotérmico que corresponde a dessulfurização do sulfato de alumínio.

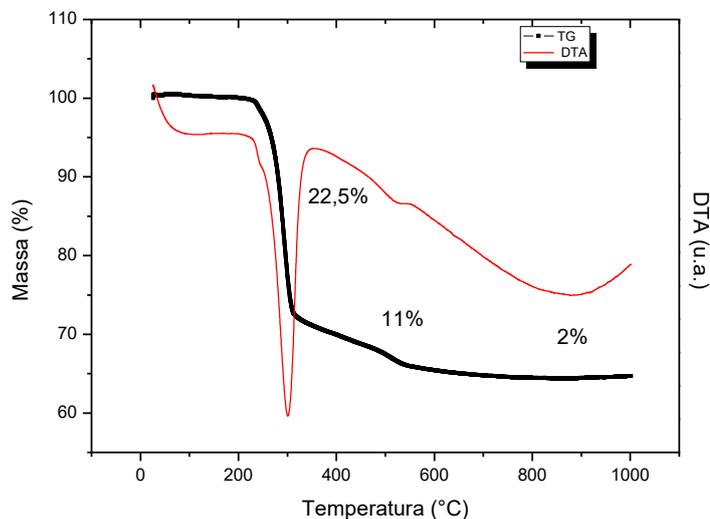
(iv) Na temperatura de 863 °C foi observado um pico exotérmico na curva de DTA, provavelmente este pico está relacionado à transformação de fase da alumina de transição existente nessa temperatura δ-alumina e θ-alumina, indicando uma possível modificação da capacidade calorífica do material e possível desenvolvimento de uma nova fase. No entanto, para a total decomposição do precursor são necessárias elevadas temperaturas, superiores a 900 °C.

De acordo com os dados relatados por Pelovski et al., (1992) e Çilgi e Cetisli (2009), a decomposição do sulfato de alumínio hidratado $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ consiste de quatro etapas principais que são formadas por subetapas. As etapas de desidratação iniciam na faixa de temperatura de 27°C à aproximadamente 700°C e a etapa de decomposição do sulfato se inicia em 700°C. Conforme pode ser observado nas equações químicas que demonstram o processo:



Na Figura 42 estão mostradas as curvas típicas TG-DTA da gibsita natural.

Figura 42 - Curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica da Gibsita natural.



Fonte: a autora.

A interpretação das curvas de TG/DTA da gibsita conduz aos seguintes resultados:

(i) Pode-se observar que a desidratação ocorre em duas etapas principais (aproximadamente em 300°C e 525°C) (ZHU et al., 2010; MALKI et al., 2014).

(ii) O primeiro pico endotérmico observado pela curva DTA em 300°C apresenta uma perda de massa de aproximadamente 22,5%, referente à remoção de moléculas de água fisiosorvida.

(iii) Na segunda etapa, observa-se um pico endotérmico correspondendo à perda de massa de 11% e centrada em 525°C, referente à perda de grupos hidroxilas provenientes, provavelmente, da transformação de boemita em γ -alumina.

A perda de massa de 11% ocorrida nessa etapa é inferior ao valor esperado pela literatura de 15%, na transformação de fase boemita para γ -alumina (VISHISTA; GNANAM, 2004) e a partir desta temperatura até 1000°C observa-se a perda de 2%.

Com base nas classificações das regiões de decomposição para ambos os precursores sulfato de alumínio e gibsita, foram calculadas as perdas de massa para cada faixa de temperatura descrita, cujos resultados encontram-se na Tabela 9.

A partir destes resultados disponibilizados na Tabela 9 verifica-se que para o precursor sulfato de alumínio a maior região de perda de massa corresponde à

região de 353,77- 842,27°C com o percentual de 33,49%, correspondente à perda de água fisiosorvida e adsorvida, bem como ao início da decomposição do sulfato de alumínio. De acordo com estes resultados verificou-se que a perda de massa total foi de aproximadamente 85,59%. Para a gibsita a maior região de perda de massa concentra-se na região inicial da decomposição que corresponde à desidratação que ocorre, a perda de peso total observada na análise foi de 35,5%.

Tabela 9 – Quantificação dos eventos de perda de massa dos precursores sulfato de alumínio e gibsita.

Precursores	Perda de massa (%)					Total
	27– 74,79°C	74,79 – 132, 88°C	132,88 - 353,77°C	353,77- 842,27°C	842,27- 1200°C	
Sulfato de alumínio	5,1	20,68	18,82	33,49	7,5	85,59
	26 – 300°C		300 – 525°C		525 – 1000°C	
Gibsita	22,5		11		2	35,5

Fonte: a autora.

4.3 SUPORTES CERÂMICOS α -ALUMINA/SULFATO E α -ALUMINA/GIBSITA

4.3.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos suportes cerâmicos α -alumina obtidos a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização de seus respectivos precursores sulfato de alumínio (SC α -Al₂O₃ SA) e gibsita (SC α -Al₂O₃ GB) encontram-se nas Figuras 43 e 44.

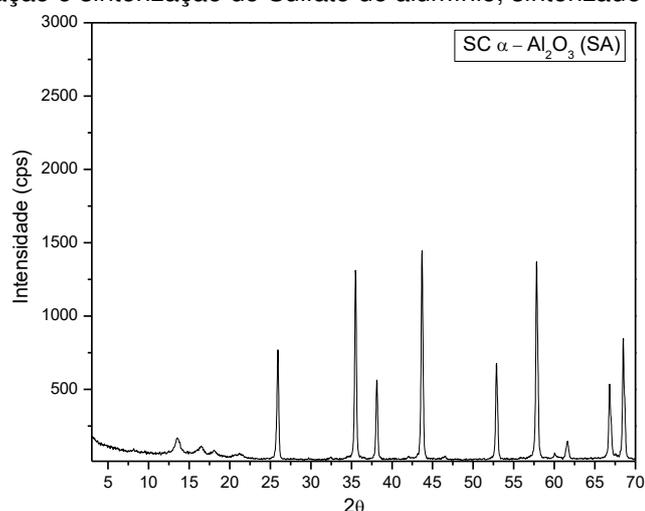
Identifica-se os picos característicos da fase α -alumina compreendidos em 25, 35, 37 e 43° como também no intervalo entre 52 e 68°, caracterizando a manutenção do óxido de alumínio em sua fase mais estável a α -alumina após o processo de conformação, compactação e sinterização, estes valores encontram-se em conformidade com a ficha padrão JCPDS: 10-173.

A partir dos difratogramas também foi possível verificar que as intensidades destes picos característicos diminuiram em relação aos picos da α -alumina (pó) – Figuras 36 e 38. Este fato pode ser justificado em função da compactação dos pós de α -alumina em forma de disco para a formação da membrana cerâmica, levando a uma diminuição na intensidade dos picos cristalinos, no entanto, mesmo após o

processo de compactação com quatro toneladas e sinterização a 1300°C a fase alfa foi mantida e as estruturas continuam com suas características cristalográficas.

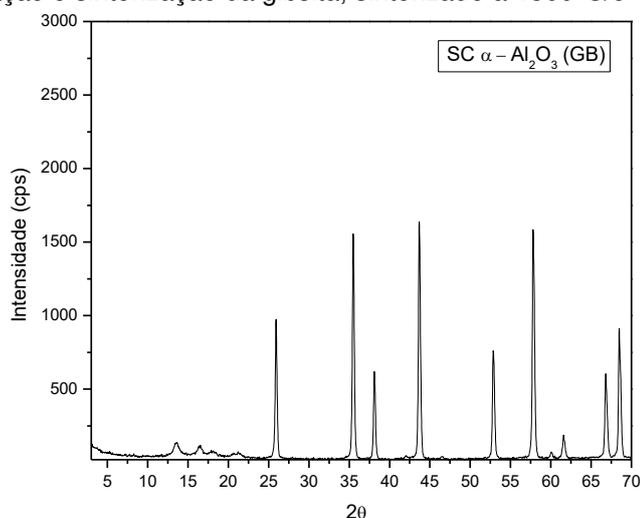
A partir dos resultados da análise por difratometria de raios X pode-se concluir que houve a formação dos suportes cerâmicos α -alumina propostos neste trabalho. A estabilidade química, térmica, hidrotérmica e mecânica destes suportes cerâmicos para o objetivo os quais se destinam são extremamente importantes, tendo em vista que as sínteses das membranas zeolíticas geralmente são preparadas a temperaturas elevadas e condições hidrotérmicas.

Figura 43 – Difratoograma de raios X do suporte cerâmico α -alumina obtido a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização do Sulfato de alumínio, sinterizado a 1300°C/5°C/min/2h.



Fonte: a autora.

Figura 44 – Difratoograma de raios X do suporte cerâmico α -alumina obtido a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização da gibsita, sinterizado a 1300°C/5°C/min/2h.



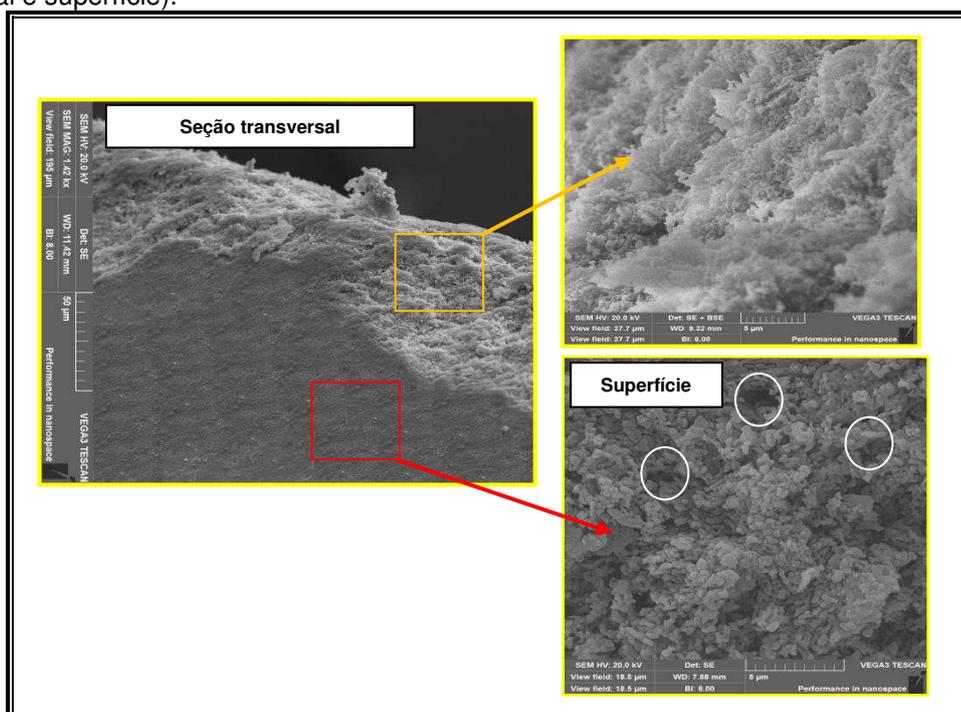
Fonte: a autora.

Os principais requisitos exigidos para uma membrana cerâmica (utilizada como suporte cerâmico) na síntese das membranas zeolíticas correspondem à alta estabilidade em condições hidrotérmicas e síntese alcalina, baixa resistência de permeação e afinidade com o material que será disposto na camada da membrana, neste caso uma zeólita. Algumas destas características já foram observadas, como discutidas no item 4.4 na síntese das membranas zeolíticas, nas quais os suportes cerâmicos aqui sintetizados exibiram excelência em algumas destas características, tais como estabilidade térmica, química e mecânica. Estando estas aptas a serem avaliadas também em relação à permeabilidade e seletividade.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura para os suportes cerâmicos obtidos a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização a 1300 °C dos precursores sulfato de alumínio e gibsita respectivamente, tanto da seção transversal quanto à superfície dos suportes cerâmicos, podem ser observados por meio das Figuras 45 e 46.

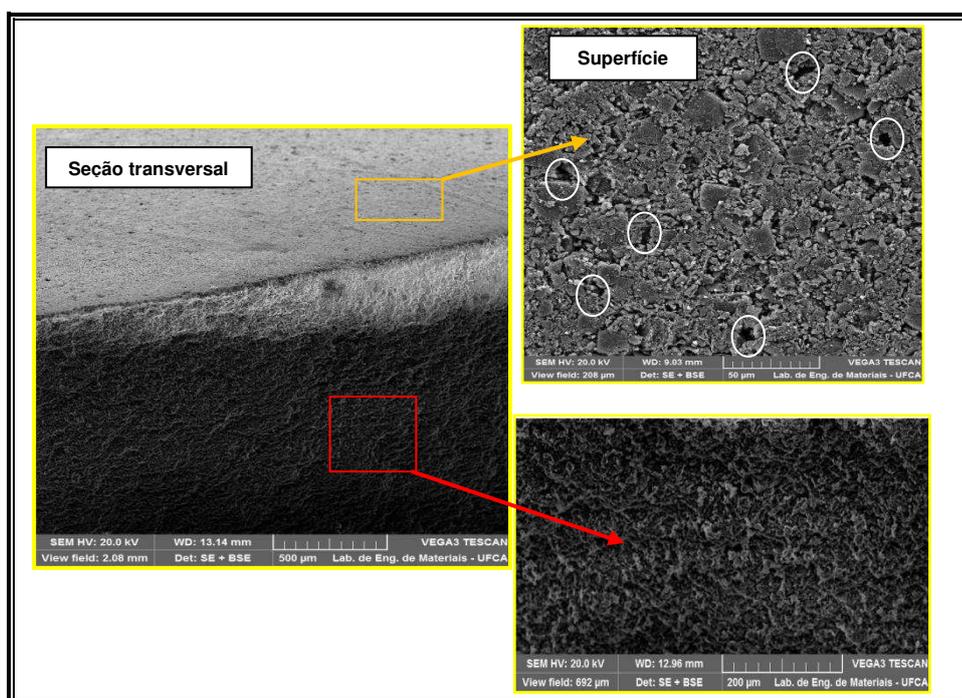
Figura 45 - Micrografia do suporte cerâmico α -alumina obtido a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização do **Sulfato de alumínio**, sinterizado a 1300°C/5°C/min/2h (seção transversal e superfície).



Fonte: a autora.

De acordo com a micrografia apresentada na Figura 45, o suporte cerâmico (SC α -Al₂O₃ SA) obtido após sinterização a 1300°C, é possível observar uma microestrutura homogênea, na qual as partículas encontram-se distribuídas uniformemente apresentando-se em tamanhos micros, observa-se também a presença de poros intergranulares. É possível observar um tamanho médio de poros variando de 0,8 μ m à 2,5 μ m. Os aglomerados de partículas observado para a α -alumina foi relatado na literatura (BADKAR; BAILEY, 1976; DJURICICI et al., 1997). A superfície do suporte cerâmico não apresentou fissuras e uma homogeneidade na distribuição do tamanho das partículas.

Figura 46 – Micrografia do suporte cerâmico α -alumina a partir da decomposição, conformação, compactação e sinterização da **gibbsita**, sinterizado a 1300°C/5°C/min/2h (seção transversal e superfície).



Fonte: a autora.

Na Figura 46 está apresentada a micrografia do suporte cerâmico (SC α -Al₂O₃ GB) obtida após sinterização a 1300°C. Observa-se uma ampla distribuição de tamanho de partícula e grãos de forma irregular com poros intergranulares. Na superfície do suporte cerâmico são verificadas regiões com tamanhos médios de poros grandes variando de 9 μ m à 15 μ m, provenientes do empacotamento não homogêneo de partículas durante a etapa de conformação (prensagem), sendo

possível verificar uma distribuição heterogênea no tamanho das partículas, com regiões com grãos grandes e regiões com grãos pequenos.

A densificação do material tende a aumentar com a diminuição do tamanho das partículas, no entanto as partículas de tamanhos médios e grandes favorecem a formação dos poros (SCHWARTZ, 1998). As distribuições de tamanho foram classificadas em grãos de tamanho pequeno (2,5 μm), médio (5 μm) e grande ($\geq 15 \mu\text{m}$). Assim as morfologias dos suportes cerâmicos apresentados com distribuição de tamanhos de partícula homogênea e heterogênea podem ser aplicadas para o objetivo deste trabalho. A densificação, conferida pelas partículas pequenas proporciona resistência ao material, pois as partículas permanecem mais fortemente ligadas imprimindo certo grau de resistência à membrana (suporte), enquanto as partículas grandes favorecem a formação de espaços vazios (poros) necessários à permeação do fluxo através da membrana (GROZA, 1999).

4.4 MEMBRANAS ZEOLÍTICAS MOR/ α -ALUMINA/SULFATO E MOR/ α -ALUMINA/GIBSITA

4.4.1 Membranas Zeolíticas MOR/ α -Alumina/Sulfato, sintetizadas a partir dos métodos: Síntese Hidrotérmica, Dip – Coating e Transporte em fase vapor

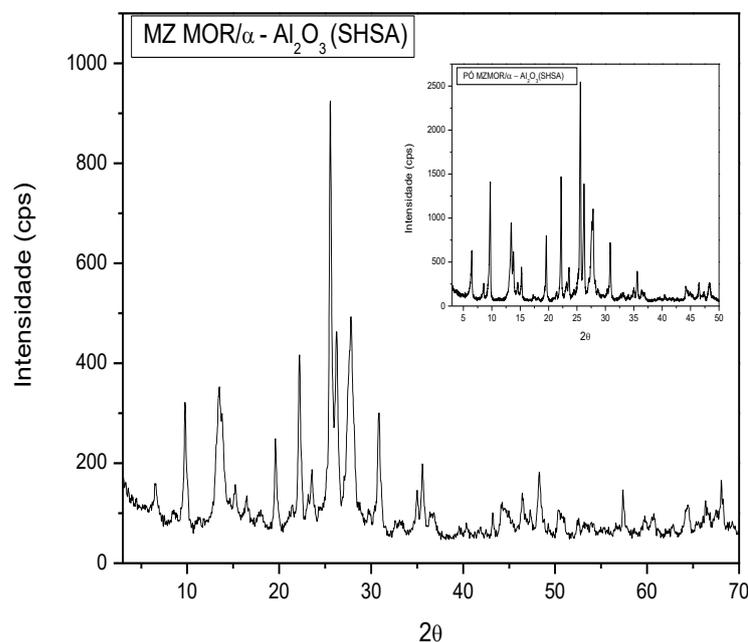
As membranas zeolíticas foram caracterizadas por Difractometria de raios X e Microscopia eletrônica de varredura. A técnica de difratometria de raios X objetiva verificar a formação do material cristalino, o tipo de estrutura obtida, a presença de fases contaminantes e conseqüentemente a identificação da fase zeolítica na membrana. A técnica de microscopia eletrônica de varredura é importante no que diz respeito à caracterização morfológica das membranas, a partir desta é possível observar as características do recobrimento (homogeneidade, formação de trincas ou fissuras, espessura do filme zeolítico depositado, poros). Estas caracterizações em conjunto determinam se houve a efetiva formação do filme zeolítico sobre o suporte cerâmico α – alumina.

4.4.1.1 Síntese Hidrotérmica

Na Figura 47 encontram-se os difratogramas da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir do sulfato de alumínio) pelo método de síntese hidrotérmica (MZMOR/ α – Al_2O_3 (SHSA)) e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.

De acordo com a Figura 47 pode-se verificar que o difratograma da MZMOR/ α – Al_2O_3 (SHSA) obtida a partir da síntese hidrotérmica apresenta a fase cristalina da zeólita mordenita, com os picos característicos da estrutura conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 049 – 0924) em 2θ igual a $6,5^\circ$ (110), $9,8^\circ$ (200), $19,7^\circ$ (330), $22,4^\circ$ (150), $25,8^\circ$ (202), $27,7^\circ$ (511) e $27,8^\circ$ (530), caracterizando a fase cristalina da zeólita MOR, não sendo identificadas outras fases secundárias de outras zeólitas, sendo considerado o material cristalino e puro.

Figura 47 – Difratogramas de raios X da membrana zeolítica MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA) obtida pelo método de síntese hidrotérmica e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.



Fonte: a autora.

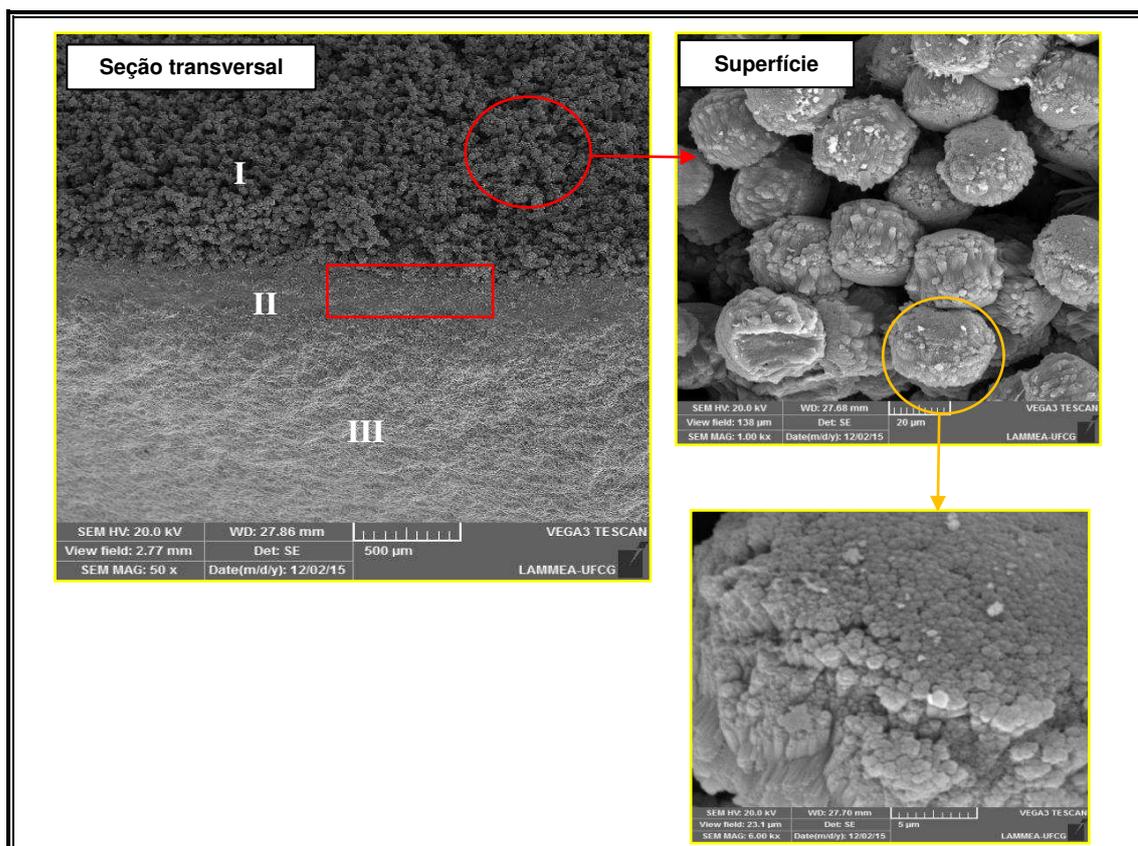
A presença dos picos característicos da zeólita mordenita confirma a formação da estrutura da membrana zeolítica (MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA)), isenta de defeitos, conforme pode ser verificado também na micrografia exibida na Figura 48. Verifica-se no difratograma referente à análise do pó proveniente da síntese

hidrotérmica da membrana zeolítica a presença dos picos característicos da zeólita mordenita exibindo uma elevada cristalinidade, sendo confirmado pela intensidade dos seus picos. Ao comparar o difratograma referente à análise do pó (Figura 47) com a Figura 30 (d) evidencia-se uma alta cristalinidade. Quando se compara ao difratograma da membrana zeolítica este exibe uma menor intensidade dos picos, este fato pode ser justificado pela película fina de zeólita que se forma sobre a membrana cerâmica, ou até a própria adaptação com que é realizada a análise de difratometria da membrana.

As micrografias da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtida a partir do sulfato de alumínio) pelo método de síntese hidrotérmica (MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA)), encontram-se apresentadas na Figura 48, sendo evidenciada a seção transversal e superficial proveniente da síntese.

Através da seção transversal da membrana zeolítica exibida na Figura 48, pode-se verificar três regiões distintas. Na primeira região observa-se uma camada zeolítica homogênea distribuída uniformemente composta por cristais da zeólita mordenita, constatando-se mais evidentemente com a ampliação da superfície da membrana zeolítica, observa-se que a camada zeolítica revestida tem boa adesividade e uniformidade, com espessura de aproximadamente 62,5 μ m. Verifica-se a partir das micrografias que estas apresentam morfologias constituídas por agulhas que se aglomeram em formatos esféricos, a qual é característica da estrutura da zeólita mordenita, conforme foi observado na literatura por (ZHANG et al., 2002; ZHOU et al., 2012), estando em concordância com a morfologia da fase zeolítica MOR conforme Figura 34, não apresentando a presença de outras fases zeolíticas, os cristais zeolíticos apresentam-se com dimensões (tamanhos) praticamente iguais, mostrando-se altamente cristalinos. Na segunda região observa-se a interface entre a camada zeolítica mordenita e a membrana cerâmica α -alumina. Na terceira região da seção transversal da membrana zeolítica é observada a morfologia característica do suporte cerâmico (SC α -Al₂O₃ SA), em conformidade com a Figura 45.

Figura 48 – Micrografias da MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA) obtida pelo método de síntese hidrotérmica.

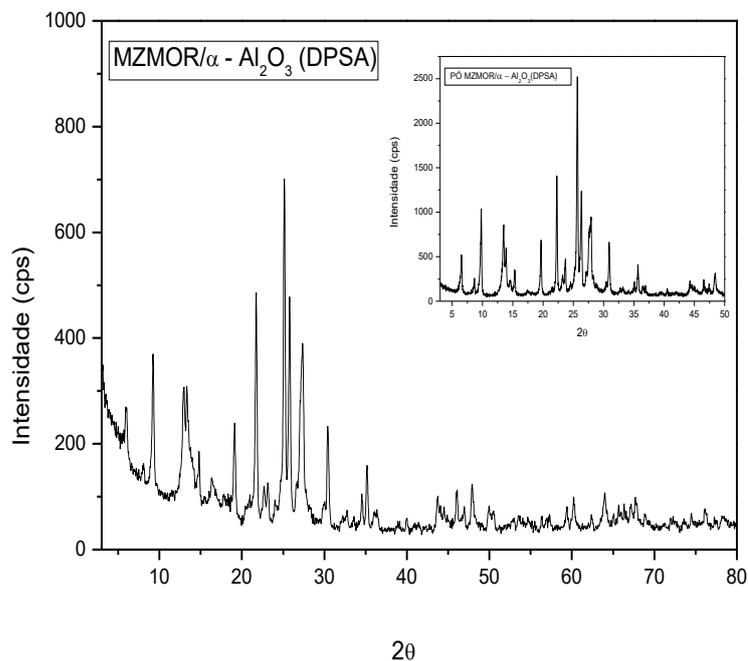


Fonte: a autora.

4.4.1.2 Dip-coating

Os difratogramas referente à membrana zeolítica (MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA)) obtida a partir da síntese pelo método de crescimento secundário: dip-coating e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese estão apresentados na Figura 49, identifica-se a efetiva formação da fase zeolítica a partir do difratograma que exhibe os picos característicos da zeólita mordenita como identificado anteriormente, sem evidencia de outras fases cristalinas (impurezas). O difratograma referente à análise do pó proveniente da síntese pelo método dip-coating exhibe também uma elevada intensidade relativa dos picos confirmando uma boa cristalinidade e elevada pureza dos cristais.

Figura 49 – Difratogramas de raios X da MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) obtida pelo método de crescimento secundário: dip - coating e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.



Fonte: a autora.

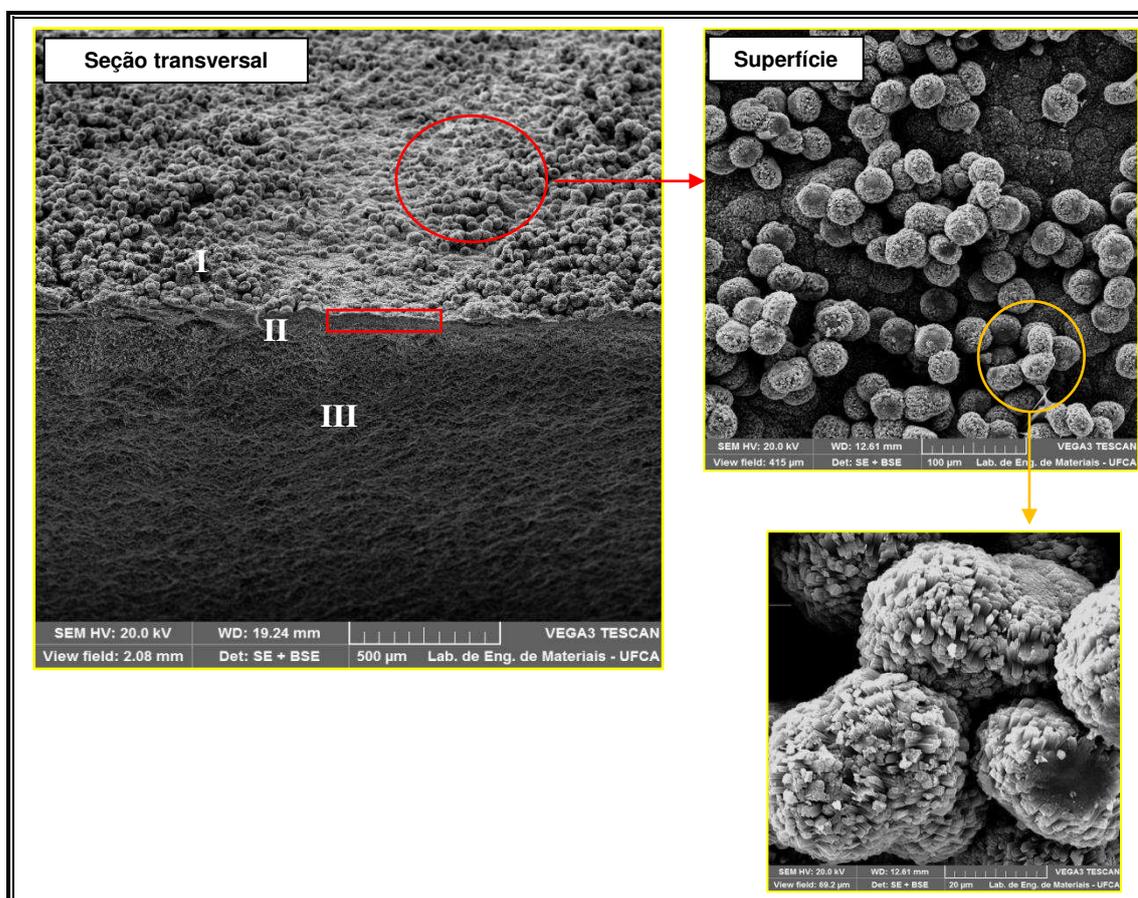
Na Figura 50 encontram-se as micrografias da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir do sulfato de alumínio) pelo método crescimento secundário: dip-coating (MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA)), e a seção transversal e superficial proveniente da síntese.

Podem-se verificar três regiões distintas: a primeira região corresponde ao filme zeolítico composto por cristais da zeólita mordenita distribuídos uniformemente. As micrografias exibiram as morfologias constituídas por agulhas que se aglomeram em formatos esféricos, sendo característica da estrutura da zeólita mordenita. Na segunda região verifica-se a interface entre a camada zeolítica mordenita e o suporte cerâmico α -alumina. Na terceira região da seção transversal é constatada a morfologia característica do suporte cerâmico.

Pode-se observar um crescimento mais acentuado de cristais zeolíticos da mordenita em determinadas regiões como se observa na ampliação da micrografia (Figura 50), este fato pode justificar-se pelo método de síntese utilizado, o crescimento secundário por dip-coating, pode ter conduzido ao favorecimento da cristalização da zeólita mais em uma região do que em outra, no entanto, independente disto os cristais zeolíticos encontram-se distribuídos uniformemente recobrendo todo o suporte cerâmico, com espessura de aproximadamente $83,3 \mu\text{m}$, o

que é perceptível a partir da micrografia é um aumento da camada zeolítica sobre o suporte cerâmico α -alumina, para este método de síntese.

Figura 50 - Micrografias da MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) obtida pelo método de crescimento secundário dip-coating.



Fonte: a autora.

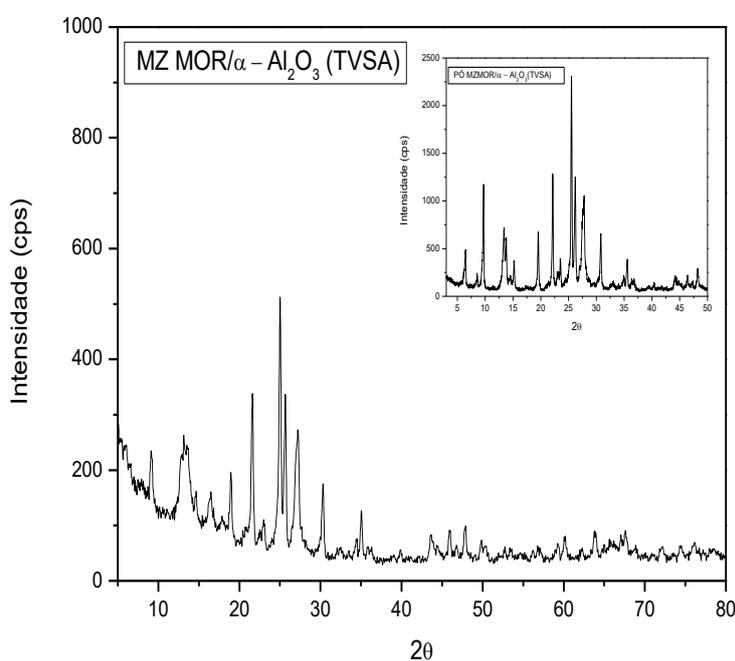
4.4.1.3 Transporte em fase vapor

Na Figura 51 está apresentado o difratograma de raios X da membrana zeolítica (MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA)) sintetizada pelo método de transporte em fase vapor e para fins de comparação o padrão de difração de raios X do pó da mordenita proveniente da síntese está anexado.

No difratograma da membrana zeolítica observam-se os picos característicos da zeólita mordenita, confirmando que a mesma foi a única fase zeolítica presente na superfície do suporte cerâmico α -alumina. A intensidade relativa dos picos confirma a cristalinidade e elevada pureza dos cristais na formação do filme de

mordenita. Assim como a intensidade relativa alta revelada no difratograma do pó da zeólita evidencia uma elevada cristalinidade do material zeolítico, não apresentando nenhuma impureza. O método de síntese de membranas zeolíticas por transporte em fase vapor mostra-se bastante vantajoso, uma das vantagens consiste no mínimo desperdício como também o consumo reduzido de reagentes químicos, o que é desejável para a produção em uma escala maior das membranas zeolíticas (JULBE, 2005).

Figura 51 – Difratogramas de raios X da MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) obtida pelo método de transporte em fase vapor e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.



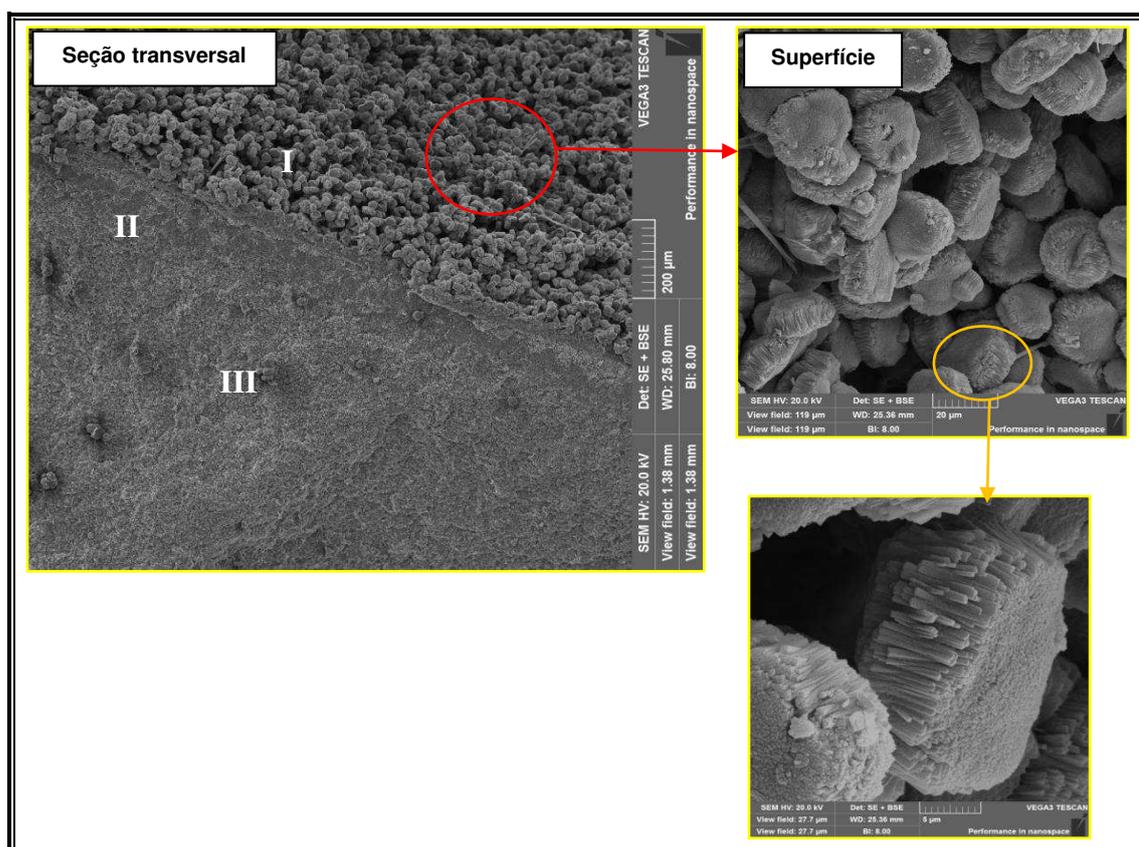
Fonte: a autora.

Na Figura 52 encontram-se as micrografias da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir do sulfato de alumínio) pelo método de transporte em fase vapor (MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA)), e a seção transversal e superficial proveniente da síntese.

Assim como discutido para as membranas zeolíticas obtidas pelos métodos de síntese hidrotérmica e dip-coating, a membrana zeolítica obtida pelo método de transporte em fase vapor não se mostrou diferente, exibindo em sua micrografia três regiões distintas. Na primeira região observam-se os cristais zeolíticos específicos da zeólita mordenita, distribuídos uniformemente formando um filme contínuo característica fundamental da membrana zeolítica. Na segunda região observa-se a

interface entre o filme zeolítico da mordenita, com espessura de aproximadamente 29 μm e o suporte cerâmico α -alumina. Na terceira região da seção transversal é possível verificar a morfologia característica do suporte cerâmico (SC α - Al_2O_3 SA), em conformidade com a Figura 45.

Figura 52 - Micrografias da MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA) obtida pelo método de transporte em fase vapor.



Fonte: a autora.

4.4.2 Avaliação dos três métodos de síntese utilizados na preparação das Membranas Zeolíticas MOR/ α -alumina (SA)

Para todos os difratograma de raios X das membranas zeolíticas mordenita sintetizadas sobre o suporte cerâmico α -alumina proveniente do sulfato de alumínio, a partir dos três métodos de síntese distintos (síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor) os picos referentes à estrutura da α -alumina não são exibidos. Este fato provavelmente é resultado de uma boa deposição do filme zeolítico, ou seja, um bom recobrimento sobre o suporte cerâmico α -alumina destacando-se apenas à fase zeolítica da mordenita, tais fatos também foram

observados na literatura (ZHANG et al., 2002; KAZEMIMOGHADAM; MOHAMMADI, 2010; CHEN et al., 2012).

Outro ponto que merece destaque refere-se à quantidade de sínteses para se obter um filme zeolítico homogêneo e livre de defeitos nas membranas zeolíticas. Alguns pesquisadores (QUEIROZ, 2010; KAZEMZADEH et al., 2012; SATO et al., 2012) já identificaram a necessidade de mais de uma síntese para se obter uma membrana livre de defeitos e com uma superfície uniforme. Para todas as membranas zeolíticas aqui sintetizadas uma única síntese foi realizada obtendo-se êxito.

O método de síntese por sementeira, nesta pesquisa o dip-coating, oferece uma possibilidade simples de reduzir o número de etapas requeridas para a preparação da membrana zeolítica, sem qualquer necessidade de etapas intermediárias. Tendo em vista os custos de produção, métodos tecnicamente simples como este produzem membranas de alta qualidade mostrando-se altamente atrativos. Como foi possível observar para a membrana zeolítica (MZMOR/ α -Al₂O₃ (DPSA)), conforme mostra a literatura (SUN et al., 2013; ZHANG et al., 2015b).

As condições de reação podem influenciar diretamente nas características da membrana zeolítica (morfologia, cristalinidade, porosidade, estrutura de camada zeolítica cristalina e a espessura do filme zeolítico) e em seus desempenhos (qualidade). Algumas destas condições estão relacionadas com o meio reacional, enquanto outras são devidas ao próprio método de síntese (TAVOLARO *et al.*, 2000). Portanto, para as membranas zeolíticas preparadas sobre o suporte cerâmico α -alumina (proveniente do sulfato de alumínio) o que se pode observar a partir dos difratogramas é que as membranas zeolíticas foram produzidas com sucesso a partir dos três métodos de síntese propostos, evidenciando as características cristalográficas da zeólita mordenita.

De acordo com os resultados exibidos das micrografias para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃ sintetizadas sobre o suporte cerâmico α -alumina obtido a partir do sulfato de alumínio, foi possível constatar que todas as membranas zeolíticas apresentaram a morfologia característica para este tipo de membranas, com uma distribuição homogênea e uniforme dos cristais zeolíticos da mordenita, sem a presença de impurezas, livres de defeitos e sem fissuras, corroborando com os resultados dos difratogramas de raios X destas membranas, confirmando a formação da estrutura da membrana zeolítica pelos três métodos de síntese,

evidenciando também que o suporte cerâmico não influenciou negativamente na síntese das membranas zeolíticas, tendo em vista que houve a formação de um filme contínuo de cristais zeolíticos para todas as membranas zeolíticas preparadas, cada membrana zeolítica apresentou uma espessura da camada zeolítica diferente em função do método de síntese utilizado.

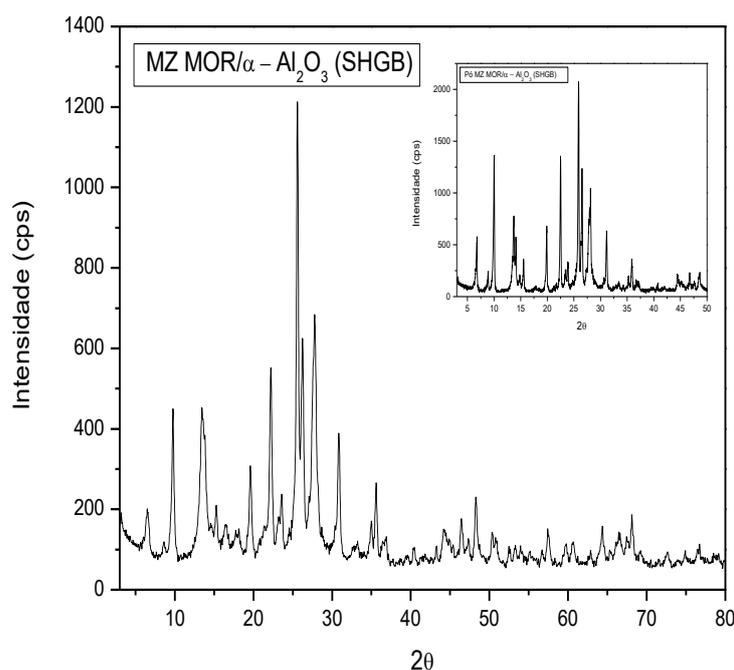
Confirmando assim que as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SA) encontram-se aptas aos testes de separação (emulsões) óleo/água aos quais foram submetidas.

4.4.3 Membranas Zeolíticas MOR/ α -alumina/gibbsita sintetizadas a partir dos métodos: Síntese Hidrotérmica, Dip – Coating e Transporte em fase vapor

4.4.3.1 Síntese hidrotérmica

Na Figura 53 encontram-se os difratogramas da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir da gibbsita) pelo método de síntese hidrotérmica (MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB)) e o respectivo pó da zeólita mordenita oriundo da síntese.

Figura 53 – Difratogramas de raios X da MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) obtida pelo método de síntese hidrotérmica e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.

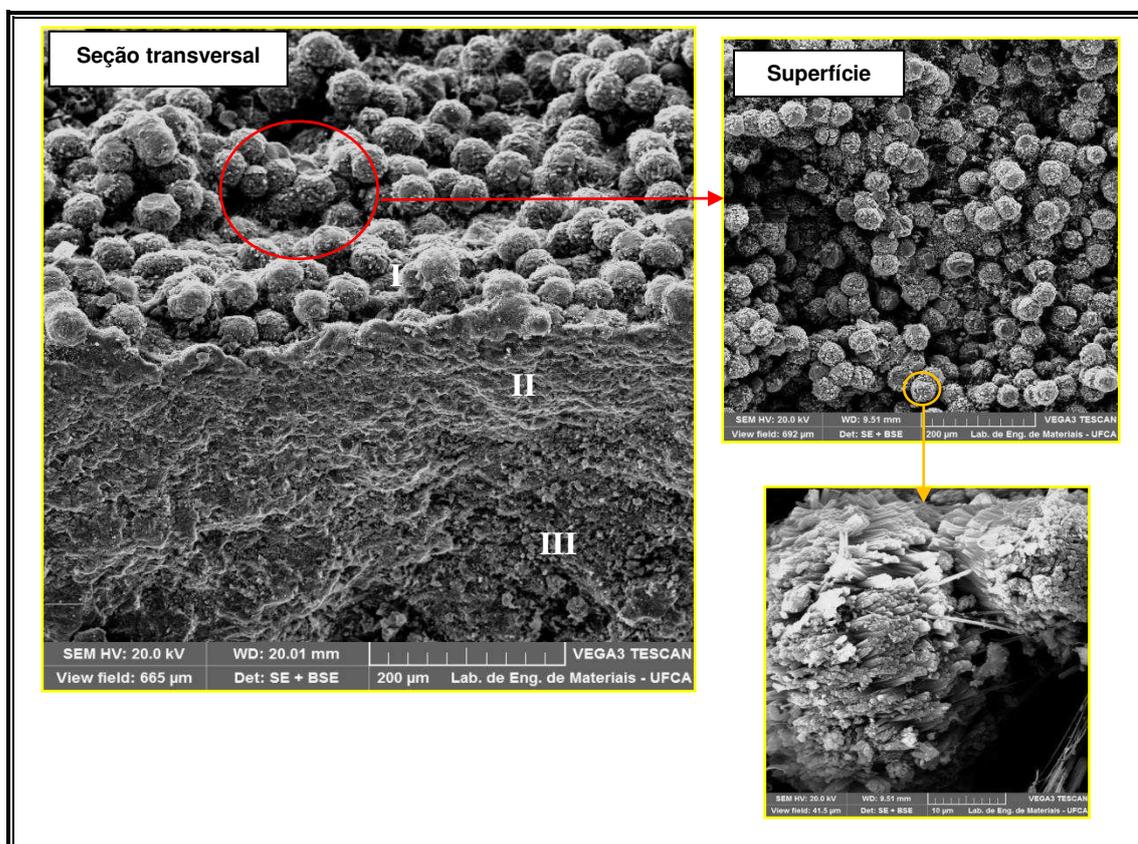


Fonte: a autora.

A partir do difratograma de raios X da membrana zeolítica MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB) é possível observar os picos característicos e bem definidos da zeólita mordenita refletidos em 2θ igual a $6,5^\circ$ (110), $9,8^\circ$ (200), $19,7^\circ$ (330), $22,4^\circ$ (150), $25,8^\circ$ (202), $27,7^\circ$ (511) e $27,8^\circ$ (530), caracterizando a fase cristalina da zeólita e confirmando a formação da camada zeolítica sobre o suporte cerâmico. O difratograma que se refere à análise do pó proveniente da síntese hidrotérmica da membrana zeolítica exibe os picos característicos da zeólita mordenita destacando-se uma elevada cristalinidade, sendo evidenciada a partir da intensidade dos seus picos. Os picos característicos da zeólita mordenita que evidenciam a efetiva formação da membrana zeolítica e da zeólita, estão presentes em ambos os difratogramas, no entanto, pode-se observar uma maior intensidade relativa destes picos para a zeólita mordenita na forma de pó.

Na Figura 54 encontram-se as micrografias da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir da gibsitita) pelo método de síntese hidrotérmica (MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB)), e a seção transversal e superficial proveniente da síntese.

Figura 54 – Micrografias da MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB) obtida pelo método de síntese hidrotérmica.



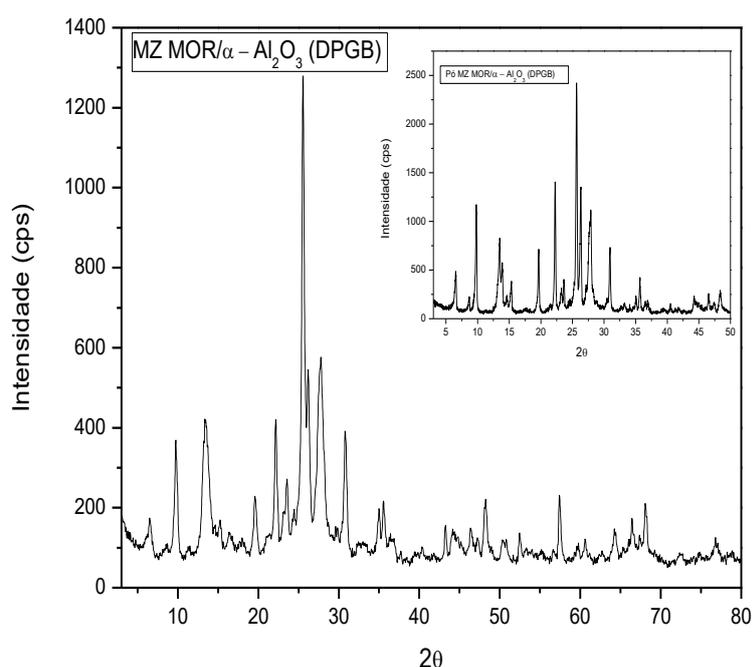
Fonte: a autora.

A partir da micrografia da seção transversal da membrana zeolítica, pode-se verificar três regiões diferentes. Na primeira região observa-se uma distribuição homogênea e bem uniforme de cristais zeolíticos sobre o suporte cerâmico α -alumina, formando um filme zeolítico, verificando-se um excelente recobrimento com os cristais da zeólita mordenita, com espessura de aproximadamente 68 μm . Na segunda região observa-se a interface entre o filme zeolítico da mordenita e o suporte cerâmico α -alumina. A micrografia da superfície da membrana zeolítica exibe uma morfologia semelhante a das zeólitas, constituídas por agulhas que se aglomeram em formatos esféricos, a qual é característica da estrutura da zeólita mordenita, conforme foi observado na literatura por (ZHOU et al., 2012). Na terceira região da seção transversal da membrana zeolítica é observada a morfologia característica do suporte cerâmico, em conformidade com a Figura 46.

4.4.3.2 Dip-coating

Na Figura 55 encontram-se os difratogramas da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir da gibsita) pelo método de crescimento secundário: dip-coating (MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB)) e o respectivo pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.

Figura 55 – Difratogramas de raios X da MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) obtida pelo método de crescimento secundário: dip-coating e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.

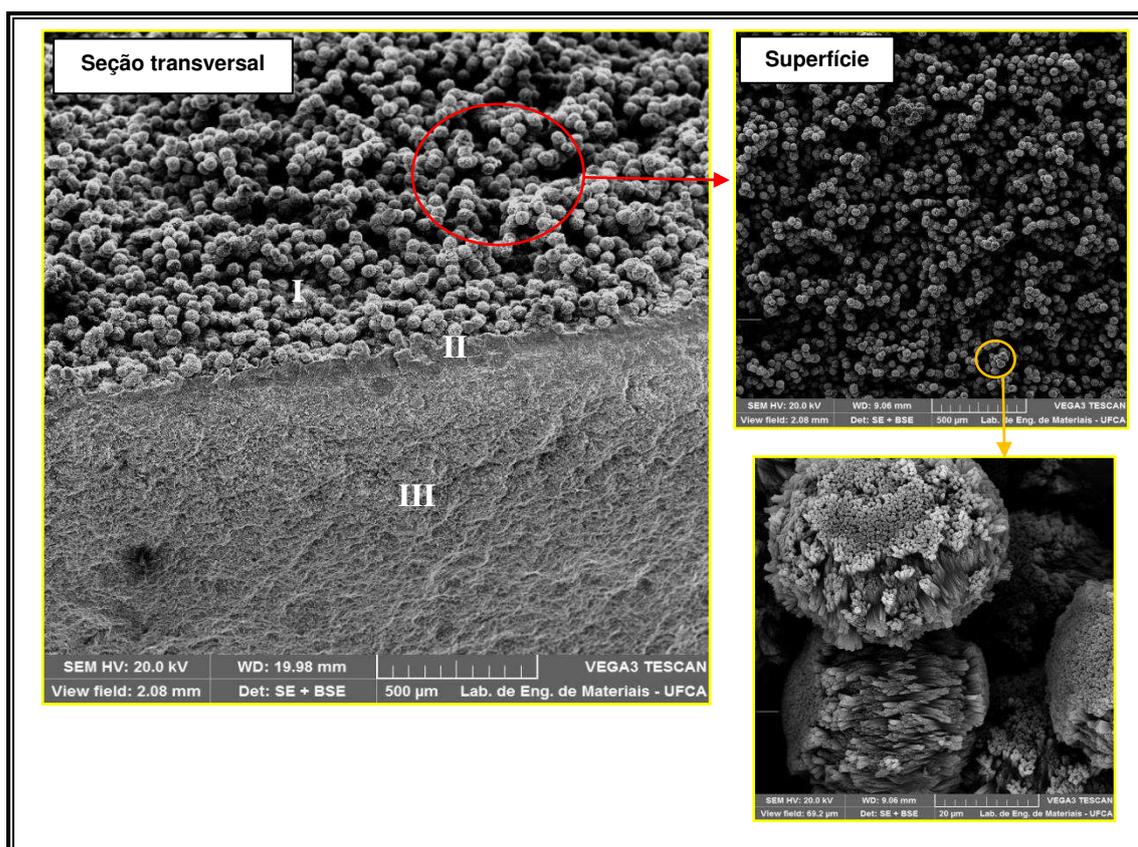


Fonte: a autora.

De acordo com o difratograma referente à membrana zeolítica (MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB)), observa-se a formação da fase zeolítica comprovada a partir dos picos característicos da zeólita mordenita exibidos no difratograma, não havendo a presença de outras fases zeolíticas. O difratograma referente à análise do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese pelo método dip-coating exibe também uma elevada cristalinidade, sendo confirmada pela intensidade relativa dos picos característicos da zeólita mordenita.

As micrografias da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir da gibsita) pelo método de crescimento secundário: dip-coating (MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB)), e a seção transversal e superficial proveniente da síntese encontram-se na Figura 56.

Figura 56 – Micrografias da MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) obtida pelo método de crescimento secundário: dip-coating.



Fonte: a autora.

De acordo com as micrografias mostradas na Figura 56 constata-se através da seção transversal à presença de três regiões distintas. Na primeira região verifica-se a formação do filme zeolítico, com espessura de aproximadamente 83 μm

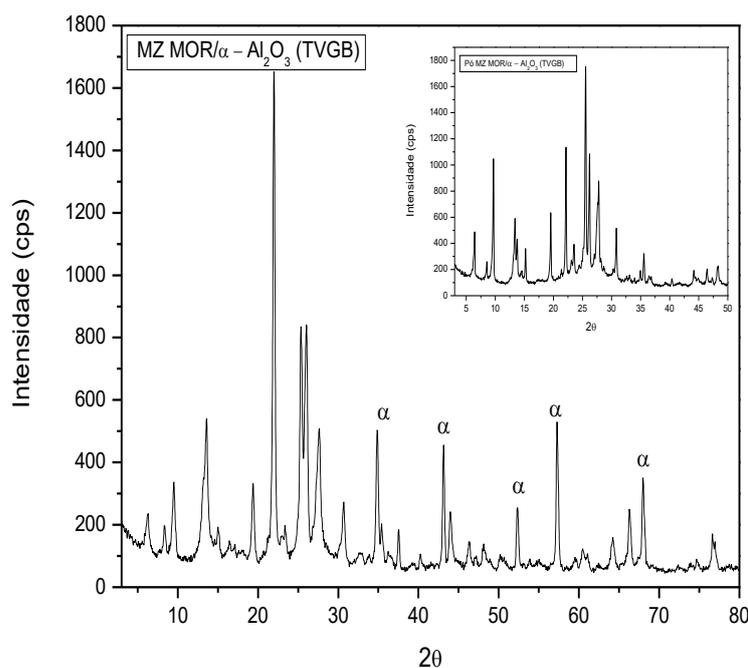
e a distribuição uniforme destes cristais zeolíticos sobre o suporte cerâmico α -alumina, verificado na terceira região. A segunda região refere-se à interface entre o filme zeolítico da mordenita e o suporte cerâmico α -alumina.

4.4.3.3 Transporte em fase vapor

Na Figura 57 encontram-se os difratogramas da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir da gibsita) pelo método de transporte em fase vapor (MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB)) e o respectivo pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.

Conforme é mostrado no difratograma de raios X da membrana zeolítica (MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB)), Figura 57, como já caracterizado a partir dos difratogramas para as membranas zeolíticas anteriores foi possível observar os picos que evidenciam a formação do filme zeolítico sobre o suporte cerâmico α -alumina. Para o difratograma do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese pelo método de transporte em fase vapor observou-se também a formação dos picos bem resolvidos da fase mordenita, sem a presença de fases zeolíticas contaminantes.

Figura 57 – Difratogramas de raios X da MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) obtida pelo método de transporte em fase vapor e do pó da zeólita mordenita proveniente da síntese.



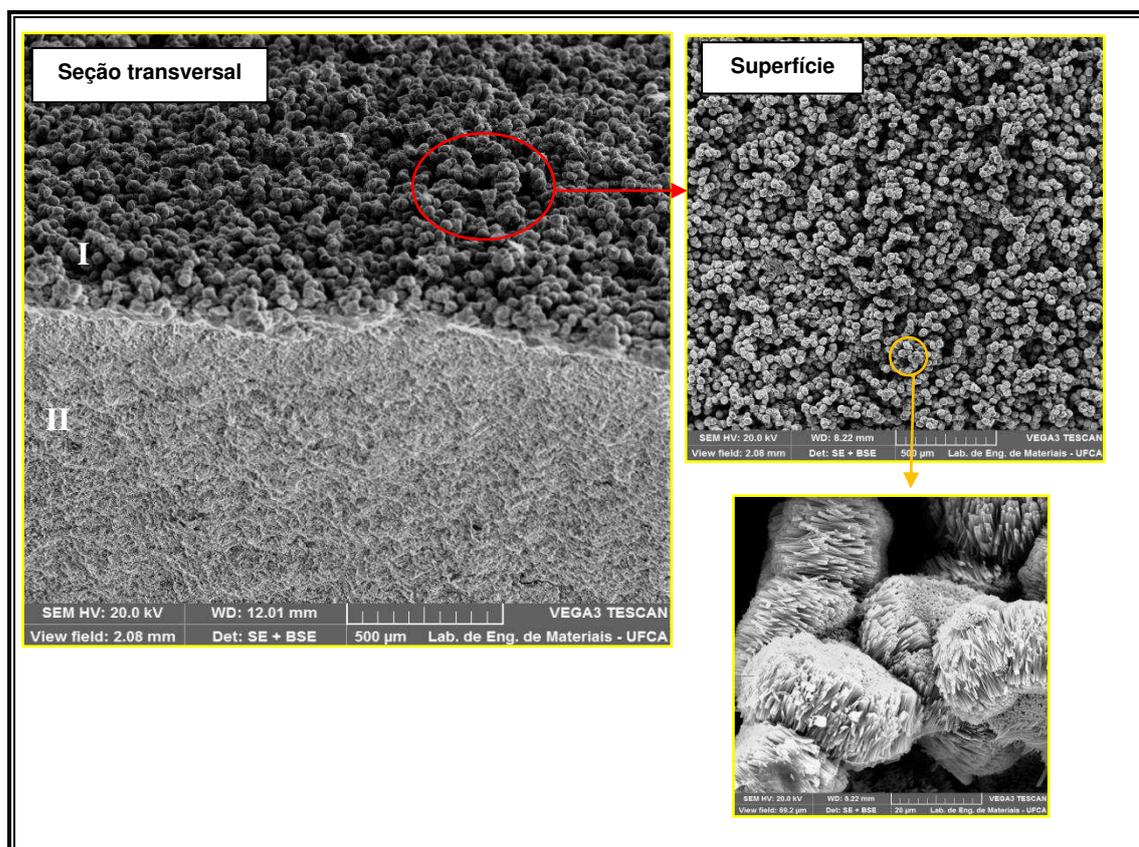
Fonte: a autora.

Para a MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) é observada a presença de fases cristalinas discretas da α -alumina evidenciadas pela presença dos picos característicos da fase alfa refletidos em 2θ igual a 35, 43, 58 e 68°, conforme pode ser visualizado na Figura 44. Este fato pode ser justificado pela presença de alguns espaços vazios nesta membrana zeolítica, o que pode ter acontecido durante a síntese da membrana, porém estes picos da fase alfa não são tão intensos confirmando que houve o recobrimento do suporte cerâmico com o filme zeolítico. Vale ressaltar que os suportes cerâmicos são submetidos ao processo de lavagem em uma solução de acetona, com o intuito de eliminar qualquer impureza e garantir uma melhor adesão da camada zeolítica sobre o suporte, além disso, os parâmetros de síntese influenciam em demasiado no produto final (membrana zeolítica), portanto são vários os fatores que podem ter levado ao não recobrimento total da superfície do suporte cerâmico. Outro ponto importante é que de acordo com o levantamento bibliográfico realizado como mostrado no item 2.2.2.2 (membranas zeolíticas), sobre os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais de 2000 a 2015, as membranas zeolíticas sempre exibem os picos característicos ao suporte cerâmico, o que não compromete as suas características.

Na Figura 58 encontram-se as micrografias da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina (obtido a partir da gibsitita) pelo método de transporte em fase vapor (MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB)), e a seção transversal e superficial proveniente da síntese.

De acordo com as micrografias mostradas na Figura 58 e através da seção transversal da membrana zeolítica exibida, pode-se verificar duas regiões distintas. Na primeira região observa-se uma distribuição homogênea e bem uniforme de cristais zeolíticos sobre o suporte cerâmico α -alumina, constituindo o filme zeolítico, com espessura de aproximadamente 16,6 μ m, verificando-se um bom recobrimento com os cristais da zeólita mordenita, confirmando a morfologia da zeólita a partir da ampliação com a micrografia da superfície. Na segunda região observa-se a morfologia característica ao suporte cerâmico α -alumina, a região da interface não foi observada para a MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

Figura 58 – Micrografias da MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) obtida pelo método de transporte em fase vapor.



Fonte: a autora.

4.4.4 Avaliação dos três métodos de síntese utilizados na preparação das Membranas Zeolíticas MOR/ α -alumina (GB)

A partir da caracterização por difratometria de raios X verifica-se que as membranas zeolíticas preparadas sobre o suporte cerâmico α -alumina (proveniente da gibsita) foram obtidas com sucesso a partir dos três métodos de síntese propostos (síntese hidrotérmica, crescimento secundário: dip-coating e transporte em fase vapor), exibindo uma excelente definição dos picos característicos da fase mordenita, confirmando a formação das membranas zeolíticas.

Os resultados exibidos das micrografias para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃ sintetizadas sobre o suporte cerâmico α -alumina obtido a partir da gibsita utilizando os três métodos de síntese: síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor, apresentaram membranas zeolíticas com excelentes características de recobrimento, com uma distribuição homogênea e uniforme dos cristais zeolíticos característicos da zeólita mordenita, sem a presença de impurezas,

livres defeitos e sem fissuras, corroborando com os resultados dos difratogramas de raios X destas membranas.

Foi possível observar também uma boa aderência destes cristais sobre o suporte cerâmico. Para todas as micrografias a morfologia mostrou-se semelhante, constituídas por partículas em formato de agulhas que se aglomeram em formatos esféricos, a qual é característica da estrutura da zeólita mordenita.

Portanto, as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(GB) foram produzidas com êxito, livres de defeitos e com cristais zeolíticos distribuídos uniformemente sobre a superfície do suporte cerâmico, mostrando-se aptas aos testes de separação (emulsões) óleo/água as quais foram submetidas.

4.4.5 Influência do Suporte Cerâmico α -alumina (SA) e α -alumina (GB) nas sínteses das Membranas Zeolíticas mordenita

Ao confrontar os resultados dos difratogramas de raios X das membranas zeolíticas mordenita MZMOR/ α -Al₂O₃(SA) mostradas nas Figuras 47, 49 e 51 para os métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor, respectivamente, com os difratogramas de raios X das membranas zeolíticas mordenita MZMOR/ α -Al₂O₃(GB) mostradas nas Figuras 53, 55 e 57, observa-se uma maior intensidade relativa dos picos característicos da fase zeolítica mordenita para as membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico α -alumina (proveniente da gibsita). Este comportamento pode ser justificado possivelmente por uma maior e melhor interação com este tipo de suporte cerâmico, conduzindo a uma melhor cristalização.

A partir dos resultados exibidos nos difratogramas também foi possível constatar a ausência dos picos característicos do suporte cerâmico α -alumina para todas as membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico proveniente da decomposição do sulfato de alumínio MZMOR/ α -Al₂O₃(SA) (para os três métodos de síntese). Diferentemente das membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico α -alumina proveniente da decomposição da gibsita, em que a membrana zeolítica obtida utilizando o método de transporte em fase vapor apresentou os picos referentes à fase alfa-alumina.

Também verificou-se para esta membrana zeolítica (MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB)) a formação de duas regiões nas micrografias, não sendo evidenciada a interface

entre o filme zeolítico e o suporte cerâmico. Comportamento diferente a todos os outros para as membranas zeolíticas apresentadas neste trabalho. Todos os parâmetros (mistura reacional, tempo, temperatura) podem influenciar no resultado final da membrana zeolítica, como relatado por outros pesquisadores Julbe, (2005) e Matsuda, (2012).

Durante a síntese das membranas zeolíticas uma camada relativamente fina de zeólita cristaliza na superfície e/ou nos poros do suporte poroso. Neste caso particular da membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB), a zeólita cristalizou apenas na superfície do suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB, não sendo possível a visualização da região caracterizada pela interface zeólita MOR/suporte α -Al₂O₃.

4.5 AVALIAÇÃO DOS SUPORTES CERÂMICOS E MEMBRANAS ZEOLÍTICAS EM TESTES DE PERMEAÇÃO DE ÁGUA E NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

4.5.1 Permeabilidade e Seletividade das Membranas

A caracterização de membranas consiste basicamente na determinação da natureza morfológica (cristalina para membranas inorgânicas) e funcional. A caracterização funcional é representada a partir da avaliação do fluxo permeado e a capacidade seletiva.

Para os suportes cerâmicos e membranas zeolíticas preparadas, além das características morfológicas e cristalinas determinadas, é primordial na análise de uma membrana, a medida de sua permeabilidade e seletividade. A membrana deve apresentar uma elevada permeabilidade, para que o processo de separação apresente fluxo alto e elevada capacidade seletiva.

Para a caracterização da permeabilidade e seletividade, os experimentos foram realizados em sistema contínuo, no qual foi utilizado água destilada e uma emulsão óleo/água de concentração 100 ppm, conforme descrito na metodologia (Seção 3.2.1.4).

O desempenho dos suportes cerâmicos (SC α -Al₂O₃ SA e SC α -Al₂O₃ GB) e membranas zeolíticas (MOR/ α -Al₂O₃ SA e MOR/ α -Al₂O₃ GB) sintetizadas a partir dos métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor são discutidos nesta seção.

4.5.1.1 Suportes cerâmicos α -alumina/Sulfato e α -alumina/Gibsite

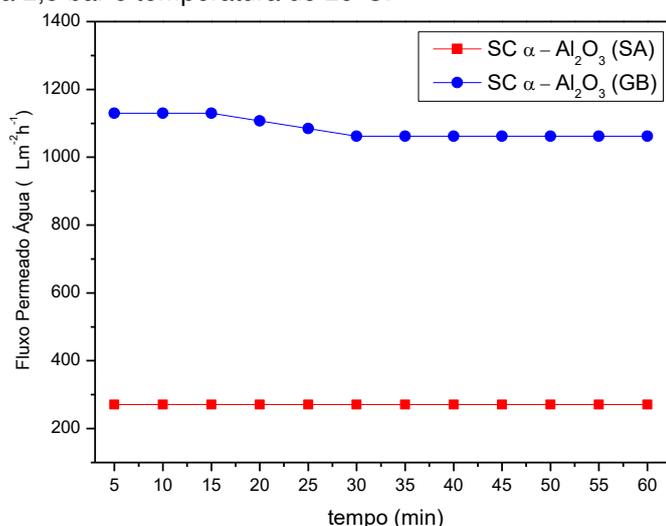
As medidas de fluxo de água para os suportes cerâmicos (SC α -Al₂O₃ SA e SC α -Al₂O₃ GB) em função do tempo é mostrado na Figura 59.

Observar-se que o fluxo de água no suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA manteve-se constante durante os 60 min de operação do sistema. O valor do fluxo de água através do suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA foi de 272 L m⁻²h⁻¹.

Para o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB, o comportamento do fluxo de água manteve-se praticamente constante com um leve declínio, com estabilização em 30 minutos após o início da operação do sistema. O maior valor do fluxo de água foi 1130 L m⁻²h⁻¹ nos primeiros minutos de operação, estabilizando em 1063 L m⁻² h⁻¹ com uma redução de 6%. Esta redução ocorre em virtude da hidratação do suporte, levando a uma diminuição do fluxo permeado de água (SILVA, M. et al., 2014).

Constata-se, a partir da Figura 59 que existe diferença nos comportamentos dos fluxos de água para os dois suportes cerâmicos. As medidas de fluxo de água no suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB é superior ao fluxo no suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA, sendo em média 3 vezes maior. Ressaltando que mesmo que estes suportes tenham sido preparados sob condições semelhantes como conformação e sinterização durante todo o processo para sua obtenção, ao final, no entanto, estes apresentam características como porosidade, diâmetro médio de poro e tortuosidade distintos.

Figura 59 – Fluxo permeado de água em função do tempo para os suportes cerâmicos (SC α -Al₂O₃ SA e SC α -Al₂O₃ GB) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.



Fonte: a autora.

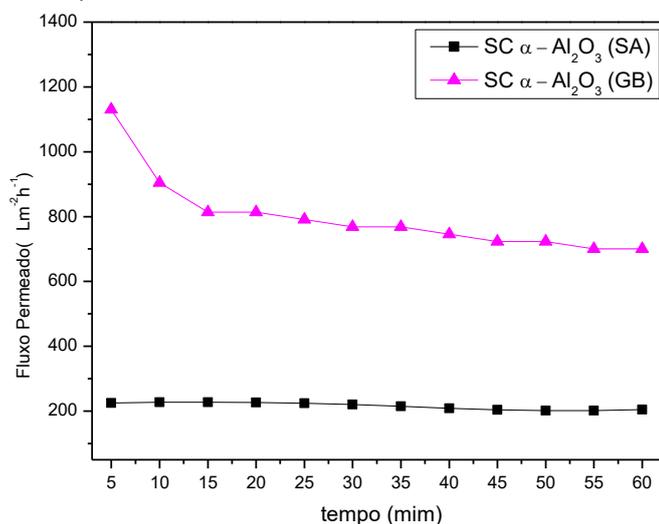
Estas diferenças podem ser explicadas pelas distintas características dos dois suportes conforme foi mostrado nas Figuras 45 e 46. A partir das imagens obtidas por MEV verifica-se que o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB possui uma região com poros maiores que o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA.

A permeabilidade a água para os suportes cerâmicos avaliados mostraram-se excelentes de acordo com a literatura pesquisada (ZHU et al., 2016), raramente são encontrados estudos que envolvam a comparação de diferentes materiais cerâmicos, as pesquisas indicam apenas uma similaridade de desempenho em relação ao fluxo permeado, uma vez que cada membrana apresenta características diferentes como porosidade, tamanho de poro, espessura da membrana.

Os suportes cerâmicos SC α -Al₂O₃ SA e SC α -Al₂O₃ GB foram avaliados no processo de remoção separação emulsão óleo/água. As eficiências foram verificadas em termos de fluxos permeados nos suportes cerâmicos e capacidade seletiva.

Na Figura 60 observa-se o comportamento do fluxo permeado com o tempo a 2,5 bar e temperatura de 25°C, para os suportes cerâmicos SC α -Al₂O₃ SA e SC α -Al₂O₃ GB.

Figura 60 – Fluxo permeado em função do tempo para os suportes cerâmicos SC α – Al₂O₃ SA e SC α – Al₂O₃ GB a 2,5 bar e temperatura de 25°C.



Fonte: a autora.

De acordo com a Figura 60, para o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA, a medida de fluxo permeado foi inicialmente de 227 L m⁻² h⁻¹ com um pequeno declínio

de 11% atingindo um fluxo final de $201 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e manteve-se praticamente constante durante o tempo de operação do sistema (60 minutos).

O suporte cerâmico SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ GB, inicialmente apresentou uma medida de fluxo permeado de $1130 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ nos primeiros 5 minutos de operação. Em seguida, foi diminuindo ao longo do tempo, atingindo um fluxo final de $700 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Esta redução foi de 38%. Este declínio é inerente a processos de separação por membranas, devido à seletividade do processo, independente da operação ser do tipo filtração frontal ou tangencial, sempre haverá aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, aumentando a resistência e consequentemente reduzindo o fluxo permeado (BAKER, 2004). Essa redução do fluxo com o passar do tempo, é causada pela polarização por concentração e/ou fouling (CUI et al., 2008).

Quando se compara os valores de medidas de fluxo permeado obtidos com água destilada (Figura 59) com os valores de fluxo permeado após o processo de separação emulsão óleo/água (Figura 60), para os suportes cerâmicos SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ SA e SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ GB, observa-se que houve uma diminuição do fluxo para ambos os suportes, sendo mais acentuada para o SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ GB. A redução corresponde a 26% após estabilização do fluxo permeado, para o suporte SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ GB, e de 21% para o SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ SA. Este fato pode ser justificado pelo fenômeno de polarização (acúmulo de gotículas de óleo próximo à superfície), que provoca uma resistência adicional ao transporte, ocasionando a queda do fluxo (BAKER, 2004).

Os suportes cerâmicos mostraram-se bastante promissores para serem utilizados nos processos de separação, segundo estudos realizados Yang et al., 1998, recomenda-se que os fluxos transmembrana estejam no mínimo entre 15 e $90 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

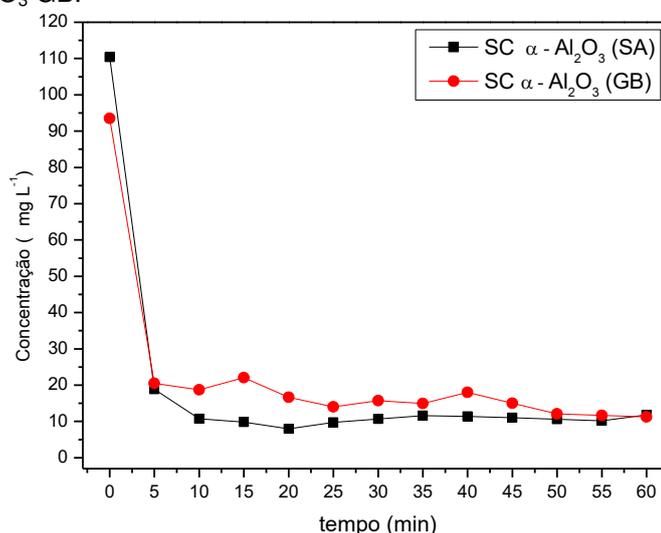
A capacidade seletiva dos suportes cerâmicos SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ SA e SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ GB são exibidas em termos de concentração do permeado em função do tempo de operação e Percentagem de Rejeição, expostos na Figura 61 e Tabela 10.

A concentração teórica para as emulsões óleo/água correspondem a 100 mg L^{-1} (100 ppm), no entanto, para cada corrida no processo de separação emulsão óleo/água foi preparada uma emulsão e verificada a partir do UV-visível a concentração real da alimentação do sistema. Para a corrida com o suporte cerâmico SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ SA a concentração real da emulsão óleo/água foi de $110,4 \text{ mg L}^{-1}$ e para o suporte cerâmico SC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ GB foi de $93,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Pode-se observar a partir da Figura 61 e Tabela 10 um decréscimo inicial da quantidade de óleo de 82,87% nos primeiros 5 minutos de operação para o SC α - Al_2O_3 SA, mantendo-se praticamente constante ao longo do tempo de operação, a concentração média remanescente de óleo é de 11 ppm.

Para o suporte cerâmico SC α - Al_2O_3 GB a redução da concentração corresponde a 78,09% inicialmente, com pequenas variações ao longo do tempo. A concentração média remanescente de óleo é de 15 ppm. O suporte cerâmico SC α - Al_2O_3 GB apresentou maior permeabilidade, porém uma discreta diminuição na seletividade quando comparada ao suporte cerâmico SC α - Al_2O_3 SA.

Figura 61 – Concentração do permeado em função do tempo para os suportes cerâmicos SC α - Al_2O_3 SA e SC α - Al_2O_3 GB.



Fonte: a autora.

Tabela 10 – Percentagem de rejeição (%) ao óleo para os suportes cerâmicos SC α - Al_2O_3 SA e SC α - Al_2O_3 GB.

tempo (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
SC α - Al_2O_3 (SA) %R	82,87	90,28	91,10	92,79	91,14	90,32	89,49	89,65	90,02	90,41	90,79	89,32
SC α - Al_2O_3 (GB) %R	78,09	80,00	76,40	82,15	85,03	83,18	84,01	80,75	83,94	87,09	87,54	87,99

Fonte: a autora.

4.5.1.2 Membranas Zeolíticas MOR/ α -Alumina/Sulfato, sintetizadas a partir dos métodos: Síntese Hidrotérmica, Dip – Coating e Transporte em fase vapor

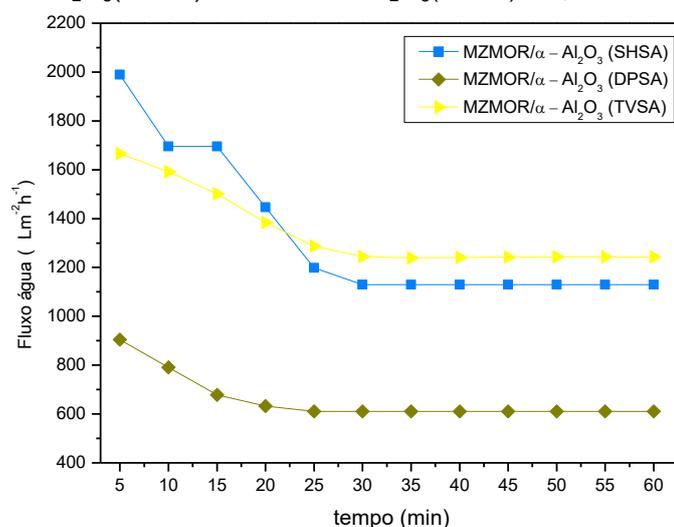
As membranas zeolíticas mordenita sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α - Al_2O_3 SA a partir dos métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em

fase vapor foram avaliadas quanto à permeabilidade e capacidade seletiva no processo de separação emulsão óleo/água. As eficiências foram verificadas em função do fluxo permeado e capacidade seletiva.

Na Figura 62 estão apresentadas as medidas de fluxo permeado de água para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA).

Observam-se a partir da Figura 62 as medidas de fluxos permeados de água bastante elevados para as três membranas zeolíticas avaliadas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA). Ambas as membranas apresentam resultados semelhantes quanto ao fluxo de água, apresentando um declínio no início da operação do sistema. Verifica-se que em vinte e cinco minutos ocorre a estabilização do fluxo permeado de água para as três membranas zeolíticas. Esta redução das medidas de fluxo permeado de água com o tempo ocorre porque com o passar do tempo às membranas em contato direto com a água vão sendo hidratadas. Segundo estudos realizados por Mueller et al., (1997) este declínio pode ser atribuído ao fato de que inicialmente os poros secos das membranas cerâmicas de alumina oferecem menor resistência ao fluxo e também devido a formação de bolhas microscópicas na saída de água no lado do permeado da membrana, devido a despressurização que ocorre quando a água passa através dos poros da membrana.

Figura 62 – Fluxo permeado de água em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.



Fonte: a autora.

Em relação ao solvente puro (água) e sem interação com o material da membrana, o fluxo permeado, para uma dada pressão de operação, deve ser constante com o tempo, pois a independência do fluxo com o tempo é uma indicação da estabilidade mecânica da membrana, da pureza do solvente e da sua baixa interação com o material (BAKER, 2004; HABERT et al., 2006). Além da hidratação estes parâmetros podem causar um declínio do fluxo permeado contínuo com o tempo ao utilizar um solvente puro.

Algumas observações podem ser destacadas a partir da Figura 62:

- (i) Nos primeiros 15 minutos de operação do sistema, as membranas zeolíticas apresentaram medidas de fluxos permeados de água elevados;
- (ii) Para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA) o maior valor de fluxo foi de 1988 L m⁻² h⁻¹ estabilizando após 25 minutos em 1130 L m⁻² h⁻¹;
- (iii) O maior valor de fluxo para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) o maior fluxo correspondeu a 904 L m⁻² h⁻¹ estabilizando a 610 L m⁻² h⁻¹;
- (iv) O fluxo máximo para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) foi de 1666 L m⁻² h⁻¹ e após a estabilização 1240 L m⁻² h⁻¹.

Ao comparar os valores dos fluxos permeado de água nas membranas zeolíticas sintetizadas (Figura 62) aos valores de fluxos permeados de água no suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA (Figura 59), constata-se um aumento em média 4 vezes no valor do fluxo permeado de água após a inserção da camada zeolítica. Segundo Cui et al., (2008) nas membranas zeolíticas a água deverá ser transportada através dos mesoporos inter cristalinos, assim como através dos poros intrapartículas da zeólita, resultando num fluxo mais elevado. A forte hidrofiliidade da zeólita também tem influência. Além de aumentar a permeabilidade da membrana, a hidrofiliidade é uma das propriedades mais importantes das membranas que determinam a capacidade anti-incrustante (DONG et al., 2015).

Comportamento semelhante foi relatado por Atallah et al., (2017), que observou que as membranas cerâmicas em meio aquoso tem carga superficial dependente do pH. Há hipóteses de que essas cargas sejam responsáveis pela alta incrustação em membranas cerâmicas no tratamento de águas residuais oleosas. Para manter propriedades hidrofílicas desejáveis e sem cargas superficiais, utilizou-se um silano altamente hidrofílico e neutro para modificar a superfície de membranas cerâmicas em disco. Foi observado que o fluxo permeado nas membranas mais do que duplicou após a modificação da membrana cerâmica. Além

disso, a água permeada era de excelente qualidade, quando comparada a membrana não tratada.

Meng et al., (2013) também teve a permeabilidade das membranas aumentadas após modificação da superfície da membrana, sendo aplicadas na remoção de óleo em sistemas óleo/água.

Cui et al., (2008) observaram em seu trabalho com membranas zeolíticas NaA no tratamento de águas residuais oleosas que o fluxo permeado aumentou para a membrana NaA1 comparando-o ao suporte cerâmico.

Outro fator que pode ser observado para as membranas zeolíticas corresponde à influência da espessura da camada ativa no fluxo permeado. De acordo com estudos realizados por Huang et al., (2001) e Shao et al., (2014) que desenvolveram filmes sobre suportes distintos (suporte polimérico e suporte cerâmico-alumina, respectivamente) e avaliaram as propriedades e influências, relatam que quanto menor a camada ativa da membrana zeolítica, melhor será o fluxo permeado. Este comportamento nem sempre se reproduz, tendo em vista que são várias as propriedades que influenciam o fluxo permeado numa membrana. No entanto, a partir da Figura 62 observa-se que após a estabilização do fluxo permeado de água, a membrana zeolítica que apresentou maior fluxo corresponde a MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA), seguida da MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA), que apresentam camadas ativas de zeólitas de 29 μ m, 62,5 μ m e 83,3 μ m, respectivamente, conforme pode ser verificado na seção 4.4.3. Determinando influência sobre os fluxos permeados de água.

Os comportamentos dos fluxos permeados no processo de separação emulsão óleo/água para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) a 2,5 bar e temperatura de 25°C, são apresentados na Figura 63.

Pode-se elencar as seguintes constatações, para as membranas zeolíticas usadas no sistema de separação emulsão óleo/água, a partir dos resultados apresentados na Figura 63:

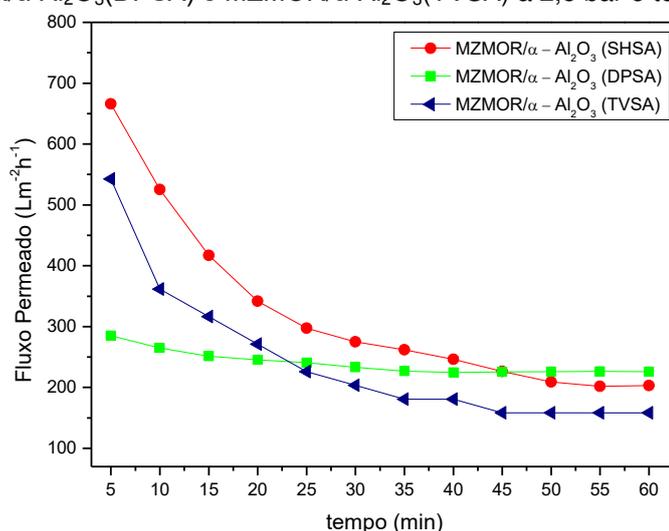
(i) Um valor de fluxo inicial de 666 L m⁻² h⁻¹ com declínio do fluxo permeado ao longo do tempo, com redução de 70%, para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA);

(ii) Para a MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) o valor do fluxo permeado inicial foi de 285 L m⁻² h⁻¹ com um decréscimo pequeno ao longo do tempo. O valor da redução correspondeu a 20%.

(iii) Para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) o valor do fluxo inicial foi de 542 L m⁻² h⁻¹ com uma redução de 70%.

Em média os fluxos permeados para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) ao longo dos 60 minutos de operação do sistema foram 322 L m⁻² h⁻¹, 239 L m⁻² h⁻¹ e 243 L m⁻² h⁻¹, respectivamente. Verificando-se valores considerados satisfatórios, mesmo com a redução ao longo do tempo durante o processo de separação.

Figura 63 – Fluxo permeado em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.



Fonte: a autora.

É possível notar um decréscimo mais pronunciado do fluxo permeado no início do processo de permeação para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA). Isto pode estar relacionado à rápida deposição das gotículas de óleo na superfície das membranas, decorrente do elevado fluxo inicial (ZHAN et al., 2005).

Ao comparar os comportamentos das membranas zeolíticas com a água (Figura 62) e com a emulsão óleo/água (Figura 63) evidencia-se redução dos valores de Fluxo. Esta redução na permeabilidade quando comparada ao fluxo do solvente puro ocorre em virtude da polarização por concentração e/ou fouling (CUI et al., 2008). Ao se processar uma solução com solutos (neste caso uma emulsão

óleo/água) utilizando-se o processo de separação por membranas, devido à seletividade do processo, independente da operação ser do tipo filtração frontal ou tangencial, sempre haverá aumento da concentração das espécies (neste caso, gotículas de óleo) retidas próximo à superfície da membrana (CHERYAN, 1998; BAKER, 2004).

Em operações nas quais o regime de escoamento é tangencial, as gotículas de óleo são carregadas com a corrente de concentrado, ao invés de ficarem acumuladas na superfície da membrana, diminuindo a tendência a deposição, podendo atingir um estado estacionário por um longo período (CHERYAN, 1998). É comum uma redução contínua do fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos além da polarização por concentração, devem estar presentes durante o processamento (BAKER, 2004). A estabilização do fluxo permeado se chegar a ocorrer pode demorar minutos, horas ou até dias, essa variação contínua é proveniente do fouling e é inerente aos processos de separação por membranas, em função da seletividade (HABERT et al., 2006). O regime tangencial destaca-se por reduzir este fouling que pode vir a acometer a membrana.

Um dos métodos utilizados para reduzir a incrustação da membrana (fouling) é através de modificações químicas de superfície das próprias membranas (ATALLAH et al., 2017), neste trabalho de tese a inserção das zeólitas como filme (camada) na superfície dos suportes cerâmicos corresponde a essa modificação química da superfície, conforme verificado na Figura 63 um fluxo médio permeado satisfatório para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA), enfatizando a eficiência da camada zeolítica.

Observa-se na Figura 63 que a MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) apresentou o fluxo permeado inicialmente mais baixo relativo às outras membranas, e que este se manteve parcialmente constante ao longo do tempo, este fato pode justificar-se em função do método de síntese da membrana zeolítica, o método por sementeira aumenta a camada ativa da zeólita (83,3 μ m – seção 4.4.3), diminuindo o fluxo na membrana, quando comparada as demais. Em função da espessura maior da camada zeolítica, a membrana apresenta um fluxo menor.

Os valores médios dos fluxos permeados com água destilada e após o processo de separação emulsão óleo/água, e o percentual de redução do fluxo permeado de água relativo ao fluxo permeado após o processo de separação

emulsão óleo/água (%r J_0 ; J) pelas membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) são exibidos na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores médios dos fluxos permeados com água destilada e após o processo de separação emulsão óleo/água, e o percentual de redução do fluxo permeado de água relativo ao fluxo permeado após o processo de separação emulsão óleo/água (%r J_0 ; J) pelas membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA).

Membranas Zeolíticas	Fluxo permeado (L m ⁻² h ⁻¹)		%r J_0 ; J
	J_0	J	
MZMOR/ α - Al ₂ O ₃ (SHSA)	1327	322	75 %
MZMOR/ α - Al ₂ O ₃ (DPSA)	657	239	63%
MZMOR/ α - Al ₂ O ₃ (TVSA)	1346	243	81%

J_0 – Fluxo médio permeado de água

J – Fluxo médio permeado

%r J_0 ; J - percentual de redução do fluxo médio permeado de água relativo ao fluxo médio permeado após o processo de separação emulsão óleo/água.

Fonte: a autora.

Comparando-se os fluxos permeados pelas membranas zeolíticas Tabela 11, verifica-se que os fluxos médios são maiores para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA). O menor percentual de redução do fluxo e maior fluxo permeado corresponde a MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA).

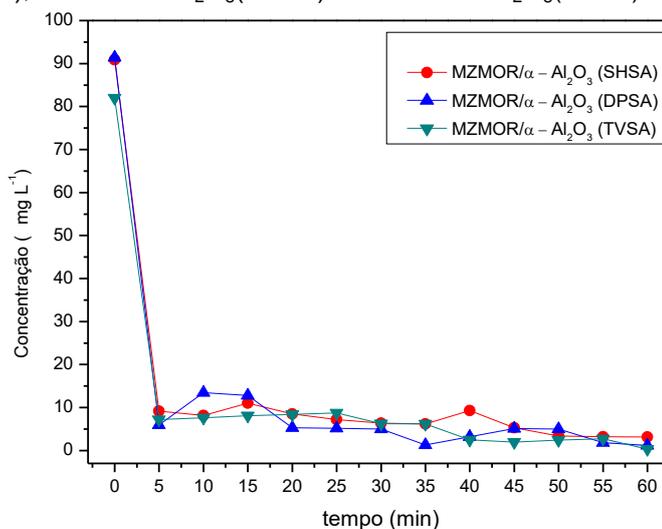
Observa-se que a introdução de um componente (óleo emulsionado) no meio líquido (água) reflete na redução da permeabilidade para ambas as membranas zeolíticas avaliadas, como já discutido anteriormente.

A capacidade seletiva das membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) são exibidas em termos de concentração do permeado em função do tempo de operação e Percentagem de Rejeição ao óleo, expostos na Figura 64 e Tabela 12.

O permeado recolhido nos experimentos com as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) foi analisado através do UV-visível. As amostras de permeado foram recolhidas a cada 5 minutos, durante 60 minutos de processo, para a pressão transmembranar de 2,5 bar em regime tangencial.

Para cada corrida no processo de separação emulsão óleo/água foi preparada uma emulsão óleo/água e verificada a concentração real que compôs a alimentação, para a alimentação do sistema quando utilizada a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA) a concentração foi de 90,9 mg L⁻¹, para a MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) foi de 91,4 mg L⁻¹ e para a MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) correspondeu a 82 mg L⁻¹.

Figura 64 – Concentração do permeado em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA).



Fonte: a autora.

A partir da Figura 64 e Tabela 12 observa-se que logo nos primeiros minutos de operação as membranas zeolíticas mostraram-se eficientes. Reduzindo em 96,53%, 98,70% e 99,58% para as membranas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA) ao final do processo, com concentração média remanescente de óleo de 3 ppm, 2 ppm e 2 ppm, respectivamente.

Tabela 12 – Percentagem de rejeição ao óleo (%R) para as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA).

tempo (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
MZMOR/α-Al_2O_3(SHSA)												
% R	89,91	91,04	87,86	90,62	92,08	92,98	93,17	89,76	94,16	96,30	96,47	96,53
MZMOR/α-Al_2O_3(DPSA)												
% R	93,52	85,27	85,99	94,20	94,35	94,50	98,57	96,48	94,38	94,50	97,96	98,70
MZMOR/α-Al_2O_3(TVSA)												
% R	91,25	90,69	90,12	89,78	89,34	92,36	92,45	96,97	97,62	97,03	96,65	99,58

Fonte: a autora.

As três membranas zeolíticas avaliadas produziram correntes de permeado com qualidade adequada, de acordo com os parâmetros discutidos na seção 2.1. Portanto, as membranas zeolíticas MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA) sintetizadas e avaliadas no processo de separação emulsão óleo/água se mostraram eficientes, pois a quantidade de óleo no permeado foi, em todos os casos, menor do que 5 ppm. Segundo Bennion et al., (1998) estariam aptas a reinjeção, como também ao descarte conforme as especificações da legislação brasileira, CONAMA/2007 que determina o teor máximo de óleo na

água para descarte de 29 ppm. A percentagem de rejeição ao óleo (%R) para as membranas zeolíticas mostrou-se praticamente constante com valores acima de 92%.

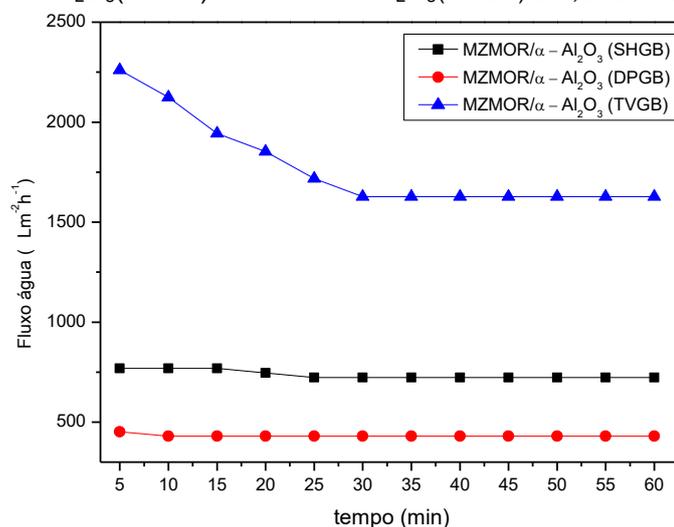
As membranas zeolíticas mostraram-se eficientes no que se refere a sua funcionalidade em relação à permeabilidade e seletividade.

4.5.1.3 Membranas Zeolíticas MOR/ α -Alumina/Gibbsite, sintetizadas a partir dos métodos: Síntese Hidrotérmica, Dip – Coating e Transporte em fase vapor

As membranas zeolíticas mordenita sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB a partir dos métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor foram avaliadas quanto à permeabilidade e seletividade no processo de separação emulsão óleo/água.

Na Figura 65 está apresentado as medidas de fluxo permeado de água para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

Figura 65 - Fluxo permeado de água em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.



Fonte: a autora.

A partir da Figura 65 observam-se os valores de fluxos permeados de água com valores altos para as três membranas zeolíticas avaliadas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB). Comparando os fluxos permeados de água nestas membranas, verifica-se um leve decréscimo para

MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e um declínio mais acentuado para MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) no início da operação, com subsequente estabilização, verifica-se que os fluxos permaneceram praticamente constantes ao longo do processo, após 25 minutos de operação.

Para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) o maior valor de fluxo permeado de água foi de 768 L m⁻² h⁻¹ estabilizando após 25 minutos em 723 L m⁻² h⁻¹, com um fator de redução durante a permeação da água de 6%. A MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) foi a que apresentou menor fluxo permeado de água em relação às outras duas membranas (MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB)), no entanto, verifica-se que o fluxo manteve-se estável durante todo o processo, com fluxo inicial de 452 L m⁻² h⁻¹ e estabilizando logo nos 10 minutos iniciais em 429 L m⁻² h⁻¹ com fator de redução de 5%. Para a MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) o fluxo máximo inicial foi de 2260 L m⁻² h⁻¹ e após estabilizado 1627 L m⁻² h⁻¹, com redução de 28%.

A redução do fluxo permeado de água deve-se ao tempo de hidratação das membranas com as moléculas de água durante o experimento. Essa atração gera a formação de uma camada de água na superfície da membrana que aumenta a resistência ao fluxo (SILVA et al., 2014).

Ao comparar os valores de fluxos permeados de água nas membranas zeolíticas sintetizadas (Figura 65) com o valor do fluxo permeado de água no suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB (Figura 59), observa-se um aumento do fluxo para a membrana MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB), em função de uma camada zeolítica menor, como discutido na seção anterior 4.5.1.2. Para as membranas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB), este comportamento não foi observado, verificando-se uma redução de 30% e 60%, respectivamente, relativo ao fluxo permeado de água nos suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB.

Conforme relatado estudos realizados (HUANG et al., 2001; SHAO et al., 2014) após a modificação da superfície da membrana pode haver influência da espessura da camada ativa no fluxo permeado, sendo mais alto o fluxo na membrana de menor camada ativa. Observa-se na Figura 65 que o maior fluxo na membrana corresponde a MZMOR/ α -Al₂O₃ (TVGB) que apresenta menor espessura da camada zeolítica 16,6 μ m, seguindo da MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) com 68,4 μ m e MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) com 83 μ m, constatando-se essa relação para o fluxo permeado de água.

Durante o processo de separação emulsão óleo/água utilizando as membranas zeolíticas, os permeados foram recolhidos para avaliação do fluxo permeado (filtrado) e capacidade seletiva. Na Figura 66 está apresentado o comportamento do fluxo permeado com o tempo a 2,5 bar e temperatura de 25°C, para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

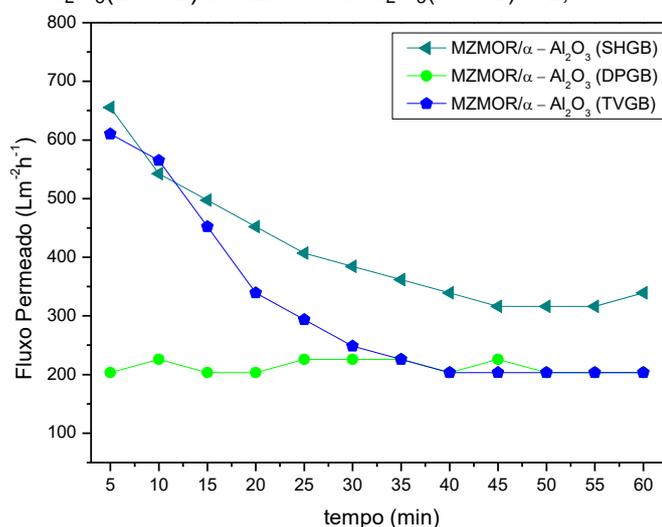
Podem-se elencar as seguintes constatações para as membranas zeolíticas a partir dos resultados apresentados na Figura 66:

(i) Um valor de fluxo permeado de 655 L m⁻² h⁻¹ inicialmente, para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), com um declínio ao longo do tempo de operação do sistema de 48%;

(ii) Para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) o valor do fluxo permeado foi de 203 L m⁻² h⁻¹ inicialmente, o valor da redução de 10%;

(iii) Para a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) o valor inicial do fluxo de 610 L m⁻² h⁻¹, com redução de 66%.

Figura 66 - Fluxo permeado em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) a 2,5 bar e temperatura de 25°C.



Fonte: a autora.

A redução na permeabilidade das membranas zeolíticas ocorre em virtude da polarização por concentração e/ou fouling, que aumenta a resistência ao fluxo permeado (CUI et al., 2008), conforme discutido na seção anterior 4.5.1.2, sendo verificada para as três membranas avaliadas.

Os valores médios dos fluxos permeados para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) foram 410 L m⁻²h⁻¹, 212 L m⁻²h⁻¹ e 312 L m⁻²h⁻¹, respectivamente, valores estes considerados satisfatórios.

Para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) não foi verificado a influência da espessura da camada zeolítica no fluxo permeado, no entanto, para a MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) com maior espessura da camada zeolítica, o fluxo inicial mostrou-se menor, porém constante ao longo do processo.

Os valores médios dos fluxos permeados com água destilada e após o processo de separação emulsão óleo/água, e o percentual de redução do fluxo permeado de água relativo ao fluxo permeado após o processo de separação emulsão óleo/água (%r J₀; J) pelas membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) são exibidos na Tabela 13.

A partir dos dados expostos na Tabela 13, verifica-se que os valores médios dos fluxos permeados são maiores para as MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB). Na membrana MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) o fluxo permeado manteve-se baixo durante todo o processo com percentual de redução de 50% do fluxo permeado relativo ao solvente puro. MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) apresentou um menor percentual de redução comparada as MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

Tabela 13 - Valores médios dos fluxos permeados com água destilada e após o processo de separação emulsão óleo/água, e o percentual de redução do fluxo permeado de água relativo ao fluxo permeado após o processo de separação emulsão óleo/água (%r J₀; J) pelas membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

Membranas Zeolíticas	Fluxo permeado (L m ⁻² h ⁻¹)		%r J ₀ ; J
	J ₀	J	
MZMOR/ α - Al ₂ O ₃ (SHGB)	736	410	44%
MZMOR/ α - Al ₂ O ₃ (DPGB)	429	212	50%
MZMOR/ α - Al ₂ O ₃ (TVGB)	1774	312	82%

J₀ – Fluxo médio permeado de água

J – Fluxo médio permeado

%r J₀; J - percentual de redução do fluxo médio permeado de água relativo ao fluxo médio permeado após o processo de separação emulsão óleo/água.

Fonte: a autora.

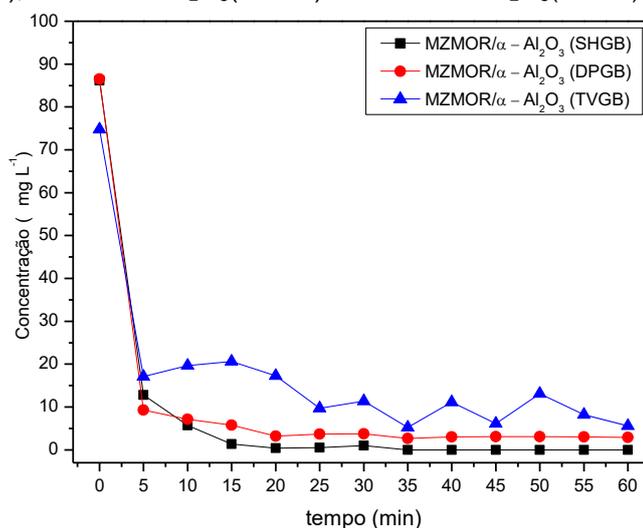
A capacidade seletiva das membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) são exibidas em termos de

concentração do permeado em função do tempo de operação e da Percentagem de Rejeição ao óleo, expostos na Figura 67 e Tabela 14.

A concentração real que compõem cada alimentação no processo de separação emulsão óleo/água para as membranas zeolíticas corresponde a 86,18 mg L⁻¹ para a MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), 86,52 mg L⁻¹ para MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e 74,75 mg L⁻¹ para MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

De acordo com a Figura 67 e Tabela 14, observa-se que as membranas apresentam excelente seletividade, logo no início do processo, reduzindo o percentual de óleo nos permeados em 100%, 96,61% e 92,49% para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB), respectivamente. A concentração de óleo remanescente após os 60 minutos de operação correspondeu a 0 ppm para a MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), 3 ppm para MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e 5,6 ppm para MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB). As membranas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) apresentaram um aumento da Percentagem de Rejeição ao óleo (%R) ao longo do processo, já a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) exibiu uma pequena oscilação durante o processo de separação com valores maiores e menores conforme Tabela 14.

Figura 67 - Concentração do permeado em função do tempo para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).



Fonte: a autora.

A membrana MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB) destaca-se por apresentar o maior percentual de rejeição ao óleo a partir dos 30 minutos de operação atingindo 100% de rejeição.

A membrana MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) apresentou um percentual de rejeição mais baixo, de 92% no tempo máximo de operação, quando comparado a todas as demais membranas zeolíticas avaliadas. Este fato pode ser justificado muito provavelmente em função da camada zeolítica, a partir do DRX da membrana (Figura 57), observou-se fases da alfa alumina, podendo este fato justificar a formação da camada zeolítica com algumas falhas, não estando o suporte totalmente recoberto com o filme (camada) zeolítico. Segundo Pinna et al., (2011) o comportamento da membrana durante o processo de separação depende do crescimento da camada zeolítica, assim como de sua espessura, e dos defeitos intercrystalinos que surjam durante a formação da membrana zeolítica, estes defeitos tem um impacto negativo na seletividade durante o seu processo de separação.

Foi possível observar a partir da Figura 67 e Tabela 14 que as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB) avaliadas mostraram-se eficientes no processo de separação emulsão óleo/água, verificando-se que a quantidade de óleo no permeado foi menor que 6 ppm, estando o efluente tratado em concordância com as especificações da legislação ambiental brasileira CONAMA/2007.

Tabela 14 – Percentagem de rejeição ao óleo (%R) para as membranas zeolíticas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

tempo (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
MZMOR/α-Al₂O₃(SHGB)												
% R	85,11	93,38	98,45	99,54	99,40	98,85	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
MZMOR/α-Al₂O₃(DPGB)												
% R	89,27	91,78	93,35	96,27	95,75	95,66	96,93	96,50	96,46	96,41	96,52	96,61
MZMOR/α-Al₂O₃(TVGB)												
% R	77,13	73,65	72,41	76,90	86,98	84,74	92,97	85,09	91,77	82,47	88,97	92,49

Fonte: a autora.

Portanto as membranas zeolíticas avaliadas permitiram uma passagem de óleo relativamente pequena, pois a concentração de óleo encontrada no permeado foi muito menor que a concentração na mistura inicial. Estando os permeados aptos à destinação final de descarte ou reutilização.

4.5.1.4 Estudo da influência da camada zeolítica MOR sobre os suportes cerâmicos SC α -Al₂O₃ SA e SC α -Al₂O₃ GB (sintetizadas a partir dos métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor) na seletividade e permeabilidade das membranas zeolíticas preparadas.

Foi avaliada a permeabilidade e seletividade das membranas zeolíticas, como também, para os suportes cerâmicos desenvolvidos neste trabalho de tese. De uma maneira geral foi possível observar que o fluxo permeado nos suportes cerâmicos SC α -Al₂O₃ SA e SC α -Al₂O₃ GB apresentaram-se diferentes, sendo o SC α -Al₂O₃ GB o de maior permeabilidade. Ambos exibiram uma boa seletividade atingindo uma média de 89% e 83% de rejeição ao óleo.

Após a inserção da camada zeolítica observa-se um aumento no desempenho do fluxo em comparação com o suporte não modificado para algumas membranas zeolíticas, dentre elas MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

As membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA: MZMOR/ α -Al₂O₃(SHSA), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPSA) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVSA) apresentam permeabilidade a água mais alta para as três membranas quando comparadas as membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB: MZMOR/ α -Al₂O₃(SHGB), MZMOR/ α -Al₂O₃(DPGB) e MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB), estas por sua vez também mostraram altos valores de fluxo permeado de água, todas as membranas exibiram excelente permeabilidade.

As membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA, apresentam maiores valores de fluxo permeado de água, como também maiores percentuais de redução do fluxo, conforme Tabela 15, constatando que os fluxos permeados de água nas membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB mostraram-se mais estáveis durante todo o experimento.

O decréscimo contínuo do fluxo permeado com o tempo durante o processo de separação emulsão óleo/água foi observado para as seis membranas zeolíticas preparadas, no entanto, assim como para o fluxo permeado de água, o fluxo permeado (filtrado) teve maiores percentuais de redução para as membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ SA, conforme pode ser verificado em resumo na Tabela 15.

O fluxo nas membranas tende a diminuir com o passar do tempo, como já discutido nas seções anteriores, em função da concentração de polarização e/ou fouling, aumentando a resistência ao fluxo permeado. Estes fenômenos existem e não podem ser descartados nas avaliações das membranas. Porém pode ser minimizado pela modificação química da superfície da membrana (realizado nesta tese) e limpeza periódica das membranas, como as membranas zeolíticas apresentam elevada resistência química podem ser lavadas por vários ciclos. Outros parâmetros importantes que afetam o fluxo através da membrana são pH e força iônica; o efeito de cada uma deles, varia muito em função da solução de alimentação e da membrana utilizada.

Para as membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte SC α - Al_2O_3 GB os fluxos permeados (filtrado) apresentaram comportamentos diferentes, a MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB) manteve o fluxo permeado quase constante com um índice de redução baixo, comparado ao suporte cerâmico SC α - Al_2O_3 GB, a MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) apresentou o menor fluxo e a MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB) apresentou uma redução de fluxo permeado mais acentuada quando comparado ao suporte cerâmico, evidenciando-se a influência direta da inserção da zeólita, dos métodos de síntese e dos suportes cerâmicos. É importante destacar que no processo de separação por membranas todos os fatores, tais como: materiais, morfologias, métodos de síntese, parâmetros de operação, influenciaram na eficiência do processo.

Em relação à seletividade, de acordo com os resultados exibidos e discutidos anteriormente, observa-se que todas as membranas zeolíticas avaliadas se mostraram eficientes no processo de separação emulsão óleo/água, visto que a quantidade de óleo no permeado foi, em todos os casos, menor que 6 ppm, encontrando-se dentro das especificações exigidas pelo CONAMA.

Quanto à influência a partir dos métodos de síntese utilizados, síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor, para as membranas zeolíticas, em se tratando da seletividade houve uma melhora significativa com a inserção da camada zeolítica sobre os suportes cerâmicos, todas exibiram seletividade satisfatória independente do método de síntese, apenas a MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB) apresentou uma pequena variação. Quanto à relação entre os métodos de síntese e o fluxo permeado durante o processo de separação emulsão óleo/água, as membranas zeolíticas sintetizadas pelos métodos de síntese hidrotérmica e dip-coating, mostraram-se mais estáveis ao longo do processo, independente do suporte

cerâmico utilizado para as sínteses, isto foi observado conforme resumido na Tabela 15. As membranas zeolíticas sintetizadas a partir do método de transporte em fase vapor, em relação à eficiência durante o processo (permeabilidade e seletividade) foram as que apresentaram maior instabilidade quanto aos fluxos permeados avaliados e seletividade para a MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB).

Numa visão geral todas as membranas zeolíticas sintetizadas e avaliadas mostraram-se promissoras.

Em termos de eficiência no processo de separação, considera-se que a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃ (SHGB) foi a que apresentou melhor relação entre fluxo e capacidade seletiva, mostrando a eficácia da utilização das membranas zeolíticas.

Com o objetivo de comparar as eficiências das membranas zeolíticas, a Tabela 15 resume os dados referentes à permeabilidade e seletividade dos suportes cerâmicos e membranas zeolíticas preparados e avaliados neste trabalho.

A seletividade para as membranas zeolíticas mostraram-se excelentes, todas com percentual de rejeição ao óleo acima de 90%. Como a eficiência refere-se à permeseletividade, o quanto a membrana é capaz de selecionar com elevado fluxo, as seguintes relações foram feitas para melhor visualizar a permeabilidade, considerando que todas as membranas zeolíticas mostraram-se seletivas.

Tabela 15 – Quadro resumo do fluxo médio permeado de água destilada na membrana – J₀; Percentual de redução em relação ao fluxo permeado de água destilada (início – final) - %rJ₀; Fluxo médio permeado na membrana – J; Percentual de redução em relação ao fluxo permeado (início – final) - %rJ; Percentual de redução do fluxo médio permeado de água relativo ao fluxo médio permeado (após o processo de separação óleo/água) - %rJ₀J; Concentração inicial da emulsão – C₀; Concentração final do permeado – C_f; Percentual de rejeição ao óleo - %R.

MEMBRANAS	J ₀ (Lm ⁻² h ⁻¹)	%rJ ₀ (%)	J (Lm ⁻² h ⁻¹)	%rJ (%)	%rJ ₀ J (%)	C ₀ (mgL ⁻¹)	C _f (mgL ⁻¹)	%R (%)
SC α -Al ₂ O ₃ SA	272	-	215	11	21	110	11,8	89
MZMOR/ α -Al ₂ O ₃ (SHSA)	1327	43	322	70	75	90,9	3	96
MZMOR/ α -Al ₂ O ₃ (DPSA)	657	32	239	20	63	91,4	2	98
MZMOR/ α -Al ₂ O ₃ (TVSA)	1346	26	243	70	81	82	2	99
SC α -Al ₂ O ₃ GB	1084	6	798	38	26	93,5	11,2	83
MZMOR/ α -Al ₂ O ₃ (SHGB)	736	6	410	48	44	86,2	0	100
MZMOR/ α -Al ₂ O ₃ (DPGB)	429	5	212	10	50	86,5	3	96
MZMOR/ α -Al ₂ O ₃ (TVGB)	1774	28	312	66	82	74,7	5,6	92

Fonte: a autora.

De acordo com o que se trabalhou nesta tese, observou-se que as membranas cerâmicas (suportes cerâmicos) aqui sintetizados e avaliados são adequadas para o tratamento de águas residuais oleosas, no entanto, a inserção da camada zeolítica no suporte cerâmico melhora a eficiência no processo de separação, como pode ser evidenciado neste trabalho, em termos de seletividade e permeabilidade, destacando-se que o objetivo de preparar e avaliar as membranas zeolíticas foi atingido.

Todas as membranas, suportes cerâmicos e membranas zeolíticas foram avaliados sob as mesmas condições de operação do sistema, constatou-se que os suportes cerâmicos provenientes de fontes distintas, mesmo sendo preparados sob as mesmas condições, a inserção da camada zeolítica nestes suportes e os métodos de síntese utilizados, apresentaram influência na funcionalidade das membranas preparadas. As membranas zeolíticas MOR/ α -Al₂O₃ se mostraram eficientes no processo de separação óleo/água.

5 CONCLUSÕES

(I) Influência do tempo de cristalização na síntese da zeólita mordenita:

- ✓ Baseado nos resultados obtidos por DRX, FRX-ED, Adsorção física de N₂ e MEV, pode-se concluir que é possível obter a zeólita mordenita utilizando os tempos de cristalização de 48 horas, 72 horas, 96 horas e 120 horas. Para tempos de cristalização de 24 horas e 36 horas não foi possível a formação de zeólita mordenita.
- ✓ O tempo de cristalização para a preparação das membranas zeolíticas mordenita foi determinado a partir da avaliação da cristalinidade da zeólita mordenita em conjunto com as demais técnicas de caracterização, confirmando como tempo de cristalização ideal em função da cristalinidade da zeólita o tempo de 72 horas de cristalização.
- ✓ As propriedades texturais da amostra selecionada MOR72 estão em concordância com os valores encontrados na literatura. A isoterma de adsorção é classificada como tipo I, relativa a materiais microporosos.

(II) Influência do precursor no suporte cerâmico:

- ✓ A partir do conjunto de caracterizações utilizando as técnicas de TG, FRX-ED, DRX e MEV, pode-se concluir a efetiva decomposição dos precursores: sulfato de alumínio e gibsita e formação da fase mais estável da alumina: α – alumina (em pó), estando estes aptos a preparação dos suportes cerâmicos α – alumina.
- ✓ Os suportes cerâmicos α -alumina obtidos após decomposição dos precursores e posterior conformação, compactação e sinterização, foram formados com sucesso. A partir das caracterizações por DRX e MEV observou-se uma elevada cristalinidade dos materiais mesmo após todo o procedimento para sua formação, como também morfologias características da fase alfa alumina.
- ✓ Os suportes cerâmicos preparados neste trabalho mostraram-se dentro dos requisitos exigidos para um suporte cerâmico na síntese das membranas zeolíticas, mostrando-se resistentes em condições hidrotérmicas e síntese

alcalina, afinidade com a zeólita mordenita, além da estabilidade mecânica exigida para a formação das membranas zeolíticas.

(III) Influência dos métodos de síntese das membranas zeolíticas:

- ✓ As membranas zeolíticas aqui preparadas foram obtidas com sucesso, de acordo com o que se exige para a formação de uma membrana zeolítica (distribuição uniforme dos cristais sobre a superfície da membrana cerâmica, ausência de defeitos e fissuras, ausência de fases zeolíticas contaminantes). Os métodos de síntese hidrotérmica, crescimento secundário: dip-coating e transporte em fase vapor mostraram-se promissores no que diz respeito a formação do filme zeolítico sobre o suporte cerâmico α – alumina.
- ✓ De acordo com os resultados exibidos pelas análises de DRX e MEV para as membranas zeolíticas MZMOR/ α – Al_2O_3 sintetizadas sobre o suporte cerâmico α – alumina (obtidos a partir do sulfato de alumínio ou gibsitita), foi possível observar que todas as membranas apresentaram uma distribuição homogênea e uniforme dos cristais zeolíticos correspondentes a fase mordenita, sem a presença de impurezas, livres de defeitos e sem fissuras, confirmando a formação da estrutura da membrana zeolítica pelos três métodos de síntese, síntese hidrotérmica, dip – coating e transporte em fase vapor, propostos neste trabalho.
- ✓ De acordo com os resultados de microscopia pode-se concluir que a zeólita mordenita mostrou-se excelente no que diz respeito a adesão e formação do filme zeolítico sobre o suporte cerâmico, inclusive “a olho nú” já foi possível observar esta aderência, diferentemente de outras zeólitas que são facilmente soltas da superfície do suporte cerâmico.
- ✓ Os suportes cerâmicos aqui preparados não influenciaram negativamente na síntese das membranas zeolíticas, tendo em vista que houve a formação de um filme contínuo de cristais zeolíticos para todas as membranas zeolíticas.

(IV) Testes de permeação de água e Processo de separação emulsão óleo/água:

- ✓ Quanto aos suportes cerâmicos SC α – Al_2O_3 SA e SC α – Al_2O_3 GB foi possível observar que o fluxo permeado apresentou-se diferente, sendo o SC

- α - Al_2O_3 GB o de maior permeabilidade. Ambos exibiram uma boa seletividade atingindo uma média de 89% e 83% de rejeição ao óleo, respectivamente.
- ✓ Após a inserção da camada zeolítica sobre os suportes cerâmicos, foi possível verificar um aumento no desempenho do fluxo em comparação com o suporte não modificado para algumas membranas zeolíticas, dentre elas: MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB).
 - ✓ Em média as membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α - Al_2O_3 SA: MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHSA), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPSA) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVSA) apresentaram maior permeabilidade, no entanto, a redução dos fluxos permeados foi bem mais intensa.
 - ✓ As membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α - Al_2O_3 GB: MZMOR/ α - Al_2O_3 (SHGB), MZMOR/ α - Al_2O_3 (DPGB) e MZMOR/ α - Al_2O_3 (TVGB) exibiram permeabilidade mais estável durante todo o experimento.
 - ✓ Todas as membranas zeolíticas exibiram excelente permeabilidade.
 - ✓ O decréscimo contínuo do fluxo permeado com o tempo durante o processo de separação óleo/água foi observado para todas as membranas zeolíticas preparadas, no entanto, assim como para o fluxo permeado de água, o fluxo permeado (filtrado) teve maiores percentuais de redução para as membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α - Al_2O_3 SA.
 - ✓ Em relação à seletividade foi possível constatar que todas as membranas zeolíticas avaliadas se mostraram eficientes no processo de separação óleo/água, visto que a quantidade de óleo no permeado foi, em todos os casos, menor que 20 ppm, encontrando-se dentro das especificações exigidas pelo CONAMA.
 - ✓ Quanto à influência dos métodos de síntese, na seletividade não houve modificações significativas, todas se mostrando seletivas. Em função do fluxo permeado durante o processo de separação óleo/água, as membranas zeolíticas sintetizadas pelos métodos de síntese hidrotérmica e dip-coating mantiveram-se mais estáveis ao longo do processo.

- ✓ A espessura da camada zeolítica, nas membranas zeolíticas apresentaram pouca influência sobre os fluxos permeados de água.
- ✓ Os resultados de permeabilidade e seletividade para as membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB, com exceção a membrana zeolítica MZMOR/ α -Al₂O₃(TVGB), que exibiu certa instabilidade. Estes resultados da caracterização funcional entraram em concordância com a análise por DRX das membranas zeolíticas sintetizadas sobre o suporte cerâmico SC α -Al₂O₃ GB, em que estas exibiram uma maior cristalinidade. Outro ponto em destaque refere-se à análise térmica em relação à perda de massa durante a decomposição da gibsita em α -alumina, verificando-se uma menor perda de massa e sendo este menos poluente, sendo positiva a utilização do SC α -Al₂O₃ GB.
- ✓ Em termos de eficiência no processo de separação, considera-se que a membrana zeolítica MZMOR/ α – Al₂O₃ (SHGB) foi a que apresentou melhor relação entre fluxo e capacidade seletiva (permeabilidade), mostrando a eficácia da utilização das membranas zeolíticas.
- ✓ As membranas zeolíticas MOR/ α -alumina foram eficientes no processo de separação óleo/água, mostrando-se promissoras para aplicação no processo de remoção de óleo em fluentes oleosos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade deste trabalho de tese, sugere-se:

- ✓ Sintetizar a membrana zeolítica MOR/ α -alumina reduzindo o tempo de síntese da membrana.
- ✓ Sintetizar a membrana zeolítica MOR em suportes cerâmicos do tipo mulita e avaliar a permeabilidade e seletividade.
- ✓ Desenvolver membranas cerâmicas alumina + argila, a fim de diminuir os custos de produção e avaliar a permeabilidade e seletividade, para preparação de membranas zeolíticas.
- ✓ Avaliar o fenômeno de compactação das membranas, a fim de avaliar a pressão transmembranar ótima de operação.
- ✓ Fazer análise físico-química da água antes da permeação na avaliação da permeabilidade com água, visto que, a água impura influencia negativamente no fluxo de água da membrana.
- ✓ Avaliar a incrustação (fouling) nas membranas zeolíticas, determinando um tipo de limpeza para a membrana e avaliando permeabilidade e seletividade e quantos ciclos esta membrana suportará.
- ✓ Estabelecer uma única membrana e avaliar dois ou mais métodos de limpeza, a fim de avaliar a eficiência.
- ✓ Estabelecer uma única membrana e avaliar as condições de operação do sistema, como influência da pressão, influência da concentração da emulsão e influência da concentração do sal na emulsão, no desempenho das membranas zeolíticas.
- ✓ Avaliar a permeabilidade e seletividade das membranas zeolíticas frente à separação óleo/água com um efluente real.

7 REFERÊNCIAS

- AGUADO, J., SERRANO, D.P., ESCOLA, J.M., PERAL, A. Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 85, p. 352–358, 2009.
- AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C. BIAK, D. R. A.; MADAENI, S.S., ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazard Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.
- ALEX, T.C., KUMAR, R., ROY, S.K., MEHROTRA, S.P. Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite. **Powder Technology**. v. 208, p.128–136, 2011.
- 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.
- ALY, H. M., MOUSTAFA, M. E., ABDELRAHMAN, E. A. Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template. **Advanced Powder Technology**, v. 23, p. 757–760, 2012.
- AMIRI, C., BEKKER, A. V., INGRAM, G. D., LIVK, I., MAYNARD, N. E. A 1-D non-isothermal dynamic model for the thermal decomposition of a gibbsite particle. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 91, p. 485–496, 2013.
- AMOLD, K. E., STEWART, M. Surface production operations-Design of Oil Handling Systems and Facilities, Texas, Third, 2008.
- ARAÚJO, A. P. **Avaliação da influência dos parâmetros de síntese na preparação de membranas zeolíticas Y/ α -alumina**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, 110p. Campina Grande – PB, 2014.
- ARAÚJO, A. P. **Síntese de membranas zeolíticas (Y/membrana cerâmica) Visando sua aplicação na catálise**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2010.
- ARAÚJO, A. P., BRITO, A. L. F., CUNHA, R. S. S., RODRIGUES, M. G. F. Efeito de diferentes concentrações de sílica sobre a síntese da membrana zeolítica (Zeólita Y/ α -alumina), CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014.
- ARMOA, M.H.; JAFELICCI, M. J. R., Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, ISSN 2178-9436, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011.

ARRUEBO M., CORONAS J., SANTAMARÍA J. AND TÉLLEZ C. 4th International Zeolite Membrane Meeting. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 1-2 2008.

ASGHARI, M., MOHAMMADI, T., ALAMDARI, R.F., AGEND, F., Thin-layer template-free polycrystalline mordenite membranes on cylindrical mullite supports. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, p.148-154, 2008.

ATALLAH, C., TREMBLAY, A. Y., MORTAZAVI, S. Silane surface modified ceramic membranes for the treatment and recycling of SAGD produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v.157, p. 349-358, 2017.

AUERBACH, S.; CARRADO, K.; DUTTA, P. Handbook of Zeolite - Science and Tecnology. Marcel Dekker, New York, pp. 1-17, 2003.

AVILA, A.M., YU, Z., FAZLI, S., SAWADA, J.A., KUZNICKI, S.M. Hydrogen-selective natural mordenite in a membrane reactor for ethane dehydrogenation. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 190, p. 301-308, 2014.

BADKAR, P. A.; BAILEY, J. E. The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina. **Journal of Materials Science**, v.11, n°10, p. 1794 – 1806, 1976.

BAKER, R. W. Membrane Separation, Membrane Technology & Research Inc. (MTR), Academic Press. Encyclopedia of Separation Science. Cap 1, ISBN: 978-0-12-226770-3. p. 189 – 210, 2000.

BAKER, R. W. Membrane Technology and applications, 2^a Ed. John Wiley & Sons, Ltd. v.90-96, p.4-7, 2004.

BANDE, R. M.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 503-509, 2008.

BARATA, M. M. **Auditoria ambiental no Brasil: Uma nova ferramenta de gestão empresarial**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1995.

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis gama-alumina: influence of time and temperature of sintering applied as support zeolite membrane MCM-22, CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014.

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation, *Desalination and Water Treatment*, v.1, p. 1-8, 2015.

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) e sua aplicação no processo de separação de

óleo/água, CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014.

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Synthesis and characterization of zeolite membrane MCM-22 vapor transport method, 11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Porto, July 7th-11th 2013.

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Synthesis of zeolite membranes through two distinct methods: Rubbing and Dip Coating, 11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Porto, July 7th-11th 2013.

BARBOSA, A. S., **Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/ α -alumina), em escala de laboratório, utilizando rubbing, dip-coating e transporte a vapor.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2013.

BARBOSA, A. S., **Preparação de membranas zeolíticas (Y/gama-alumina) utilizando diferentes métodos e sua avaliação no processo de separação emulsão óleo/água.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2015.

BARBOSA, A. S., **Síntese de membranas zeolíticas (MCM-22/membrana cerâmica), em escala de laboratório, utilizando o método de síntese hidrotérmica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, 98 p. Campina Grande, PB. 2009.

BARRER, R. M. ASH, R. VERNON, A. EDGE, J. FOLEY, T. Thermo-osmosis of sorbable gases in porous media. **Journal of Membrane Science**, v.125, p. 41-59, 1997.

BARRER, R. M. The mechanism of activated diffusion through silica. **Journal Chemistry Society**. v. 134, p. 378 – 386, 1934.

BARRER, R. M. Porous Crystal Membranes. **Journal Chemistry Society**, London Faraday Transactions v.86, p.1123 – 1130, 1990.

BAUDÍN, C. Processing of Alumina and Corresponding Composites. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. **Comprehensive Hard Materials**, v. 2, Cap, 2, p. 31–72, 2014.

BENITO, J.M., CONESA, A., RUBIO, F., RODRÍGUEZ, M.A. Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 1895-1903, 2005.

BERNAL, M.P. PIERA, CORONAS, E. J. MENENDEZ, M. SANTAMARIA, J. Mordenite and ZSM-5 hydrophilic tubular membranes for the separation of gas phase mixtures. **Catalysis Today**, v.56, p. 221, 2000.

BHAVE, R. R., Inorganic Membranes. Synthesis Characteristics and Applications, 1st Ed., Van Nostrand Reinhold, p. 19 (1991).

BLONSKI, S., GAROFALINI, S.H. Molecular dynamics simulations of α -alumina and γ -alumina surfaces. **Surface Science**, v. 295, p. 263-274, 1993.

BODART, P., NAGY, J.B., DEROUANE, E.G., GABELICA, Z. Study of Mordenite Crystallization III: Factors Governing Mordenite Synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.18, p. 125–132, 1984.

BODDEKER, K. W., Commentary: Tracing membrane science. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 65-68, 1995.

BOUMAZA, A., DJELLOUL, A., GUERRAB, F. Specific signatures of α -alumina powders prepared by calcination of boehmite or gibbsite. **Powder Technology**, v. 201, p. 177–180, 2010.

BUEKENHOUDT, A., KOVALEVSKY, A., LUYTEN, J., SNIJKERS, F. Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation. Basic Aspects of Membrane Science and Engineering. **Comprehensive Membrane Science and Engineering**, v. 1, p. 217–252, 2010.

BURGGRAAF, A. J., COT, L. Fundamentals of Inorganic Membranes Science and Technology, series 4, 1st Ed., Elsevier Science B. V, Amsterdam, 1996.

BURGGRAAF, A.J. VROON, Z.A.E.P. KEIZER, K. VERWEIJ. H. Permeation of single gases in thin zeolite MFI membranes. **Journal of Membrane Science**, v.144, p. 77–86, 1998.

BUX, H., CHMELIK, C., KRISHNA, R., CARO, J., Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion. **Journal of Membrane Science**. v. 369, p. 284–289, 2011.

CALLISTER, J.R. W.D., *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução*, 7 Ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008.

CAÑIZARES, P., MARTÍNEZ, F., LOBATO, J., RODRIGO, M.N., 2007. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 233-240, 2007.

CARO, J. NOACK, M. KÖLSCH, P. SCHÄFER, R. Zeolite membranes state of their development and perspective, **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 38, p. 3 - 24, 2000.

CARO, J., Diffusion in porous functional materials: Zeolite gas separation membranes, proton exchange membrane fuel cells, dye sensitized solar cells. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 125, p. 79–84, 2009.

CARO, J., NOACK, M., Zeolite membranes - from Barrers vision to technical applications: new concepts in zeolite membrane R&D. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v.170, p. 96-109, 2007.

CARO, J., NOACK, M.; Zeolite membranes – Recent developments and progress, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 215–233, 2008.

CARTAXO, J. M. **Síntese de alumina utilizando ativação química e energia térmica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, 172p. Campina Grande, 2011.

CHANG, Q.; ZHOU, J-E.; WANG, Y.; LIANG, J.; ZHANG, X.; CERNEAUX, S.; WANG, X.; ZHU, Z.; DONG, Y. Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. **Journal of Membrane Science**. v.456, p.128–133, 2014.

CHEN, H. Z.; XIAO, Y. C.; CHUNG, T-S. Multi-layer composite hollow fiber membranes derived from poly(ethylene glycol) (PEG) containing hybrid materials for CO₂/N₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v.381, p.211–220, 2011.

CHEN, Y.D., YANG, R.T., Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 3146–3153, 1994.

CHEN, Z. ; YANG, J. ; YIN, D. ; LI, Y. ; WU, S. ; LU, J.; WANG, J. Fabrication of poly(1-vinylimidazole)/mordenite grafting membrane with high pervaporation performance for the dehydration of acetic acid. **Journal of Membrane Science**, v.349, p.175-182, 2010.

CHEN, Z., LI, Y., YIN, D., SONG, Y., REN, X., LU, J., YANG, J., WANG, J., Microstructural optimization of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acetic acid. **Journal of Membrane Science**. v. 411–412, p. 182-192, 2012.

CHERYAN, M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. 2. Ed. Stranton: CRC Press, 1998. 527 p.

ÇILGI, G. K.; CETISLI, H. Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, p. 855–861, 2009.
CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução n. 393, de 8 de agosto de 2007.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011.

CORBITT, N. Inorganic Membranes: Markets, Technologies, Players. Business Communications Company, Inc., Norwalk, 1997.

CORONAS, J.; SANTAMARIA, J., State-of-the-art in zeolite membrane reactors Topics in Catalysis, Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza, v. 29, p. 1–2, 2004.

COT, L.; AYRAL, A.; DURAND, J.; GUIZARD, C.; HOVNANIAN, N.; JULBE, A.; LARBOT, A. Inorganic membranes and solid state sciences, **Solid State Sciences**, v. 2, p. 313–334, 2000.

CRISPIM, A. C. LABORDE, H. M., RODRIGUES, M. G. F.; Síntese de membrana zeolítica (NaZSM-5/alumina) visando sua aplicação na catálise. V Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. Preparation and application of zeólita/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 420-426, 2008.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 102p. 2002.

DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial.** Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos – SP, 149p. 2010.

DJURICICI, B.; PICHERING, S.; GLAUDE, P.; MCGARRY, D.; TAMBUYSER, P. Thermal stability os transition phases in zirconia-doped alumina. **Journal of Materials Science**, v.32, p.589 – 601, 1997.

DONG, L., YANG, H. LIU, S., WANG, X., XIE, Y. F. Fabrication and anti-biofouling properties of alumina and zeolite nanoparticle embedded ultrafiltration membranes. *Desalination*. v. 365, p. 70-78, 2015.

DORRE, E., HUBNER, H. Alumina: processing and applications, ED. Springer, Berlim, p.6, 1984.

DUKE, M. O'BRIEN-ABRAHAM, J. MILNE, N. ZHU, B. LIN, Y.S. DINIZ da COSTA, J.C. Seawater desalination performance of MFI type membranes made by secondary growth. **Separation and Purification Technology**, v. 68, p. 343–350, 2009.

EMANI, S; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Microfiltration of oil–water emulsions using low cost ceramic membranes prepared with the uniaxial dry compaction method. **Ceramics International**, v. 40, p. 1155-1164, 2014.

FAIBISH, R.S.; COHEN, Y. Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water micro emulsions, **Journal of Membrane Science**, v. 185, p. 129, 2001.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A. R.; CHUAH, A. L.; DAYANG RADIAH, A. B.; MADAENI, S. S.; ZURINA, Z. A. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**; v. 170, p. 530-551, 2009.

FALCO, M., MARRELLI, L., IAQUANIELLO, G., Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes. Springer, London, 2011.

FALCONER, J. L., NOBLE, R. D., SPERRY, D. P. Catalytic membrane reactors. In: Noble RD, Stern SA (eds) Membrane separations technology: principles and applications. Elsevier, New York, p. 669–712, 1995.

FREESTONE, F.J., TABAKIN, R.B., Review of U.S. Environmental Protection Agency Research in Oil-Water Separation Technology. Conference on Prevention and Control of Oil Pollution, San Francisco, 437, 1975.

GHASRI-KHOUSANI, M.; MERATIAN, M.; PANJEPOUR, M. Effect of mechanical activation on structure and thermal decomposition of aluminum sulphate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 535–539, 2009.

GIANNETTO, G. P. Zeolitas – características, propiedades y aplicaciones industriales, Caracas, Editorial Innovación Tecnológica, p.170, 1990.

GOSSEN, L.; VELICHKINA, L. Environmental problems of the oil-and-gas industry (review). *Petroleum Chemistry*, v.46, p. 67–72, 2006.

GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R.; CLESCERI, L. S. Standard Methods for examination of water and wastewater. APHA – American Public Health Association, 16^o Edição, p. 498-499, 1985.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Área and Porosity. New York, Academic Press, 1982.

GROZA, J. R. Nanosintering, **NanoStructured Materials**, v. 12, n. 7, p. 987-992, 1999.

GRYTA, M.; KARAKULSKI, K.; MORAWSKI, A. W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. **Water Research**, v.35, p.3665–3669, 2001.

GUELL, C., CZEKAJ, P., DAVIS, R.H., Microfiltration of protein mixtures and the effects of yeast on membrane fouling. **Journal Membrane Science**, v.155, p. 113–122, 1999.

GUIZARD, C., AYRAL A., JULBE A., Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes. **Desalination**, v. 147, p. 275, 2002.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; Processos de Separação por Membranas; COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

HABERT, A. C; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro: E-papers, p. 25, 2006.

HAMID, F.; BENGUEDDACH, A.; Di RENZO, F.; FAJULA, F. Control of crystal size and morphology of mordenite. **Catalysis Letters**, v. 87 (3 - 4), p. 149 – 152, 2003.

HAMMOND, K. D.; HONG, M.; TOMPSETT, G. A.; AUERBACH, S. M., FALCONER, J. L.; CONNER JR., W. C. High-resolution physical adsorption on supported borosilicate MFI zeólita membranes: comparison with powdered samples. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 413–419, 2008.

HASEGAWA, Y. SOTOWA, K. KUSAKABE, K. MOROOKA, S. The influence of feed composition on CO oxidation using zeolite membranes loaded with metal catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 53, p. 37–43, 2002.

HASEGAWA, Y.; HOTTA, H.; SATO, K.; NAGASE, T.; MIZUKAMI, F. Preparation of novel chabazite (CHA)-type zeolite layer on porous α - Al_2O_3 tube using template-free solution. **Journal of Membrane Science**, v.347, p.193–196, 2010.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D., Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. **Marine pollution Bulletin**, v. 38, p. 1141-1151, 1999.

HENG, S.; YEUNG, K.L.; DJAFER, M.; CHROTTER, J.C.; A novel membrane reactor for ozone water treatment. **Journal Membrane Science**, v. 289, p. 67-75, 2007.

HENG, S.; YEUNG, K.L.; JULBE, A.; AYRAL, A.; SCHROTTER, J.C.; Preparation of composite zeolite membrane separator/contactor for ozone water treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.115 (1-2), p.137-146, 2008.

HERNÁNDEZ, M. G. SALINAS-RODRÍGUEZ, E. GÓMEZ, S. ROA-NERI, J. A. E. RODRÍGUEZ, R. F. Membranas zeolíticas en la industria y el medio ambiente. **Materiales Avanzados**, Núm. 18, p. 9-17, 2012.

HUANG, A., LIN, Y.S., YANG, W., Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding. **Journal of Membrane Science**, v. 245, p. 41–51, 2004.

HUANG, J., MEAGHER, M. M. Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v.192, p. 231 – 242, 2001.

HUNT, J. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd Edition, W. H. Freeman and Company (1996) in Chapter 3, Petroelum and its Products.

INGRAM-JONES, V.J.; SLADE, R.C.T.; DAVIES, T.W.; SOUTHERN, J.C.; SALVADOR, S. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. **Journal Materials Chemical**, v. 6, p. 73–79, 1996.

INTARAPONGA, P., IANGTHANARATA, S., PHANTHONGA, P., A. LUENGNARUEMITCHAIA., JAI-INC, S. Activity and basic properties of KOH/mordenite for transesterification of palm oil. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, p. 690–700, 2013.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 25 de Janeiro de 2016.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Disponível em: <http://www.iupac.org/dhtml_home.html>. Acesso 12 de maio 2016.

IYOKI, K., ITABASHI, K., OKUBO, T. Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 22–30, 2014.

JING, B., WANG, H., LIN, K., MCGINN, P. J., NA, C., ZHU, Y. A facile method to functionalize engineering solid membrane supports for rapid and efficient oilwater separation. **Polymer**, v. 54, p. 5771- 5778, 2013.

JUDD, S. Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment. The MBR Book (Second Edition), Chapter 2 – Fundamentals, p. 55–207, 2011.

JULBE, A. Zeolite Membranes – Synthesis, Characterization and Application. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Chapter 6 – v. 168, p. 181–219, 2007.

JULBE. A. Zeolite membranes – A short overview. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 157, p. 135-160, 2005.

KAPOOR, A., YANG, R. T., WONG, C. Surface diffusion. **Catalysis Reviews**, v. 31, p. 129–214, 1989.

KAZEMIMOGHADAM, M., MOHAMMADI, T., Preparation of mordenite membranes for dehydration of water–UDMH. **Desalination**, v. 260, p. 276-279, 2010.

KAZEMZADEH, A.; BAYATI, B.; KALANTARI, N.; BABALUO, A. A., Tubular MFI Zeolite Membranes Made by In-Situ Crystallization, **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 31, No. 2, 2012.

KHEMAKHEM, M.; KHEMAKHEM, S.; AMAR, R. B.; Emulsion separation using hydrophobic grafted ceramic membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 402-407, 2013.

KIM, G. J., AHN, W. S., Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites. **Zeolites**. v.11, p. 745-750, 1991.

KIM, H.S., LEE, S. M., HA, K., JUNG, C., LEE, Y., CHUN, Y., KIM, D., RHEE, B.K., YOON, K. B. Aligned inclusion of hemicyanine dyes into silica zeolite films for second harmonic generation. **Journal of the American Chemical society**, v.126, p. 73-82, 2004 (a).

KIM, S. D., NOH S. H., SEONG, K. H., et. al., Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 72, p.185–192, 2004 (b).

KNOZINGER, H., RATNASAMY, P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. **Catalysis Reviews-science and Engineering**, v. 17, p. 31–70, 1978.

KOLTUNIEWICZ, A.B., FIELD, R.W., ARNOT, T.C., Cross-flow and dead-end microfiltration of oil–water emulsion. I. Experimental study and analysis of flux decline. **Journal of Membrane Science**. v. 102, p. 193 - 207, 1995.

KONG, J.; LI, K. Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes, **Separation and Purification Technology**, v.16, p. 83–93, 1999.

KOSINOV, N.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F.; HENSEN, E. J. M. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 65–79, 2016.

KRISHNA, R., BATEN, J.M. van. In silico screening of zeolite membranes for CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, v. 360, p. 323–333, 2010.

LEE, M., WU, Z., LI, K. Advances in ceramic membranes for water treatment. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment, Materials, Processes and Applications*, cap. 2. A volume in Woodhead Publishing Series in Energy, p. 43-82. ISBN: 978-1-78242-121-4, 2015.

LEE, M., WU, Z., WANG, R., LI, K.; Micro-structured alumina hollow fibre membranes – Potential applications in wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 39-48, 2014.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207 – 219, 1998.

LI, L. X.; LIU, N.; MCPHERSON, B.; LEE, R. Enhanced Water Permeation of Reverse Osmosis through MFI-Type Zeolite Membranes with High Aluminum Contents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46 (5), p.1584-1589, 2007.

LI, L. YANG, J. LI, J. HAN, P. WANG, J. ZHAO, Y. WANG, J. LU, J. YIN, D. ZHANG, Y. Synthesis of high performance mordenite membranes from fluoride-containing dilute solution under microwave-assisted heating. **Journal of Membrane Science**, v. 512, p. 83–92, 2016.

LI, L.X., DONG, J.H., NENOFF, T.M., LEE, R. Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 243, p. 401–404, 2004.

LI, X., PRINS, R., ANTON, J., van BOKHOVEN. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 262, p. 257–265, 2009.

LI, Y., YANG, W., Microwave synthesis of zeolite membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 316, p. 3–17, 2008.

LIN, X. KIKUCHI, E. MATSUKATA, M. Preparation of mordenite membranes on α -alumina tubular supports for pervaporation of water–isopropyl alcohol mixtures. **Chemical communications**. p. 957 - 958, 2000.

LIN, Y.S. Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective, **Separation and Purification Technology**, v. 25, p. 39-55, 2001.

LU, B., OUMI, Y., ITABASHI, K., SANO, T., Effect of ammonium salts on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 81, p. 365–374, 2005.

LU, B., OUMI, Y., SANO, T., Convenient synthesis of large mordenite crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 291, p. 521-526, 2006.

LU, B; KANAI, T; OUMI, Y; SANO, T; Aluminum distribution in high-silica mordenite. **Journal Porous Materials**, v. 14, p. 89 -96, 2007.

LU, B; TSUDA, T; OUMI, Y; ITABASHI, K; SANO, T. Direct synthesis of high-silica mordenite using seed crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 76 , p.1–7, 2004.

LUNA. F.J; SCHUCHART.U; Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885 – 892, 2001.

MACKENZIE, K.J.D ., TEMUJIN, J., SMITH, M.E., ANGERER, P., KAMESHIM, Y. Effects of mechanochemical activation on the thermal reactions of bohemite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃. **Thermochimica Acta**, v. 359, p. 87–94, 2000.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas para Separação de óleo/água**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 111 p. Campina Grande, PB. 2006.

MALKI, A.; MEKHALIF, Z.; DETRICHE, S.; FONDER, G.; BOUMAZA, A.; DJELLOUL, A. Calcination products of gibbsite studied by X-ray diffraction, XPS and solid-state NMR. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 215, p. 8–15, 2014.

MANI, T.V.; KRISHNA, P. P., DAMODARAN, A.D.; WARRIER, K.G.K. Dependence of calcination conditions of boehmite on the alumina particulate characteristics and sinterability. **Materials Letters**, v. 19, p. 237-241, 1994.

MARINHO, J. C., SANTOS, E. R. F., RODRIGUES, J. J., RODRIGUES, M. G. F., Síntese da membrana (Al-SBA-15/ZSM-5/ α -alumina), CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014.

MATSUDA, M. Application 12 - Zeolite membrane. Nanoparticle Technology Handbook (Second Edition), p. 467-470, 2012.

MATSUFUJI, T. NISHIYAMA, N. UEYAMA, K. MATSUKATA, M. Permeation characteristics of butane isomers through MFI-type zeolitic membranes. **Catalysis Today**, v. 56, p. 265 - 273, 2000.

MATSUKATA, M. "Mordenite zeolite membrane and method for producing the same", US Patent 0,012,505 (2001).

MATSUKATA, M., SAWAMURA, K., SHIRAI, T., TAKADA, M., SEKINE, Y., KIKUCHI, E., Controlled growth for synthesizing a compact mordenite membrane. **Journal of Membrane Science**. v.316, p.18-27, 2008.

MAXIMOUS, N.; NAKHLA, G.; WAN, W. Comparative assessment of hydrophobic and hydrophilic membrane fouling in wastewater applications, **Journal of Membrane Science**, v. 339, p. 93–99, 2009.

MENG, T.; XIE, R.; JU, X.J.; CHENG, C.J.; WANG, S.; LI, P.F.; Li, P.F.; Liang, B.; Chu, L.Y. Nano-structure construction of porous membranes by depositing nanoparticles for enhanced surface wettability. **Journal of Membrane Science**, v. 427, p. 63-72, 2013.

MOHAMED, M.M; SALAMA, T.M; OTHMAN, I; ELLAH, I.A. Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, p. 84–96, 2005.

MORIGAMI Y., KONDO, M., ABE, J., KITA, H., OKAMOTO, K. The first large-scale pervaporation plant using tubular membrane module with zeolite NaA. **Purification Technology**, v. 25, p. 251-260, 2001.

MOSELHY, H., POKOL, G., PAULIK, F., ARNOLD, M., KRISTOF, J., TOMOR, K., PUNGOR, E. Aluminum sulphate hydrates thermal decomposition and preparation of different crystalline hydrate phases at elevated temperatures. **Journal of Thermal Analysis**, v. 39 (5), p. 595-606, 1993.

MOSELHY, H.; MADARÁSZ, J.; POKOL, G.; PUNGOR, E. Aluminum Sulphate hydrates: Kinetics of the thermal decomposition of aluminum sulphate using different calculation methods. **Journal of thermal Analysis**. v.41, p.25-35, 1994.

MOTA, M. F., RODRIGUES, M. G. F., MACHADO, F., Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. **Applied Clay Science**. v. 99, p. 237–245, 2014.

MUELLER, J., CEN, J., DAVIS, R. H. Crossflow microfiltration of oily water. **Journal of Membrane Science**, v. 129, p. 221–235, 1997.

MULDER, M., Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic, Dordrecht, p. 564, 1996.

MULDER, M., Basic Principles of Membrane Technology. 1st Ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 75, 1991.

MÜLLER, J. M., **Desenvolvimento de Zeólitas por Desaluminização Para Desidratação de Álcoois**. Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília – DF, 107 p. 2013.

NAKAYE, S., SUGIMOTO, H., GUPTA, N. K., GIANCHANDANI, Y. B. Thermally enhanced membrane gas separation. **European Journal of Mechanics - B/Fluids**, v. 49, p. 36–49, 2015.

NAMPI, P. P.; GHOSH, S.; WARRIER, K. G. Calcination and associated structural modifications in boehmite and their influence on high temperature densification of alumina. **Ceramics International**, v. 37, p. 3329–3334, 2011.

NATARAJ, S. K.; ROY, S.; PATIL, M. B.; NADAGOUDA, M. N., RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T. M.; Cellulose acetate-coated α -alumina ceramic composite tubular membranes for wastewater treatment. **Desalination**, v. 281, p. 348-353, 2011.

NATH, K., Membrane Separation Processes. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2011.

NISHIYAMA, N., UEYAMA, K., MATSUKATA, M., A defect-free mordenite membrane synthesized by vapor-phase transport method. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 19, p.1967 - 1968, 1997.

NISHIYAMA, N., UEYAMA, K., MATSUKATA, M., Synthesis of defect-free zeolite–alumina composite membranes by a vapor-phase transport method. **Microporous Materials**, v.7, p. 299 - 308, 1996.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K.; Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties, Springer: Berlin, 2010.

NOACK, M.; KOLSCH, P.; SEEFELD, V.; TOUSSAINT, P.; GEORGI, G.; CARO, J. Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 329–337, 2005.

OKAMOTO, K., KITA, H., KORII, K., TANAKA, K.: Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.40, p.163-175, 2001.

OKAZAKI, J., IKEDA, T., PACHECO TANAKA, D.A., SATO, K.,. An investigation of thermal stability of thin palladium-silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 366 (1-2), p. 212–219, 2011.

OTHMEIR, K. Encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons: New York, 4thed., v.2, p.252-267, 1992.

OUMI, Y; KANAI,T; LU, B; SANO, T. Structural and physico-chemical properties of high-silica mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, p. 127 – 133, 2007.

PABBY, A. K., RIZVI, S. S. H. and SASTRE, A. M. Handbook of membrane separations : chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications. ISBN-13: 978-0-8493-9549-9, by Taylor & Francis Group, LLC. 1210 p. 2009.

PELAEZ, L.; VA'ZQUEZ, M. I.; BENAVENTE, J. Interfacial and fouling effects on diffusional permeability across a composite ceramic membrane. **Ceramics International**, v.36, p.797–801, 2010.

PELOVSKI, Y., PIETKOVA, W., GRUNCHAROV, I., PACEWSKA, B., PYSIAK, J. The thermal decomposition of aluminum sulfate in different gas phase environments. **Thermochimica Acta**, v. 205, p. 219-224, 1992.

PEREGO, C.; BAGATIN, R.; TAGLIABUE, M.; VIGNOLA, R.; Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**; v. 166, p. 37-49, 2013.

PERKINS, W. W. American Ceramic Society's Ceramic Glossary, p. 13-4, 1984.

PHUOC, H.H., DUONGA, T. S. C., Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil–water. **Journal of Membrane Science**, v. 452, p. 117–126, 2014.

PINA, M. P.; MALLADA, R.; ARRUEBO, M.; URBIZTONDO, M.; NAVASCUÉS, N.; IGLESIA, O. DE LA.; SANTAMARIA, J. Zeolite films and membranes. Emerging applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.144, p.19–27, 2011.

PUHLFURSS, P., VOIGT, A., WEBER, R., MORBE', M. Microporous TiO₂ membranes with a cut off <500 Da. **Journal of Membrane Science**, v. 174, p. 123–133, 2000.

QUEIROZ, M. B. **Síntese de zeólita ZSM-5 e membranas zeolíticas (ZSM-5/ α -alumina) através do método hidrotérmico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, 94 p. Campina Grande, PB. 2010.

RABIEE, H., ALSADAT, S. M., SOLTANIEH, M., MOUSAVI, S. A., GHADIMI, A. Gas permeation and sorption properties of poly (amide-12-b ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 223-239, 2015.

RAMSAY, J.D.F., KALLUS, S. Zeolite Membranes. **Membrane Science and Technology**, v. 6, p. 373-395, 2000.

RANGEL, R. M.; **Modelamento da eletrocoagulação aplicada ao tratamento de águas oleosas proveniente das indústrias extrativas**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2008.

ROQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. 2^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2014. 626p.

RUTHEVEN, D. M. Principals of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley e Sons, 1984.

SALAHUDEEN, N., AHMED, A. S., AL-MUHTASE, Ala'a H., DAUDA, M., WAZIRI, S. M., JIBRIL, B. Y. Synthesis of gamma alumina from Kankara kaolin using a novel technique. **Applied Clay Science**, v. 105 –106, p. 170–177, 2015.

SALEH, T. A., GUPTA, V. K. Membrane Classification and Membrane Operations. **Nanomaterial and Polymer Membranes**, Cap. 3, p. 55 – 82, 2016 (a).

SALEH, T. A., GUPTA, V. K. Membrane Fouling and Strategies for Cleaning and Fouling Control. **Nanomaterial and Polymer Membranes Synthesis, Characterization, and Applications**. Cap. 2, p. 25–53, 2016 (b).

SANO, T., WAKABAYASHI, S., OUMI, Y., UOZUMI, T., Synthesis of large mordenite crystals in the presence of aliphatic alcohol. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 46, p. 67–74, 2001.

SANTOS, E. R. F., MOTA, M. F., SOUSA, A. K. F. SILVA, M. M., Rodrigues, M. G. F., Lau, L. Y. Influência do tipo de semente na síntese da membrana zeolítica ZSM-5/ α -alumina, CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014.

SANTOS, E. R. F., SILVA, F. M. N., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of zeolite membrane Composite MFI/MCM-41, aceite, 12 International Conference on Catalysis in Membrane Reactors ICCMR12, Szczecin, Polônia, 2015.

SANTOS, E. R. F., SILVA, M. M., RODRIGUES, M. G. F., LAU, L. Y. Study of two methods in the preparation of zeolite membrane (ZSM-5/ α -alumina): Rubbing and dip-coating, CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014.

SANTOS, M. S. F., SILVA, M. L. P., RODRIGUES, M. G. F., LIRA, H. L., RIOS, S. P. O, FERNANDES, R., Efeito da calcinação na preparação de membranas zeolíticas, 45^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, Santa Catarina, 2001.

SANTOS, M. S. F.; LIRA, H. L.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese de filmes de zeólitas ZSM-5 e Y sobre Membranas Cerâmicas, 12^o Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003.

SANTOS, M. S. F.; LIRA, H. L.; RODRIGUES, M. G. F., Preparação e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5, 14^o Congresso Brasileiro de Materiais, São Pedro, São Paulo, 2000.

SANTOS, M. S. F.; LIRA, H. L.; RODRIGUES, M. G. F., Preparação e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5, III Congresso Ibero-Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas, Aveiro, Portugal, 2001.

SARACCO, G., SPECCHIA, V. Catalytic inorganic membrane reactors: present experience and future opportunities. **Catalysis Reviews-science and Engineering** v.36, p. 305–384, 1994.

SARKAR, B.; DE, S. Prediction of permeate flux for turbulent flow in cross flow electric field assisted ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 369, p. 77–87, 2011.

SATO, F., OZAWA, S., IKOMA, Thermal decomposition of aluminium salts - hydrates of the chloride, nitrate and sulphate, and of ammonium alum. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 28, p. 811-822, 1978.

SATO, K., SUGIMOTO, K., KYOTANI, T., SHIMOTSUMA, N., KURATA, T., Synthesis, reproducibility, characterization, pervaporation and technical feasibility of preferentially b-oriented mordenite membranes for dehydration of acetic acid solution. **Journal of Membrane Science**. v. 385–386, p. 20-29, 2011.

SATO, K.; SUGIMOTO, K.; KYOTANI, T.; SHIMOTSUMA, N.; KURATA, T. Laminated mordenite/ZSM-5 hybrid membranes by one-step synthesis: Preparation, membrane microstructure and pervaporation performance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 85–96, 2012.

SAWAMURA, K., SHIRAI, T., TAKADA, M., SEKINE, Y., KIKUCHI, E., MATSUKATA, M., Selective permeation and separation of steam from water–methanol–hydrogen gas mixtures through mordenite membrane. **Catalysis Today**, v. 132, p. 182-187, 2008.

SCHEIBLER, J. R. ; SANTOS, E. R. F. ; BARBOSA, A. S. ; RODRIGUES, M. G. F. Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 1, p. 1-7, 2014.

SCHEIBLER, J. R.; 2015. **Síntese de membranas zeolíticas (ZSM-5/g-alumina, ZSM-5/a-alumina) por pore-plugging para permeação de N₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2015.

SCHWARTZ, M. Handbook of structural ceramics. New York, USA: Academic Press Inc., 1998.

SHAO, J., ZHAN, Z., LI, J., WANG, Z., LI, K., YAN, Y. Zeolite NaA membranes supported on alumina hollow fibers: Effect of support resistances on pervaporation performance. **Journal of Membrane Science**. v. 451, p. 10–17, 2014.

SHINA, D. W., HYUNA, S. H., CHOB, C. H., HANB, M. H. Synthesis and CO₂/N₂ gas permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.85, p. 313–323, 2005.

SHU, J., GRANDJEAN, B., KALIAGUINE, S. Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd- Ag/porous SS membrane reactors. *Applied Catalysis A: General*, v. 119, p. 305–325, 1994.

SILVA, M. C., LIRA, H. L., FREITAS, N. L. Membrana cerâmica assimétrica à base de argila para aplicação em processos de microfiltração: influência do tempo de deposição. *Cerâmica*, v. 60, p. 436-442, 2014.

SILVA, F. A. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares a partir de matérias-primas regionais para processo de microfiltração**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Campina Grande, 2009. 146 f.

SILVA, F. M. N. ; BARBOSA, A. S. ; LIMA, L. A. ; RODRIGUES, M. G. F. Preparação das membranas zeolíticas NaA/gama- Al_2O_3 e MOR/gama- Al_2O_3 e aplicação no processo de separação de emulsão óleo/água. In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015, Rio de Janeiro.

SILVA, F. M. N., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of zeolite membrane MOR Dip Coating method, aceite, 12 International Conference on Catalysis in Membrane Reactors ICCMR12, Szczecin, Polônia, 2015.

SILVA, F. M. N., SANTOS, E. R. F., ARAÚJO, A. P., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F. Utilização da membrana zeolítica: (ZEÓLITA NaA/ γ - Al_2O_3) no processo de separação de emulsão óleo/água, CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014.

SILVA, F. M. N.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização da Membrana Zeolítica (MOR/ α -alumina) pelo método de Dip-Coating para permeação de gás N_2 . 18º Congresso Brasileiro de Catálise. Descobrendo novas rotas para o desenvolvimento sustentável. 13 à 17 de Setembro, Arraial D'Ajuda, Porto Seguro, Bahia, 2015.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M.G.F. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsitita-boemita-gama/alumina In: 60º Congresso Brasileiro De Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia.

SIMPSON, T.W., WEN, Q., YU, N., CLARKE, D. R. Kinetics of the Amorphous: γ - α Transformations in Aluminum Oxide: Effect of Crystallographic Orientation. **Journal of the American Ceramic Society**, v.1, n. 81, p. 61–66, 1998.

SINGH, R. Introduction to Membrane Technology. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, 2ª Ed, cap. 1, p.1-80, 2015.

STOFFYN-EGLI, P.; LEE, K. Formation and Characterization of Oil–Mineral Aggregates. **Spill Science & Technology Bulletin**. v.8, p.31–44, 2002.

SUN, J.; WANG, Y.; CUI, M.; YANG, J.; SHA, G.; MENG, C. Preparation of low thermal expansion coefficient porous ceramic support for thermostable mordenite membrane. **Materials Letters**, v. 105, p. 177-180, 2013.

SUZUKI, H. Composite membrane having a surface layer of an ultra-thin film of cage shaped zeolite, processes for production thereof, US Patent 4 699 892 (1987) assigned to Suzuki.

SUZUKI, K. KIZOYUMI, Y. SEKINE, T. OBATA, SHINDO, K. Y. SHIN, S. Preparation and characterization of a zeolite layer. **Chemical Express**. v.5, p. 793 - 796, 1990.

SZOSTAK, R. Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification, 2^a ed., Blackie Academic and Professional, London, p. 290–301, 1998.

TAVOLARO, A. JULBE, A. GUIZARD, C. BASILE, COT, A. L. DRIOLLI, E. Synthesis and characterization of a mordenite membrane on an α -Al₂O₃ tubular support. **Journal Materials Chemical**., v.10, p. 1131, 2000.

TAVOLARO, A., TAVOLARO, P., The preparation of transition metal-containing mordenite catalytic tubular composite membranes. **Catalysis Communications**. v. 10, p. 586-591, 2009.

TREACY, M.M.J., HIGGINS, J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association. Fourth Revised Edition, Elsevier, 2001.

ULHORN, R. J. R., KEIZER, K., BURGGRAAF, A. J. Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation. **Journal of Membrane Science**, v. 66, p. 259–269, 1992.

VILASECA, M., CORONAS, J., CIRERA, A., MORANTE, J. R., SANTAMARIA, J. Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors. **Catalysis Today**, v.82, p. 170-185, 2003.

VISHISTA, K.; GNANAM, F. D. Effect of deflocculants on the densification and mechanical properties of sol–gel alumina. **Materials Letters**, v. 58, p. 1665-1670, 2004.

WANG, D.; LIU, Z.; WANG, H.; XIE, Z.; TANG, Y. Shape-controlled synthesis of monolithic ZSM-5 zeolite with hierarchical structure and mechanical stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.132, p. 428–434, 2010.

WANG, H., XU, B., SMITH, P., DAVIES, M., DESILVA, L., WINGATE, C. Kinetic modelling of gibbsite dehydration/amorphization in the temperature range 823–923 K. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 2567–2582, 2006.

WANG, L., CHEN, J.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N.; Handbook of Environmental Engineering. Membrane and Desalination Technologies, 2010.

WANG, N., HUANG, A., CARO, J., Improved MOF and Zeolite Membranes by Support Modification. **Procedia Engineering**.v. 44, p. 1622–1623, 2012.

WANG, N., LIU, Y., HUANG, A., CARO, J., Hydrophilic SOD and LTA membranes for membrane-supported methanol, dimethylether and dimethylcarbonate synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 207, p. 33-38, 2015.

WANG, N., LIU, Y., HUANG, A., CARO, J., Supported SOD membrane with steam selectivity by a two-step repeated hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 192, p. 8-13, 2014.

WANG, Q., WU, Y., WANG, J., LIN, X. Organotemplate-Free Hydrothermal Synthesis of Isomorphously Co-Substituted Mordenite Molecular Sieve. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v.28 (9), p. 2108-2114, 2012.

WANG, Y. ZHOU, W. A review on inorganic nanostructure self-assembly. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p. 1563–1583, 2010.

WANG, Z.; KUMAKIRI, I.; TANAKA, K.; CHEN, X.; KITA, H. NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.182, p. 250–258, 2013.

WEIYING, Li., YUASA, A., BINGZHI, D., HUIPING, D., NAIYUN, G. Study on backwashing wastewater from rapid sand-filter by monolith ceramic membrane. **Desalination**, v. 250, p. 712–715, 2010.

WEN, Q.; DI, J.; JIANG, L.; YU, J.; XUA, R. Zeolite-coated mesh film for efficient oil-water separation. **Chemical Science**, v. 4, p. 591-595, 2013.

WHITTINGTON, B.; ILIEVSKI, D. Determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to Bayer refineries. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 89–97, 2004.

WOJCIECHOWSKA, R.; WOJCIECHOWSKI, W.; KAMINSKI, J. Thermal decomposition of ammonium and potassium aluminas. **Journal of thermal Analysis**. v.33, p.503-509, 1988.

XIA, Y., LU, Y., KAMATA, K., GATES, B., YIN, Y. Macroporous materials containing three-dimensionally periodic structures. In: Yang, P. (Ed.), **Chemistry of Nanostructured Materials**. World Scientific, Singapore, p. 69–100, 2003.

XU, W., DONG, J., LI, J., WU, F. A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 755-756, 1990.

YAMPOLSKII, Yuri.; PINNAU, Ingo.; FREEMAN, Benny. Material Science of Membranes for Gas and Vapor Separation. Wiley, Chichester, UK, ISBN-13 978-0-470-85345-0, 466p, 2006.

YAN, T., GUO, X., ZHANG, X., WANG, Z., SHI, J. Low temperature synthesis of nano alpha-alumina powder by two-step hydrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 73, p. 21–28, 2016.

YANG, C., ZHANG, G., XU, N., SHI, J. Preparation and application in oil-water separation ZrO₂/ α – Al₂O₃ MF membrane. **Journal of Membrane Science**. v.142, p. 235-243, 1998.

YANG, Y., LIU, Q., WANG, H., DING, F., JIN, G., LI, C., MENG, H. Superhydrophobic Modification of Ceramic Membranes for Vacuum Membrane Distillation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. Available online 1 July 2017. In Press, Accepted Manuscript.

ZENG, J. e GUO, Z. Superhydrophilic and underwater superoleophobic MFI zeolite-coated film for oil/water separation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 444, p. 283-288, 2014.

ZHAN, Y. J.; HANG, Y.; XING, W. H.; XU, N. P. Treatment of titanium white waste acid using ceramic membrane. *Chemical Engineering Journal*, v. 111, p. 49-56, 2005.

ZHANG, J., MAO, Y., LI, Y., WANG, X., XIE, J., ZHOU, Y., WANG, J. Ultra high mechanically stable hierarchical mordenite zeolite monolith: Direct binder-/template-free hydrothermal synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 138, p. 473–481, 2015(a).

ZHANG, L., XIE, S., XIN, W., LI, X., LIU, S., XU, L. Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 894–900, 2011.

ZHANG, L.; van LAAK, A.N.C.; JONGH, P. E.; JONG, K. P. Synthesis of large mordenite crystals with different aspect ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, p. 115-124, 2009.

ZHANG, Y., NAKASAKA, Y., TAGO, T., HIRATA, A., SATO, Y., MASUDA, T., Preparation and optimization of mordenite nanocrystal-layered membrane for dehydration by pervaporation. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 207, p. 39-45, 2015 (b).

ZHANG, Y.; XU, Z.; CHEN, Q. Synthesis of small crystal polycrystalline mordenite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 210, p. 361–368, 2002.

ZHAO, Q.; AN, Q. F.; JI, Y.; QIAN, J.; GAO, C. Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v.379, p.19–45, 2011.

ZHONG, J., SUN, X., WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 32, p. 93–98, 2003.

ZHOU, H.; KORELSKIY, D.; LEPPAJARVI, T.; GRAHN, M.; TANSKANEN, J.; HEDLUND, J. Ultrathin zeolite X membranes for pervaporation dehydration of ethanol. **Journal of Membrane Science**, v.399– 400, p.106–111, 2012.

ZHOU, R.; HU, Z.; HU, N.; DUAN, L.; CHEN, X.; KITA, H. Preparation and microstructural analysis of high-performance mordenite membranes in fluoride media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 156, p.166–170, 2012.

ZHOU, C.; ZHOU, J.; HUANG, A. Seeding-free synthesis of zeolite FAU membrane for seawater desalination by pervaporation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 377–383, 2016.

ZHU, B. HU, X. SHIN, J. MOON, Il-Shik. MURAKI, Y. MORRIS, G. GRAY, S. DUKE, M. A method for defect repair of MFI-type zeolite membranes by multivalent ion infiltration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 237, p. 140–150, 2017.

ZHU, B.; FANG, B.; LI, X. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite. **Ceramics International**, v. 36, p. 2493–2498, 2010.

ZHU, L.; PU, S.; LIU, K.; ZHU, T.; LU, F.; Li, J. Preparation and characterizations of porous γ -Al₂O₃ nanoparticles. **Materials Letters**, v.83, p.73–75, 2012.

ZHUA, X., TUA, W., WEE, K. H., BAI, R., Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 36–44, 2014.