



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

SÍNTESE DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (ZSM-5/ γ -ALUMINA E ZSM-5/ α -ALUMINA) POR PORE-PLUGGING PARA PERMEAÇÃO DE GÁS N₂

Janaina Rafaella Scheibler

Campina Grande – PB
Novembro de 2015



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

SÍNTESE DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (ZSM-5/ γ -ALUMINA E ZSM-5/ α -ALUMINA) POR PORE-PLUGGING PARA PERMEAÇÃO DE GÁS N_2

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande, 2015

Janaina Rafaella Scheibler

SÍNTESE DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (ZSM-5/ γ -ALUMINA E ZSM-5/ α -ALUMINA) POR PORE-PLUGGING PARA PERMEAÇÃO DE GÁS N₂

Banca Examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(Orientador/UFCG/UAEQ)

Prof. Dr^a. Maristela Alves da Silva
(Examinador externo/UEPB/DQI)

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
(Examinador interno/ UFCG/UAEQ)

A Deus, que foi Quem me possibilitou esta realização e crescimento, dando-me condições, dotando-me de sabedoria e forças, renovadas a cada dia em Seu imenso amor. DEDICO.

AGRADECIMENTOS

- > Ao meu marido Jones pelo amor, companheirismo, compreensão e paciência de sempre.
- > Ao meu filho Fernando que amo, pela paciência e amor, e à minha filha Yasmin que amo infinitamente.
- > Aos meus avós Sebastião (in memoriam) e Onaldina. À minha sogra Leonice e aos queridos Rafaelle, Aline e Luís, que tem me acompanhado durante a minha jornada acadêmica, sempre torcendo e incentivando o meu crescimento profissional.
- > À minha orientadora Prof. Dr. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, por acreditar no meu potencial, pelo apoio, confiança e compreensão, e pelo exemplo que sempre foi para mim.
- > Às colegas Janaina, Liliane, Elaine, Mariaugusta, Rochelia, Joseane, Antonielly e Antusia, que fizeram parte da minha caminhada contribuindo, cada qual a sua maneira, de alguma forma para o meu crescimento pessoal e profissional. E em especial à Fabiana, pela amizade e pela ajuda quando eu mais precisei. E a toda Equipe LABNOV.
- > A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e cada professor da UFCG que contribuiu com conhecimentos técnicos.
- > À Petrobras e ANP/PRH-25, pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	9
Índice de Tabelas	12
Lista de Siglas e Símbolos	13
Trabalhos Publicados	14
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 JUSTIFICATIVA	18
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Geral	19
1.2.2 Específicos	19
2 REVISÃO	20
2.1 ZEÓLITAS	20
2.2 ZEÓLITA ZSM-5.....	24
2.3 MEMBRANAS	26
2.4 MEMBRANAS CERÂMICAS	29
2.4.1 Alumina	30
2.5 MEMBRANAS ZEOLÍTICAS	32
2.6 SÍNTESE POR PORE-PLUGGING	37
2.7 PERMEAÇÃO GASOSA.....	40
3 MATERIAS E MÉTODOS	42
3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5	42
3.1.1 Materiais	42
3.1.2 Metodologia	42
3.2 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA CERÂMICA (γ -ALUMINA).....	44
3.2.1 Materiais	44
3.2.2 Metodologia	45
3.3 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA ZEOLÍTICA (ZSM-5/ γ -ALUMINA) POR MÉTODO PORE-PLUGGING	47

3.4 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA CERÂMICA (α -ALUMINA)	50
3.4.1 Materiais	50
3.4.2 Metodologia	50
3.5 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA ZEOLÍTICA (ZSM-5/ α -ALUMINA) VIA MÉTODO PORE-PLUGGING	51
3.6 CARACTERIZAÇÃO	52
3.6.1 Difração de raios X (DRX)	52
3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
3.6.3 Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 ZEÓLITA ZSM-5	56
4.1.1 Difração de raios X (DRX)	56
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
4.1.3 Análise Química a partir do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)	60
4.2 MEMBRANA CERÂMICA (γ -ALUMINA)	61
4.2.1 Difração de raios X (DRX)	61
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
4.3.1 Difração de raios X (DRX)	65
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.4 MEMBRANA CERÂMICA (α -ALUMINA).....	72
4.4.1 Difração de raios X (DRX)	72
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
4.5 MEMBRANA ZEOLÍTICA (ZSM-5/ α -ALUMINA) OBTIDA PELO MÉTODO PORE- PLUGGING	74
4.5.1 Difração de raios X (DRX)	74
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
5 CONCLUSÕES	81
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
7 REFERÊNCIAS	83
APÊNDICE	91
Apêndice A: Planilha dos parâmetros cristalográficos da ZSM-5 sem calcinação.	91
Apêndice B: Planilha dos parâmetros cristalográficos da ZSM-5 após calcinação.....	92

Anexo A: Difratoograma da Zeólita ZSM-5 padrão IZA.....	93
Anexo B: Carta referencial da γ -alumina.	94
Anexo C: Carta referencial da α -alumina.	95

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema ilustrativo de (a) uma unidade básica de construção de zeólitas e (b) cátions Na^+ compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al.	21
Figura 2: Esquema ilustrativo de algumas unidades secundárias de construção (USC) das zeólitas.	22
Figura 3: Tipos de seletividade com peneiras moleculares.	24
Figura 4: Estrutura pentasil da zeólita ZSM-5.	25
Figura 5: Sistema de poros da zeólita ZSM-5.	26
Figura 6: Classificação das membranas quanto à morfologia.	27
Figura 7: Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.	31
Figura 8 : Membrana alumina em forma de discos e tubos.	31
Figura 9: Representação esquemática de uma membrana zeolítica.	33
Figura 10: Desenvolvimento de artigos na literatura aberta com os termos membrana zeolítica.	36
Figura 11: Desenvolvimento de publicações relacionadas à membranas zeolíticas no período de 2007 à novembro de 2015.	37
Figura 12: Comparação esquemática entre (a) o filme de zeólita e (b) a estrutura da membrana nanocompósito, obtida pelo método de pore-plugging.	38
Figura 13: Imagem da autoclave de aço inoxidável (a), e reator de teflon (b), utilizados no processo de cristalização (tratamento hidrotérmico).	43
Figura 14: Diagrama do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5.	44

Figura 15: Membrana cerâmica (γ-alumina).....	46
Figura 16: Diagrama para o processo de preparação da membrana.....	47
Figura 17 : Programa de temperatura padrão durante a síntese.	49
Figura 18: Diagrama do processo de síntese pore-plugging para obtenção da membrana zeolítica (ZSM-5/γ-alumina).	49
Figura 19: Diagrama para o processo de preparação da membrana cerâmica (α-alumina).....	51
Figura 20: Diagrama do processo da obtenção da membrana zeolítica (ZSM-5/α-alumina) via método pore-plugging	52
Figura 21: Difratoograma da zeólita ZSM-5 sintetizada.	56
Figura 22: Difratoograma da zeólita ZSM-5 calcinada.....	57
Figura 23: Imagem da zeólita ZSM-5 em magnitude 500x.....	59
Figura 24: Imagem da zeólita ZSM-5 em magnitude 3000x.....	60
Figura 25: Difratoograma da γ-alumina (pó), obtida a partir da decomposição térmica, do Sulfato de Alumínio.....	62
Figura 26: Difratoograma da γ-alumina (membrana cerâmica), obtido após moagem, compactação e conformação da γ-alumina.....	63
Figura 27: Imagem da membrana cerâmica γ-alumina.	64
Figura 28 : Difratoogramas dos sólidos gerados após cada síntese da membrana (ZSM-5/γ-alumina).	66
Figura 29 : Difratoogramas das membranas zeolíticas (ZSM-5/γ-alumina), obtidas pelo método pore-plugging.	68
Figura 30: Imagem da membrana zeolítica (ZSM-5/γ-alumina) produzida pelo método pore-plugging após 3ª síntese consecutiva.....	70

Figura 31 : Imagem da membrana zeolítica (ZSM-5/γ-alumina) produzida pelo método pore-plugging.	71
Figura 32: Difração de raios X da membrana cerâmica (α-alumina).....	72
Figura 33: Imagem da membrana cerâmica (α-alumina).....	74
Figura 34 : Difractogramas dos sólidos gerados após cada síntese da membrana (ZSM-5/α-alumina).	75
Figura 35 : Difractogramas das membranas zeolíticas (ZSM-5/α-alumina), obtidas pelo método pore-plugging.	77
Figura 36 : Micrografia da secção transversal da membrana zeolítica (ZSM-5/α-alumina) obtida a partir do método pore-plugging.	79

Índice de Tabelas

Tabela 1 : Características estruturais das zeólitas ZSM-5 sintetizada, antes e após a calcinação.....58

Tabela 2: Composição química da zeólita ZSM-5 sintetizada.....61

Lista de Siglas e Símbolos

DRX - Difratoograma de Raios X

EDX - Espectroscopia por Energia Dispersiva

FCC - Estrutura cúbica de faces centradas

FCH - Estrutura hexagonal

ICDD - International Centre for Diffraction Data

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA - International Zeolite Association

LABNOV - Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI – Mobil Five

PABA - Ácido Para-Aminobenzoico

TCPD-JRPDS – (International Centre For Diffraction Data) (International Centre For Diffraction Data, 2003)

TGA/DTA - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

TPABr - Brometo de tetrapropilamônio

TPAOH - Hidróxido de tetrapropilamônio

UBC - Unidade básica de construção

USC - Unidades secundárias de construção

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5

Trabalhos Publicados

Artigo completo publicado em periódico

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 (Print)*, v. 2014, p. 1-7, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

SCHEIBLER, J. R., RODRIGUES, M. G. F. Síntese da membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina por pore-plugging in: 8^a Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2015, Curitiba- Paraná. 2015.

SCHEIBLER, J. R. ; SILVA, V. J. ; RIBEIRO, J. ; RODRIGUES, M. G. F. . Síntese da membrana ZSM-5/ α -Al₂O₃ a partir do caulim pelo método mecânico. In: 59^a Congresso Brasileiro de Cerâmica, Aracaju- Sergipe. 2015.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

SCHEIBLER, J. R., SANTOS, E. R. F., QUINTELA, P. H. L., RODRIGUES, M. G. F. Obtaining γ -Al₂O₃ membrane by mechanical mixing method and its characterization In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), João Pessoa – Paraíba. 2014.

SCHEIBLER, J. R., SANTOS, E. R. F., BARBOSA, A. S., MARINHO, J. C., RODRIGUES, M. G. F. Remoção de óleo contaminante em efluentes aquosos utilizando membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) In: CITEM 2014 – IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander- Espanha. 2014.

Resumos publicados em anais de congressos

SCHEIBLER, J. R. ; SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. . Synthesis and characterization of membrane zeolitic ZSM-5/ α -Al₂O₃ obtained by the method of mechanical mixture. In: XXIII International Materials Research Congress. Cancun-México. 2014.

RESUMO

Entre as membranas inorgânicas microporosas, as membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora, devido às suas potenciais aplicações normalmente na desidratação do álcool, separação de moléculas de gás, separação de isômeros ou em processos químicos, incluindo reações de esterificação. Sob este aspecto, torna-se imprescindível o estudo das rotas de preparação desses materiais, visando desenvolver produtos com qualidade e a baixo custo. Portanto, a inovação deste estudo se dá na síntese de membranas zeolíticas via método de síntese pore-plugging visando a utilização das membranas inorgânicas para permeação gasosa de N_2 . Neste trabalho foram desenvolvidos os seguintes materiais: zeólita ZSM-5, membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) e as membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina). A zeólita ZSM-5 foi sintetizada por meio do método hidrotérmico. As membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) foram preparadas a partir da técnica de conformação de pós cerâmicos e posteriormente submetidas à sinterização a uma temperatura de 1000 °C/1h e 1200 °C/1h respectivamente. A preparação das membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina) foi realizada com base no método pore in plugging. As amostras foram caracterizadas a partir das técnicas de difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados experimentais permitem diversas conclusões acerca do desenvolvimento dos materiais: zeólita ZSM-5, membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) e membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina). A partir da difração de raios X, foi possível verificar que o método de síntese empregado, foi efetivo na obtenção da zeólita ZSM-5. O difratograma apresentou picos característicos de uma zeólita ZSM-5 quando comparada ao padrão. Os resultados obtidos por DRX para as membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) demonstraram a formação de picos característicos do óxido de alumínio, os materiais são cristalinos e puros. Para o método pore-plugging pode se dizer que é um método promissor, pois mostrou uma formação satisfatória da camada zeolítica no resultado do DRX de ambas as membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina).

Palavras Chave: ZSM-5, membrana zeolítica, γ -alumina, α -alumina, permeação gasosa de N_2 .

ABSTRACT

Among the microporous inorganic membranes, zeolite membranes are a promising technology due to their potential applications normally in alcohol dehydration, separation of gas molecules, separation of isomers or chemical processes, including esterification reactions. In this regard, it is essential to study the preparation of these materials routes in order to develop products with quality and low cost. Therefore, innovation of this study gives the synthesis of zeolite membranes via pore-plugging synthesis method aimed at the use of inorganic membranes for gas permeation N_2 . In this work the following materials were developed: ZSM-5 zeolite, ceramic membranes (γ -alumina and α -alumina) and zeolitic membranes (ZSM-5/ γ -alumina and ZSM-5/ α -alumina). Zeolite ZSM-5 was synthesized by the hydrothermal method. Ceramic membranes (γ -alumina and α -alumina) were prepared from the ceramic powder forming technique, and subsequently subjected to a sintering temperature of 1000 °C/1h and 1200 °C/1h respectively. The preparation of zeolite membranes (ZSM-5/ γ -alumina and ZSM-5/ α -alumina) was carried out based on the method in pore plugging. The samples were characterized from the techniques of X diffraction and scanning electron microscopy rays. The experimental results allow several conclusions about the development of materials: zeolite ZSM-5, ceramic membranes (γ -alumina and α -alumina) and zeolite membranes (ZSM-5/ γ -alumina and ZSM-5/ α -alumina). From the X-ray diffraction, it found that the method of synthesis used was effective in obtaining the zeolite ZSM-5. The XRD pattern showed peaks characteristic of ZSM-5 compared to the standard. The results obtained by XRD ceramic membranes (γ -alumina and α -alumina) showed the formation of peaks characteristic of aluminum oxide, the materials are crystalline and pure. For the pore-plugging method can be said to be a promising method because it showed a satisfactory formation of the zeolite layer on the result of XRD both zeolite membranes (ZSM-5/ γ -alumina and ZSM-5/ α -alumina).

Keywords: ZSM-5, zeolite membrane, γ -alumina, α -alumina, N_2 gas permeation.

1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais têm propriedades muito peculiares, e muito por isso, as pesquisas e estudos na obtenção e processamento desses materiais, são intensificados a cada dia. No que diz respeito a membranas zeolíticas, a síntese e o processamento desses nanomateriais vêm se mostrando a nova fronteira na obtenção de membranas com alto desempenho, alargando os horizontes e possibilidades de aplicação desses materiais.

No entanto, ainda há um grande número de barreiras e desafios ao desenvolvimento da nanotecnologia em membranas, que dependem do tipo do material a ser utilizado e da técnica correta, que evite danos à membrana e que tenha reprodutibilidade e facilidade operacional. Os materiais porosos têm estrutura e morfologia muito complexas e muitos estudos têm se dedicado a descrevê-los e caracterizá-los.

Em alguns casos, a síntese de nanocompósitos vem sendo realizada com sucesso, muitas vezes em larga escala, abrindo possibilidades para uma série de “novas” propriedades nos produtos finais. Em outros casos, os procedimentos e técnicas de síntese, ainda precisam ser melhorados, a fim de produzir materiais com características adequadas e custos compatíveis com suas aplicações.

Dentre as membranas inorgânicas, as membranas zeolíticas do tipo MFI (Silicalita e ZSM-5) são as mais promissoras, devido a suas características de: alta estabilidade térmica, química e mecânica; propriedades hidrofóbicas, ao longo de toda sua vida útil; e alta capacidade de adsorção de CO₂ (CARO, 2000).

Com base nas observações realizadas até o momento, acredita-se que há uma grande necessidade de pesquisas na área de síntese de membranas, e que o presente trabalho pode contribuir em muito nesse sentido, favorecendo incisivamente o desenvolvimento da nanotecnologia no país. Assim, a presente pesquisa tem por objetivo, desenvolver um processo de síntese de membranas zeolíticas do tipo MFI, através do uso do método de síntese pore-plugging para obtenção de membranas seletivas e livres de defeitos, para aplicação em permeação gasosa.

1.1 JUSTIFICATIVA

Uma das grandes preocupações mundiais referentes ao meio ambiente, está relacionada com as emissões de carbono na atmosfera. Os processos de separação, especialmente a separação de gases, são muitas vezes responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e similares. Entra em cena então, a necessidade de desenvolvimento de tecnologias limpas, e estudos no intuito de reduzir as emissões gasosas e baratear os custos dessas tecnologias.

O surgimento de membranas compósitas, tornou a permeação gasosa, uma tecnologia atrativa e economicamente viável, pois o filme seletivo é extremamente fino, o que permite uma alta permeabilidade para a mesma seletividade.

Dentre as membranas inorgânicas microporosas, as membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora, para processos de reatores catalíticos com membranas, onde a integração da separação com a reação catalítica, pode melhorar a conversão da reação ou a seletividade. Também são promissoras para micro reatores, sensores, eletrodos, etc. As membranas zeolíticas, têm vantagens pelas propriedades únicas das zeólitas (alta cristalinidade, estrutura bem ordenada, poros com tamanhos moleculares, estabilidade térmica e resistência ao meio corrosivo, resistência à expansão e ao ataque microbiológico), quando usadas em configuração de filme. Isto torna as membranas zeolíticas, alternativas atrativas para a separação de misturas, cujos componentes apresentam adsorção ou diferenças de tamanho, e são difíceis de realizar usando membranas poliméricas ou outras técnicas de separação convencionais. Nos últimos 25 anos, tem sido intenso o desenvolvimento no campo de membranas zeolíticas, como pode ser observado pelo aumento do número de patentes e artigos científicos relacionados a estes tipos de membranas (JULBE et al., 2005; CARO, 2008).

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho, deve-se aos fatos expostos anteriormente, além do mais o desenvolvimento de preparação de membranas zeolíticas, ainda é muito incipiente no Brasil, o que torna o tema relevante.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

O presente trabalho visa ampliar o conhecimento científico dos fenômenos envolvidos no processo de preparação das membranas zeolíticas, utilizando o método de síntese pore-plugging (preenchimento de poros) utilizando duas membranas cerâmicas distintas (α -alumina e γ -alumina).

1.2.2 Específicos

- Sintetizar a zeólita ZSM-5 a partir do método de síntese hidrotérmica e caracterizá-la utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Obter as membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) utilizando o método de conformação e caracterizá-las a partir das técnicas: Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Sintetizar as membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina) a partir do método pore-plugging e caracterizá-las por meio das técnicas: difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Comparar a influência da membrana cerâmica (α -alumina e γ -alumina) na eficiência do método pore-plugging para obtenção de membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina).

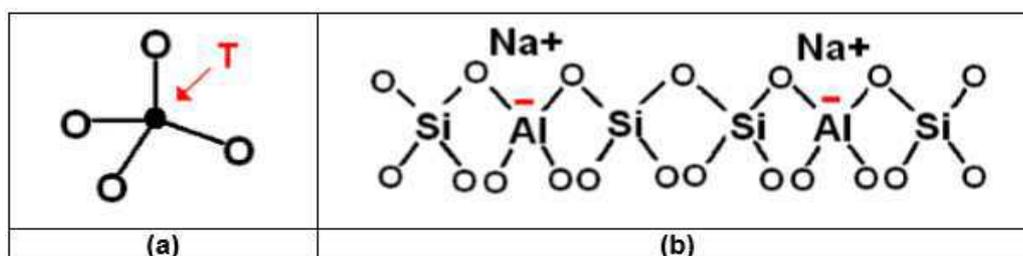
2 REVISÃO

2.1 ZEÓLITAS

O termo "zeólita" se origina das palavras gregas ("zein"= ferver e "lithos"= pedra). Esse nome foi dado, devido a observação de uma característica peculiar das zeólitas, que quando aquecidas rapidamente, salitam a medida que a água evapora. O termo foi inicialmente utilizado para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades particulares, como a troca iônica e a dessorção reversível de água. Atualmente, esse termo engloba um grande número de minerais aluminossilicatos naturais ou sintéticos, extremamente cristalinos que se caracterizam por terem canais, aberturas e cavidades com diâmetro e tamanho suficientemente grandes para admitir pequenas moléculas e íons, e pequenos o suficiente para impedir a entrada de moléculas maiores (GIANNETTO, 1990).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cuja estrutura compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros TO_4 (T=Al ou Si), os quais representam sua unidade básica de construção (UBC). Os átomos T se unem entre si pelos átomos de oxigênio, resultando em uma estrutura contínua com átomos de silício ou alumínio no centro e os átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros. A Figura 1(a) ilustra uma unidade básica de construção de zeólitas.

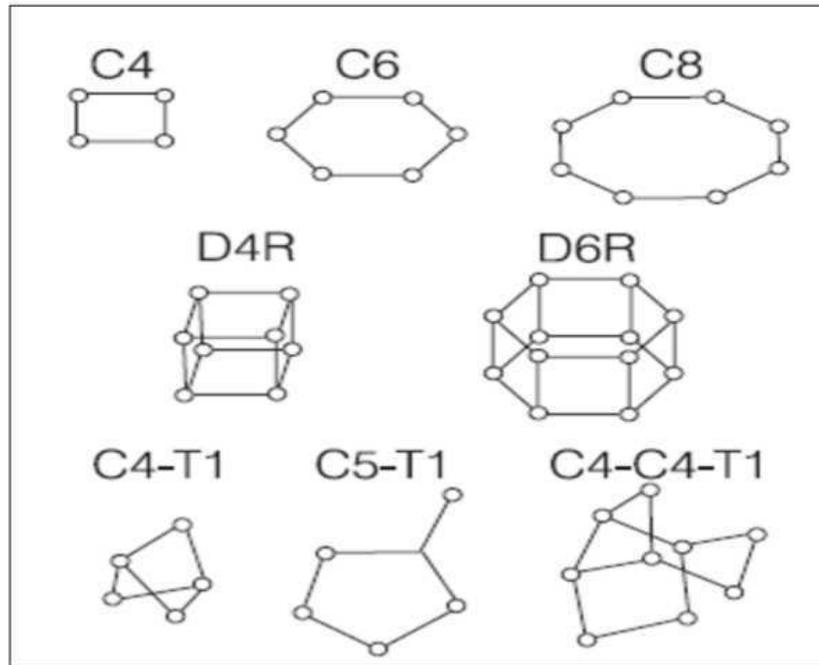
Figura 1: Esquema ilustrativo de (a) uma unidade básica de construção de zeólitas e (b) cátions Na^+ compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al.



A carga negativa é gerada pelo átomo de Al que é trivalente, e o fato de ele estar coordenado tetraedricamente com a estrutura, faz com que seja gerada em torno de si, uma carga negativa que pode ser balanceada por cátions extra-estruturais compensadores, como pode ser observado na Figura 1 (b). Em zeólitas naturais os cátions compensadores podem ser o Sódio, Potássio, Magnésio e Bário. Nas sintéticas pode ser encontrada uma variedade de cátions compensadores provenientes da própria síntese ou por troca iônica posterior (LUNA et al., 2001).

Na Figura 2, estão apresentadas algumas unidades secundárias de construção das zeólitas, as chamadas USC. Cada arranjo é nomeado de forma a identificar através de código, a estrutura formada, as letras C designam ciclos, D significam anéis duplos (dois ciclos unidos) e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completam um outro ciclo, como em C4-T1 (MASCARENHAS et al., 2001). Nas zeólitas os tetraedros se ligam formando unidades secundárias de construção (USC), como mostrado na Figura 2.2, gerando estruturas maiores contendo canais de dimensões moleculares, onde se encontram os cátions de compensação, moléculas de água, ou outros adsorbatos e sais (BALL, 1997).

Figura 2: Esquema ilustrativo de algumas unidades secundárias de construção (USC) das zeólitas.



Fonte: (MASCARENHAS et al., 2001).

Atualmente, os minerais de zeólitas são classificados segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela IZA (Structure Commission of the International Zeolite Association). Uma forma usual de se classificar as zeólitas leva em consideração, a dimensão cristalográfica principal dos poros, a qual é determinada pelo número de átomos de oxigênio que formam os anéis através dos quais se penetra ao espaço intracristalino. O Quadro 1 apresenta alguns exemplos.

Quadro 1: Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros e número de átomos de oxigênio.

Classificação	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Zeólitas de poro extragrande	18	$d > 12$	VPI-5
Zeólitas de poro grande	12	$6 < d < 9$	Y, β , Ω , MOR, OFF
Zeólitas de poro médio	10	$5 < d < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Zeólitas de poro pequeno	8	$3 < d < 5$	Erionita, A

Fonte: GIANNETTO, 1990.

A estrutura microporosa formada pelas aberturas e poros, faz com que a zeólita tenha uma elevada superfície específica interna, ou seja, uma superfície interna muito grande em relação à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de massa entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro de seus poros. Dessa forma, só podem entrar ou sair do espaço intracristalino, aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (GIANNETTO, 1990).

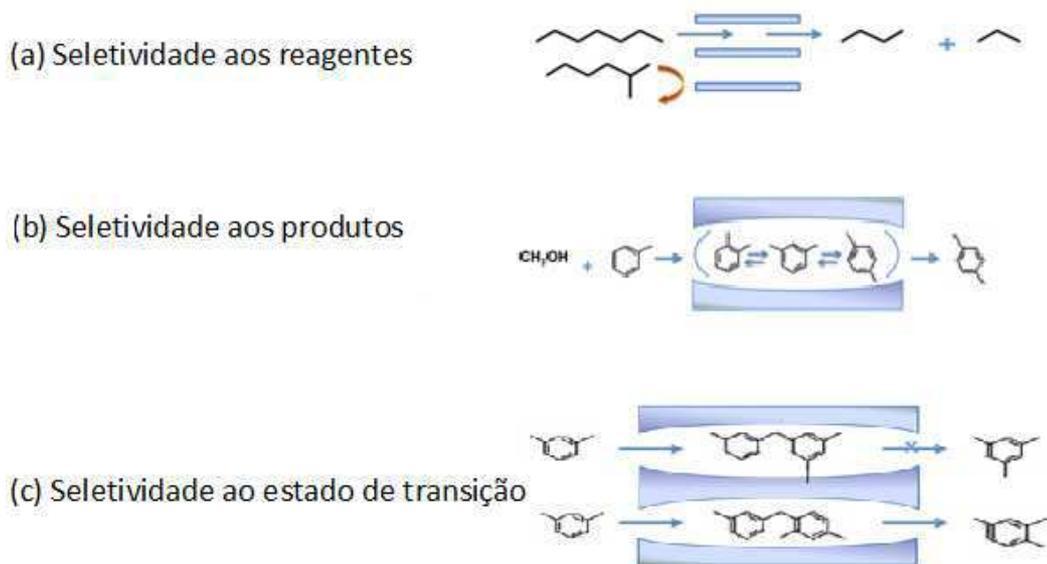
As zeólitas têm características de adsorção, atribuídas aos pequenos poros com diâmetros que possibilitam a inserção de pequenas moléculas, excluindo as maiores, surgindo assim, o termo “peneira molecular”. No final da década de 40 surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, como a mordenita e as zeólitas A, X e Y. Pesquisas recentes têm procurado estudar e desenvolver zeólitas, que contribuam aos processos de produção, adequando o produto às exigências ecológicas, mas evitando-se um aumento significativo dos custos (BRAGA, et al., 2007).

A eficiência das zeólitas está ligada a características que lhes são peculiares. Entre as principais propriedades das zeólitas estão (LUNA et al., 2001):

- A elevada área superficial e capacidade de adsorção;
- A elevada estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Troca seletiva de cátions;
- Adsorção seletiva de moléculas;

- Forte potencial para o desenvolvimento de acidez;
- Uma complexa rede de canais que faz com que as zeólitas possuam diferentes tipos de seletividade de forma, como seletividade aos reagentes, seletividade aos produtos e a seletividade ao estado de transição, como pode ser observado na Figura 3 a seguir:

Figura 3: Tipos de seletividade com peneiras moleculares.



Fonte: Adaptado de (LUNA et al., 2001).

As zeólitas são usadas na catálise, na separação e purificação de gases. Se a zeólita pode ser empregada na forma de membrana, a separação de gases pode ser realizada através de um fluxo constante de maneira mais simples e mais econômica (YAN et al., 1995).

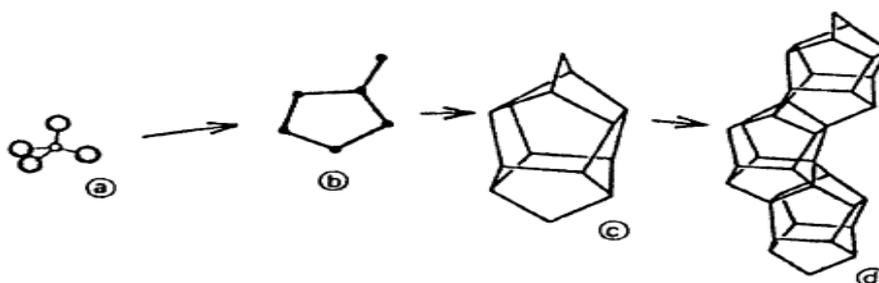
2.2 ZEÓLITA ZSM-5

A ZSM-5 (“Zeolite Socony Mobil of number 5”) foi patenteada em 1972 por Argauer e Landolt, e possui a seguinte fórmula empírica quando hidratada.



ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-Five), onde “5” refere-se à abertura média dos poros em unidade de Angstroms. É uma zeólita sintética da família pentasil, correspondente ao tipo estrutural ZSM-5, de acordo com a classificação da IZA (International Zeolite Association). Como mostra a Figura 4, na estrutura há ciclos de 5 tetraedros com cadeias que se combinam gerando um sistema com 2 tipos de canais elípticos com anéis de 10 membros, sendo eles retilíneos e sinuosos. Na zeólita ZSM-5 não há cavidades e o volume poroso é formado pelos canais (GIANNETTO, 1990; FOLETTTO et al., 2000).

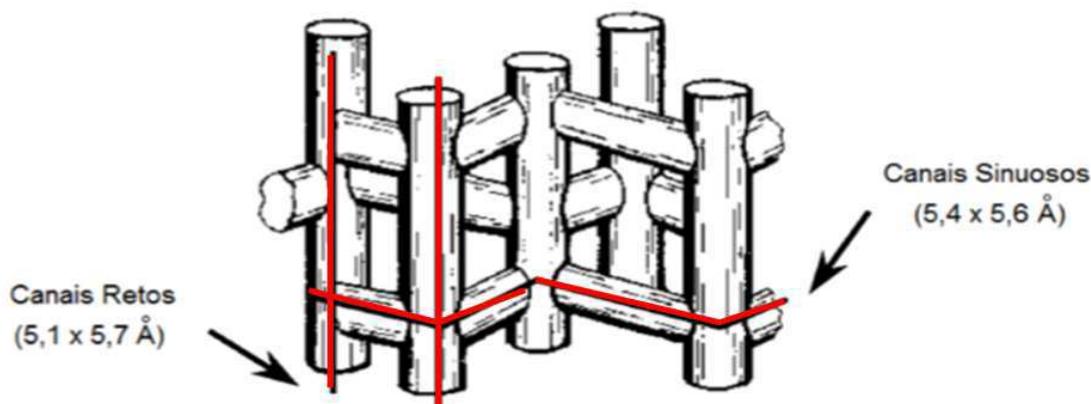
Figura 4: Estrutura pentasil da zeólita ZSM-5.



A porosidade estrutural da zeólita MFI consiste em canais de aproximadamente 5,5 Å de diâmetro, as composições ricas em sílica induzem propriedades hidrofóbicas e uma estabilidade a altas temperaturas (pelo menos 600 °C) (COT et al., 2000).

A zeólita ZSM-5, também é caracterizada por um alto teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} > 15$). Na estrutura há um sistema com dois tipos de canais elípticos que se entrecruzam, como apresentado na Figura 5, um dos quais é retilíneo (abertura de 5,1 x 5,7 Å) e o outro sinuoso (abertura de 5,4 x 5,6 Å).

Figura 5: Sistema de poros da zeólita ZSM-5.



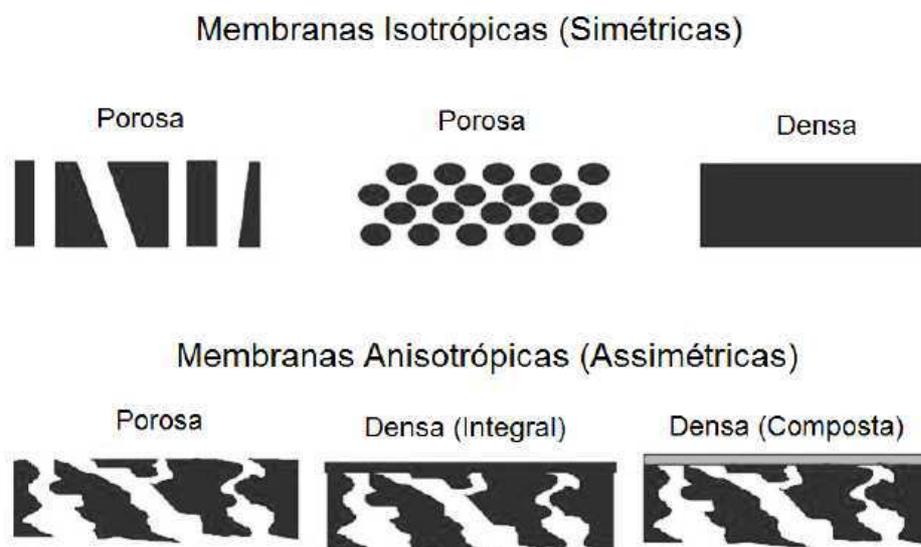
2.3 MEMBRANAS

Uma membrana consiste em uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas nas fases. O transporte seletivo é realizado com base nas diferenças de características físicas e/ou químicas dos componentes permeado através da membrana. Nos últimos anos, processos com membranas são amplamente empregados na indústria têxtil, farmacêutica, celulose, semicondutores, curtimento de couro, mineração, galvanoplastia, laticínios, processamento de alimentos e bebidas (SHIRAZI et al., 2010).

De acordo com as possíveis aplicações das membranas elas apresentam-se com estruturas diferentes. Morfologicamente as membranas em geral podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Quando o volume correspondente aos espaços vazios é equiparável à parte sólida, a membrana é classificada como porosa. Entretanto, quando o volume correspondente aos espaços vazios é muito pequeno diz-se que a membrana é densa (HABERT et al., 2006).

Na Figura 6 são observadas as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

Figura 6: Classificação das membranas quanto à morfologia.



Fonte: HABERT et al., 2006.

Os locais em cor escura representam a matriz sólida da membrana e os locais claros representam os espaços livres, ou seja, os poros da membrana (HABERT et al., 2006).

Existe uma divisão para membranas, que as separam em relação a sua origem, em dois grupos: membranas biológicas e sintéticas. Dentro do grupo de membranas sintéticas estão as membranas orgânicas (polímeros) e inorgânicas (alumina, metais, entre outros). As membranas sintéticas podem ser classificadas como simétricas ou assimétricas. As membranas simétricas são compostas de um material de uma única composição química e morfologia estrutural. Podem ser chamadas também de membranas isotrópicas. As membranas assimétricas ou anisotrópicas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas e de composição ao longo de sua espessura. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (NOBREGA et al., 2003; BARBOSA, 2009).

As características morfológicas das membranas são: porosidade, distribuição de tamanho de poros, espessura (caso de membranas porosas), cristalinidade e volume livre (caso de membranas densas). A escolha de uma determinada

morfologia, será função das características da superfície da membrana em contato com a solução que irá ser separada (HABERT et al., 2006).

Quanto aos materiais de fabricação, as membranas podem ser divididas em dois grandes grupos: poliméricas e inorgânicas (materiais cerâmicos e metálicos). Comercialmente, a maior parte das membranas é de natureza polimérica devido ao seu menor custo de fabricação, características químicas e físicas variadas, além da facilidade de formação de filmes.

As membranas apresentam vantagens, tais como: seu baixo custo operacional à longo prazo; a sua estabilidade química e térmica; economia de energia e seletividade; entre outras (AGUADO et al., 2009). Os processos que utilizam membranas na separação são eficazes, em comparação com a destilação convencional e processos de adsorção (HUANG et al., 2012).

A eficiência de uma membrana depende de dois parâmetros: o fluxo permeado através da membrana e a seletividade, que é definido como o volume ou massa que atravessa a membrana por unidade tempo, através de uma determinada área de membrana; e a capacidade seletiva de uma membrana em relação a uma determinada espécie, ou simplesmente seletividade, é medida através de parâmetros diferentes em função da força motriz aplicada (MULDER, 1991).

A tecnologia de separação com membranas é utilizada em vários processos, que se diferenciam através do tipo e características das membranas utilizadas, a força motriz e as áreas de aplicação industrial (BARBOSA, 2009).

O transporte de uma espécie através de uma membrana acontece quando há a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Nos processos comerciais de separação que utilizam membranas, a força motriz geralmente empregada é o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (HABERT et al., 2006).

Os processos de separação por membranas, em função da força motriz empregada são divididos em três categorias (MULDER, 1991; NOBREGA et al., 2003):

- Processos onde a força motriz é o gradiente de pressão: micro, ultra e nanofiltração, além da osmose inversa;
- Processos onde a força motriz é o gradiente de concentração: pervaporação, permeação de gases e a diálise;
- Processos onde a força motriz é o gradiente de potencial elétrico: eletrodialise.

2.4 MEMBRANAS CERÂMICAS

As membranas cerâmicas são interessantes em processos de separação devido a alta estabilidade química e térmica, suportando temperaturas superiores a 500°C e em valores de pH de 1 a 14. Possuem também uma facilidade em serem limpas com substâncias químicas agressivas, solventes orgânicos ou vapor de água quente em refluxo.

As membranas cerâmicas são porosas assimétricas, formadas por um suporte macroporoso com sucessivas camadas finas (LABORT et al, 1989), ou seja, são películas muito finas contendo poros abertos onde o solvente da solução a atravessa e o soluto fica retido (COT, 1988).

As principais vantagens das membranas cerâmicas em relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), se dá pelo baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (BODDEKER, 1995).

Vários materiais cerâmicos têm sido usados na fabricação de membranas, dentre os quais se destacam a alumina, o óxido de silício, a zircônia e a titânia (BURGGRAAF, 1996). Muitos outros materiais, como mulita e cordierita também têm sido mencionados na preparação de membranas cerâmicas (ZHOU et al., 2005).

Devido aos progressos tecnológicos atingidos nos processos de produção das membranas cerâmicas, existe a possibilidade para obtenção de membranas com formatos complexos, possibilitando também em alguns casos grandes áreas superficiais, para a possível adequação ao uso em pequenos espaços físicos,

aumentando a permeabilidade do sistema (MULDER, 1991). As configurações usadas em membranas cerâmicas são normalmente discos, placas, tubos ou monólitos em múltiplos canais. (YANG et al., 1998).

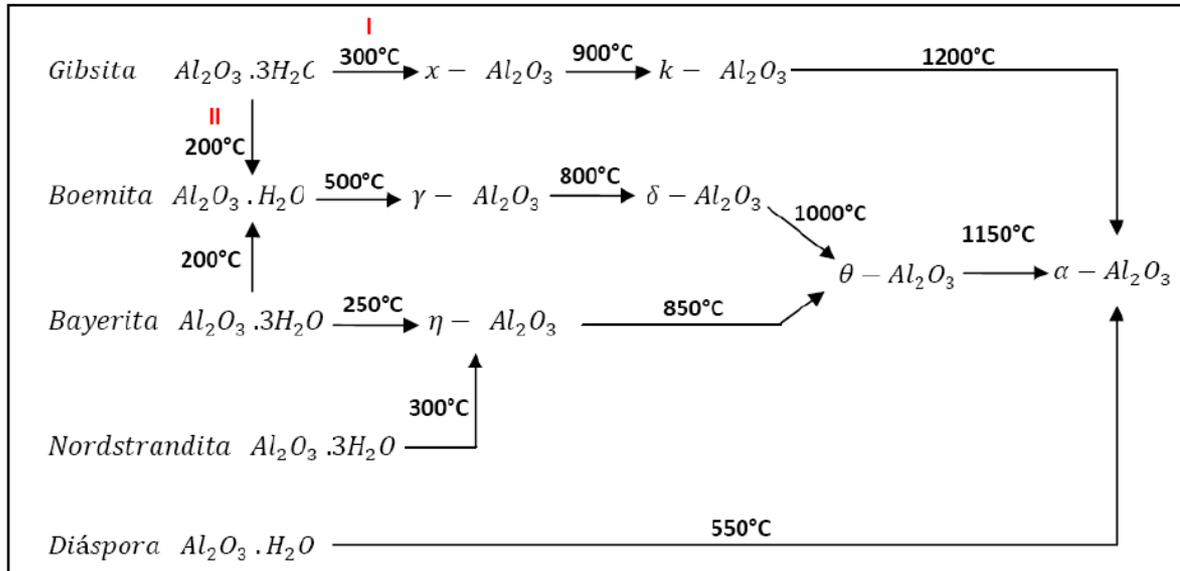
2.4.1 Alumina

A membrana cerâmica produzida com alumina, constitui um suporte catalítico bastante utilizado, pelo seu baixo custo e estruturalmente estável, podendo ser preparado com uma grande variedade de volume e distribuição porosa.

Embora o Óxido de Alumínio, tenha uma fórmula simples Al_2O_3 (alumina), a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. E dependendo da rota de processamento utilizada para produzir a alumina, esta pode sofrer uma variedade de transformações, quando aquecida em altas temperaturas, e apresentar várias formas cristalográficas (SIMPSON et al, 1998). As estruturas metaestáveis da Al_2O_3 podem ser divididas em duas grandes categorias: a cúbica de faces centradas (FCC) ou hexagonal (FCH), dependendo dos arranjos dos íons de oxigênio (BIRON. 2012).

O polimorfismo é resultado da distribuição dos cátions dentro de cada subgrupo. As estruturas de Al_2O_3 com base em empacotamentos FCC de oxigênio incluem γ , η (cúbico), θ (monoclínico) e δ (tetragonal ou ortorrômbica), enquanto que as estruturas da Al_2O_3 com base em empacotamentos FCH são representadas pelas fases α (trigonal), κ (ortorrômbica), e χ (hexagonal) (LEVIN E BRANDON, 1998). A alumina existe em mais de 15 fases cristalográficas metaestáveis distintas, as quais são intermediárias e, levam por tratamento térmico, à sua estrutura mais estável, a alumina α (PARK et al., 2002; WANG et al., 2004; BLONSKI et al., 1993). A Figura 7 apresenta as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.

Figura 7: Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.



Fonte: MACKENZIE et al., 2000.

As pesquisas em materiais cerâmicos como o Óxido de Alumínio são motivadas pelo baixo custo associado a esta matéria prima, bem como suas interessantes propriedades físicas e químicas. A alumina também possui relevantes propriedades mecânicas, e alta resistência térmica que lhe confere um uso extenso (BLONSKI et al., 1993).

A membrana alumina pode ser produzida em alguns formatos, entre eles a forma de disco ou tubos, como está apresentado na Figura 8.

Figura 8 : Membrana alumina em forma de discos e tubos.



Para ser utilizada como suporte, a alumina precisa passar por um processo chamado de conformação da membrana, para que seja adquirida uma forma final e uma resistência mecânica importantes em sua aplicação. Nesse método há a adição de alguns aditivos, com o objetivo de melhorar a manuseabilidade, e resistência do material final, pois a presença dos aditivos, permitem às partículas do pó cerâmico, deslizarem para um novo arranjo mais empacotado, promovendo a distribuição de pressão de forma equivalente durante o processo de prensagem, minimizando o surgimento de defeitos como delaminações ou trincas e, além disso, promove uma distribuição homogênea na densidade do corpo, fato este que é fundamental durante o processo de sinterização e para as propriedades do produto final (RICHERSON, 1992).

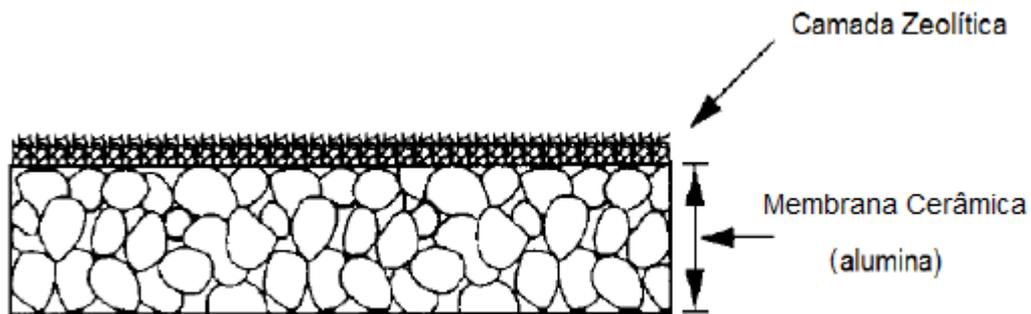
O dispersante é utilizado para melhorar a dispersão dos pós e evitar a formação de aglomerados. O lubrificante adicionado com a intenção de reduzir o atrito entre partículas e das partículas com a parede do molde, diminuindo o desgaste da matriz (REED, 1987).

2.5 MEMBRANAS ZEOLÍTICAS

A maior parte das membranas são baseadas em um suporte poroso, que permite a formação de uma fina camada zeolítica na parte superior desse suporte, que pode ser meso ou macroporoso (γ -alumina, α -alumina, titânio ou aço inoxidável), de geometria plana ou tubular e proporciona resistência mecânica à membrana.

. De acordo com Pierotti (2002), membranas zeolíticas são materiais compostos por um suporte poroso e um material cristalino (zeólitas) que é essencialmente contínuo sobre os poros do suporte, como é apresentado na Figura 9. O filme zeolítico, é que realiza a separação, enquanto o suporte utilizado oferece resistência mecânica, com pouco efeito sobre a separação (HUANG et al., 2013).

Figura 9: Representação esquemática de uma membrana zeolítica.



Fonte: Adaptado de GOBINA, 1998.

A escolha da zeólita é de grande importância para o desempenho da membrana. Existem relatos, de que membranas zeolíticas, com espessuras em torno de 20 μm apresentam boa seletividade na separação de gases (CARO et al., 2000). A seletividade da membrana é diretamente proporcional à sua espessura, no entanto, este aumento é geralmente acompanhado por uma diminuição do fluxo (SOYDAŞ et al., 2010).

Membranas zeolíticas são aplicadas normalmente na desidratação do álcool, separação de moléculas de gás, separação de isômeros ou em processos químicos, incluindo reações de esterificação (DROBEK et al., 2012).

As membranas zeolíticas vêm sendo obtidas por vários métodos, entre eles, os mais comumente usados são: Método "In situ", com uma ou várias camadas zeolíticas; Crescimento Secundário, com a cobertura do suporte com semente seguido da síntese hidrotérmica; Método de Transporte a Vapor (PEREGO, 2013).

Na técnica do método "in situ", a superfície do suporte é colocada em contato direto com a solução contendo os precursores da zeólita, e em seguida, são submetidos a condições hidrotérmicas e pressão autógena. Sob as condições adequadas, a nucleação dos cristais de zeólita ocorre sobre o suporte, seguido de seu crescimento, para formar a camada zeolítica. Ao mesmo tempo que ocorrem reações em solução, também ocorre a deposição dos núcleos e cristais na superfície, seguido de sua incorporação na membrana (AUERBACH et al., 2003).

O método mais promissor para formação das membranas zeolíticas é o método de crescimento secundário, destinado a cobrir a superfície do suporte poroso com uma camada de sementes de zeólita. Posteriormente, um tratamento hidrotérmico é realizado no suporte semeado a favor do crescimento de cristais. Esta metodologia aumenta a velocidade de cristalização, evitando a etapa de nucleação (ALGIERI et al., 2009).

O método de transporte a vapor, é um procedimento em que se deposita uma camada da mistura reacional de síntese sobre o suporte e, em seguida esta mistura é transformado em zeólita, na presença de vapores. Trata-se de uma alternativa, para evitar o crescimento de cristais que podem prejudicar a qualidade final da membrana zeolítica (NUNES, 2008).

Geralmente as membranas zeolíticas do tipo MFI (ZSM-5) são obtidas pela cristalização "in situ" ou pelo crescimento secundário semeado, sob as circunstâncias hidrotérmicas. As membranas zeolíticas de MFI, em suportes porosos planos ou tubulares, foram investigadas para a separação de gases, reatores catalíticos e aplicações de pervaporação. A porosidade estrutural da zeólita MFI consiste em canais de aproximadamente 5,5 Å de diâmetro, as composições ricas em sílica induzem propriedades hidrofóbicas e uma estabilidade a altas temperaturas (pelo menos 600 °C).

São utilizadas moléculas orgânicas de um agente direcionador de estrutura tais como o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e o brometo do tetrapropilamônio (TPABr) cuja função é guiar a estrutura do cristal de MFI e facilitar a cristalização. Após a síntese, o material obtido é calcinado a 400 °C, para que essas estruturas orgânicas sejam removidas através da calcinação. Uma repetição nos tratamentos hidrotérmicos pode ser necessária para minimizar os micro-defeitos na estrutura cristalina. Além disso, o suporte também pode afetar a qualidade e a reprodutibilidade da membrana, por isso ele deve estar em condições adequadas, para que o filme fino de cristais zeolíticos, cresçam diretamente na sua superfície porosa (TANG et al., 2009).

A formação da camada zeolítica tem duas etapas que são consideradas as mais críticas e importantes de sua formação são elas: a nucleação e o crescimento dos cristais. Durante a técnica de síntese "in situ", a etapa de nucleação da zeólita é

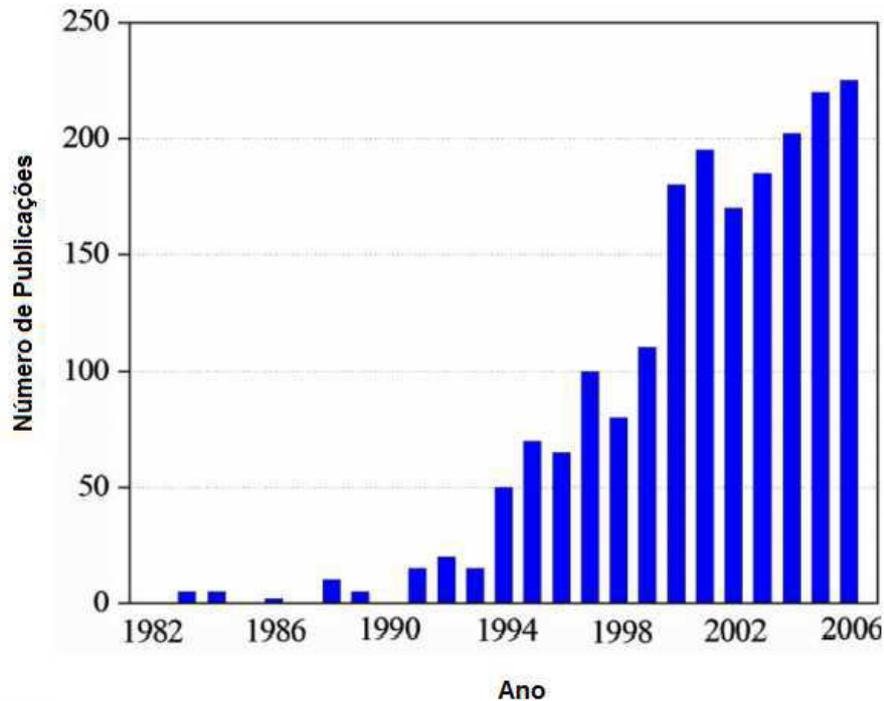
importante pois o tamanho, a orientação e o crescimento dos cristais de zeólita dependem do número e dos tipos de núcleos formados no suporte. Os núcleos zeolíticos são formados diretamente no suporte pela nucleação heterogênea ou depositados como cristais de sementes embrionários da solução (nucleação homogênea). O processo de nucleação é sensível à composição e a temperatura da síntese, as propriedades físico-químicas do material do suporte e a presença de impurezas. Estas características fazem o processo de nucleação de difícil controle, e podem contribuir para uma reprodutibilidade da microestrutura ineficiente (FONG et al., 2008).

No crescimento secundário (ou síntese por semeadura) a nucleação é em grande parte dissociada do crescimento da zeólita a partir de uma pequena camada de semente (cristais zeolíticos) pré-depositados na superfície do suporte. A superfície semeada em seguida é exposta a fontes hidrotérmicas sob as condições de crescimento dos cristais da semente para formar um filme contínuo (AUERBACH et al., 2003).

Há um interesse mundial contínuo em relação à membranas zeolíticas. Observa-se um aumento no número de publicações científicas e o notável progresso realizado na preparação e caracterização de membranas zeolíticas durante os últimos anos. Além disso, as camadas funcionais de zeólitas podem desempenhar um papel importante na era da nanotecnologia (CARO, 2008).

Os dados da Figura 10 sugerem um crescimento acentuado de pesquisas relacionadas à área de membranas zeolíticas, devido a um interesse mundial contínuo em relação à este tipo de membranas. Observa-se um aumento no número de publicações científicas e o notável progresso realizado na preparação e caracterização de membranas zeolíticas durante os últimos anos. Além disso, as camadas funcionais de zeólitas podem desempenhar um papel importante na era da nanotecnologia (CARO, 2008).

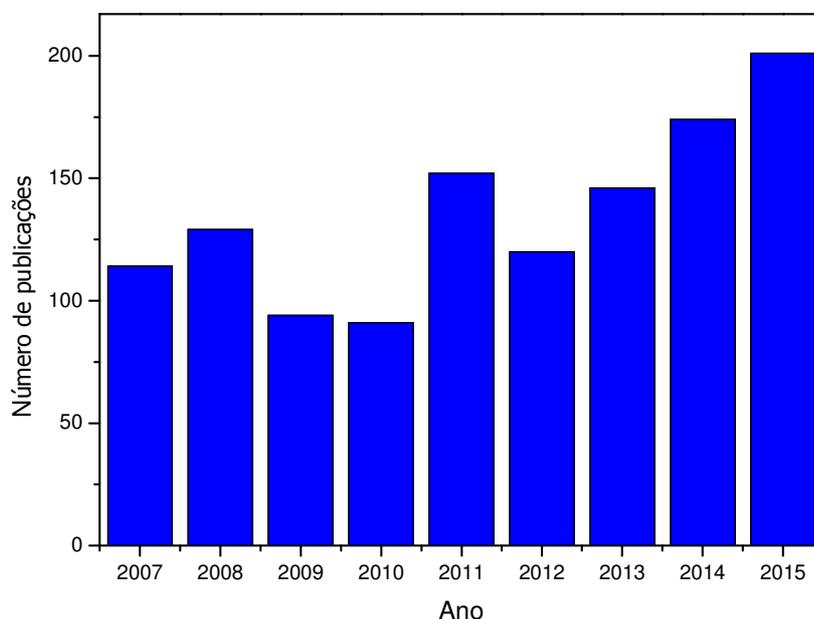
Figura 10: Desenvolvimento de artigos na literatura aberta com os termos membrana zeolítica.



Fonte: CARO, 2008.

A Figura 10 apresenta o número de publicações relacionados às membranas zeolíticas até ano de 2006. Para os últimos a partir de 2007, foi feita uma pesquisa utilizando o termo “Zeolitic Membrane” como objeto de busca, na base de dados que disponibiliza publicações científicas, o Science Direct, obteve-se um resultado para as publicações com esse tema, para os últimos sete anos, como está apresentado na Figura 11.

Figura 11: Desenvolvimento de publicações relacionadas à membranas zeolíticas no período de 2007 à novembro de 2015.



Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 11 demonstra que o interesse na área de membranas zeolíticas só tem crescido nos últimos anos, o que indica que essa é uma área promissora. Dentro desses dados de publicações relacionados à membranas zeolíticas, 49 artigos foram publicados sobre membranas zeolíticas do tipo MFI nesse período, o que representa um percentual de 3,63% das publicações totais.

2.6 SÍNTESE POR PORE-PLUGGING

O principal objetivo na preparação de uma membrana zeolítica, é gerar uma camada zeolítica fina e livre de defeitos, sobre o suporte poroso escolhido. No entanto, nem sempre é possível conseguir um crescimento uniforme da zeólita sobre o suporte, e devido a isto, muitas vezes obtêm-se uma membrana com defeitos, ou

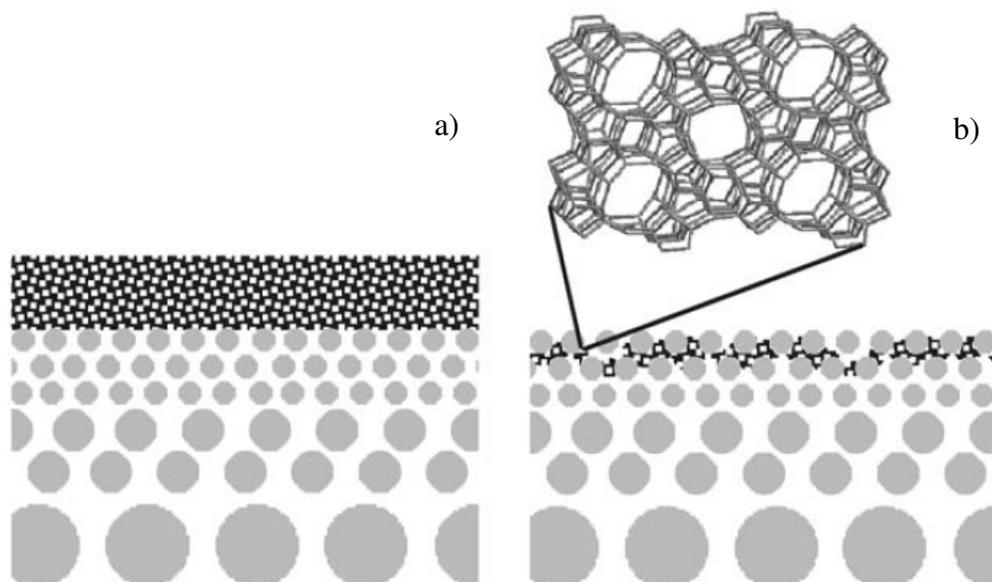
fissuras, que poderão levar a um baixo desempenho em uma aplicação de separação (MIACHON et al., 2006).

Acima foram citados alguns dos processos que utilizam técnicas diferentes, para obter membranas zeolíticas. Mas para obter uma membrana com elevada seletividade, é preciso que se tenha um bom controle do tamanho de poros do suporte poroso, o que é muito difícil se conseguir, através dos métodos descritos (TSIKOYIANNIS, 1992; BEKKUM et al. 1994).

Dessa forma, é interessante que se obtenha uma boa adesão interfacial entre o substrato e a zeólita, para que não ocorram defeitos, durante a reação, e isto é um problema técnico da síntese hidrotérmica (UZIO, 1994).

Giroir-Fendler et al. (1996) e Uzio et al. (1994), informaram sobre uma nova metodologia para o crescimento de cristais de zeólitas dentro dos poros de um substrato de cerâmica de alumina, até bloqueio completo do poro pelo material zeolítico. O processo levou à formação de um filme contínuo da zeólita sobre a alumina, obtido através do método de “pore-plugging”, como mostra a Figura 12.

Figura 12: Comparação esquemática entre (a) o filme de zeólita e (b) a estrutura da membrana nanocompósito, obtida pelo método de pore-plugging.



Adaptado de (MIACHON et al., 2006).

No método pore-plugging, uma síntese hidrotérmica é realizada, e dentro da estrutura macroporosa do suporte alumina (membrana cerâmica), ocorre a nucleação heterogênea e o crescimento da zeólita, preferencialmente na rede porosa de alumina em uma forma que é diferente da que ocorre em uma síntese normal (UZIO et al., 1994).

No método pore-plugging, há uma interrupção na síntese após as primeiras 8 horas, onde a autoclave contendo o material é retirada da fonte térmica, e posta à temperatura ambiente por 9 horas consecutivas, quando então retorna à temperatura de síntese. Essa interrupção da síntese hidrotérmica mostra um efeito positivo, de acordo com a literatura (UZIO et al., 1994; MIACHON et al., 2006; MIACHON et al., 2007; LI et al., 2008).

Durante a síntese, a zeólita gera quantidades relativamente grandes de espécies gasosas, quando comparado com o volume livre no interior da autoclave. Portanto, a evolução de pressão antes e depois da interrupção demonstra que a formação da zeólita não é completada a esse ponto. Podendo-se supor que o período, corresponde à primeira temperatura à um passo de germinação. O corte no processo de síntese, favorece o transporte de precursor nos poros do suporte, e este processo pode favorecer o preenchimento dos poros eficientemente. Sem esta interrupção, a cristalização da zeólita, ocorre principalmente na superfície exterior do suporte ou na face de abertura dos seus poros, o que leva a um obstáculo para o transporte do precursor no seu interior, portanto, a probabilidade do preenchimento dos poros seria reduzida, levando à performances separativas menos eficientes (MIACHON et al., 2006).

Assim, quando as superfícies de membranas zeolíticas, são comparadas às obtidas por métodos convencionais, ambas cultivadas em suportes porosos, a estrutura do nanocompósito mostra vantagens. No nanocompósito, existem poucos cristais, com tamanho na mesma ordem de diâmetro do poro, mas a dilatação térmica, ocorrida em ambos os materiais terá poucos efeitos, devido a complexidade

dos componentes. Embora as tensões ao longo do suporte, possam acumular-se e levar a formação de fissuras (LIN, 2002).

2.7 PERMEAÇÃO GASOSA

A técnica mais utilizada para a caracterização das membranas MFI é a permeação do gás H₂ (ou N₂) e SF₆ e a determinação da permeseletividade ideal, definida como a relação da permeância do H₂ (ou N₂) e SF₆. Assim, uma membrana pode ser definida como sendo de boa qualidade, se apresentar uma permeseletividade ideal elevada, isto é, uma relação da alta permeação do H₂ ou N₂ à SF₆ (BURGGRAAF, 1996).

O transporte de gases através de uma membrana é dado em termos de fluxo químico. Ou seja, é o número de partículas que atravessa uma área unitária da membrana, por unidade de tempo e pode ser expressa em termos de (mol/m²s) ou levando em consideração a pressão exercida, e a existência de uma relação linear entre o fluxo e pressão, o termo permeação, também pode ser expresso como fluxo normalizado por unidade de pressão (mol/m² s Pa) (BURGGRAAF, 1996).

Segundo a IUPAC, por convenção, esse último parâmetro é chamado de permeação embora na literatura o termo mais frequentemente usado seja "permeabilidade".

Para facilitar a comparação dos dados literários, convencionou-se que a permeação pode ser normalizada por unidade de espessura, para o caso desta ser conhecida, e passa então, a ser chamada de permeabilidade (m/m² s Pa).

São vários os parâmetros que influenciam as propriedades de transporte através de uma membrana. Entre os principais estão: a porosidade; o tamanho e a distribuição dos poros; a forma dos poros e sua interconectividade e orientação. A distribuição das partículas, bem como a sua forma e tamanho, são de grande importância para a maneira como os poros serão distribuídos pela membrana, além de definir também a forma desses poros, a rugosidade e a sua área de superfície interna (BURGGRAAF, 1996).

Na unidade do cristal de zeólita, as características dos poros são uma propriedade intrínseca da rede cristalina, mas em membranas zeolíticas, outros tipos de poros ocorrem. Poros isolados e canais sem saída não contribuem para a permeação sob condições estáveis, com adsorção de gases. Canais sem saída podem contribuir para a porosidade, conforme medido por técnicas de adsorção, mas não contribuem para a porosidade eficaz na permeação (BURGGRAAF, 1996).

3 MATERIAS E MÉTODOS

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

3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5

3.1.1 Materiais

- Fonte de silício: Sílica Aerosil 380 (SiO_2 , Evonik).
- Fonte de Alumina: Aluminato de Sódio (NaAlO_2 , [Al: 50-56%], Fe máx. 0,05% e [Na: 40-45%], Aldrich).
- Agente mineralizante: Hidróxido de Sódio (NaOH , 97% Vetec).
- Direcionador de estrutura: Brometo de Tetrapropilamônio - TPABr ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBr}$, 99,9%, Aldrich).
- Co-direcionador de estrutura: etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,8%, Vetec).
- Solvente: Água Destilada.
- Corretor de pH: ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Vetec).

3.1.2 Metodologia

Este procedimento está baseado em uma patente (n° 8506248) registrada por LAU, 1987 e em artigo de MIGNONI et al., 2007.

Preparou-se uma solução contendo 10 g de H_2O e 2,064 g de NaOH . Adicionou-se a esta solução 0,455 g de aluminato de sódio. Em seguida foi adicionado 54,8 g de H_2O e 0,24 g de TPABr. Como co-direcionador de estrutura empregou-se 13,8 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, após a completa homogeneização do sistema

adicionou-se 9,0 g de SiO_2 e a mistura reacional formada foi mantida sob agitação por 30 min. O pH foi ajustado com H_2SO_4 para um valor de 11.

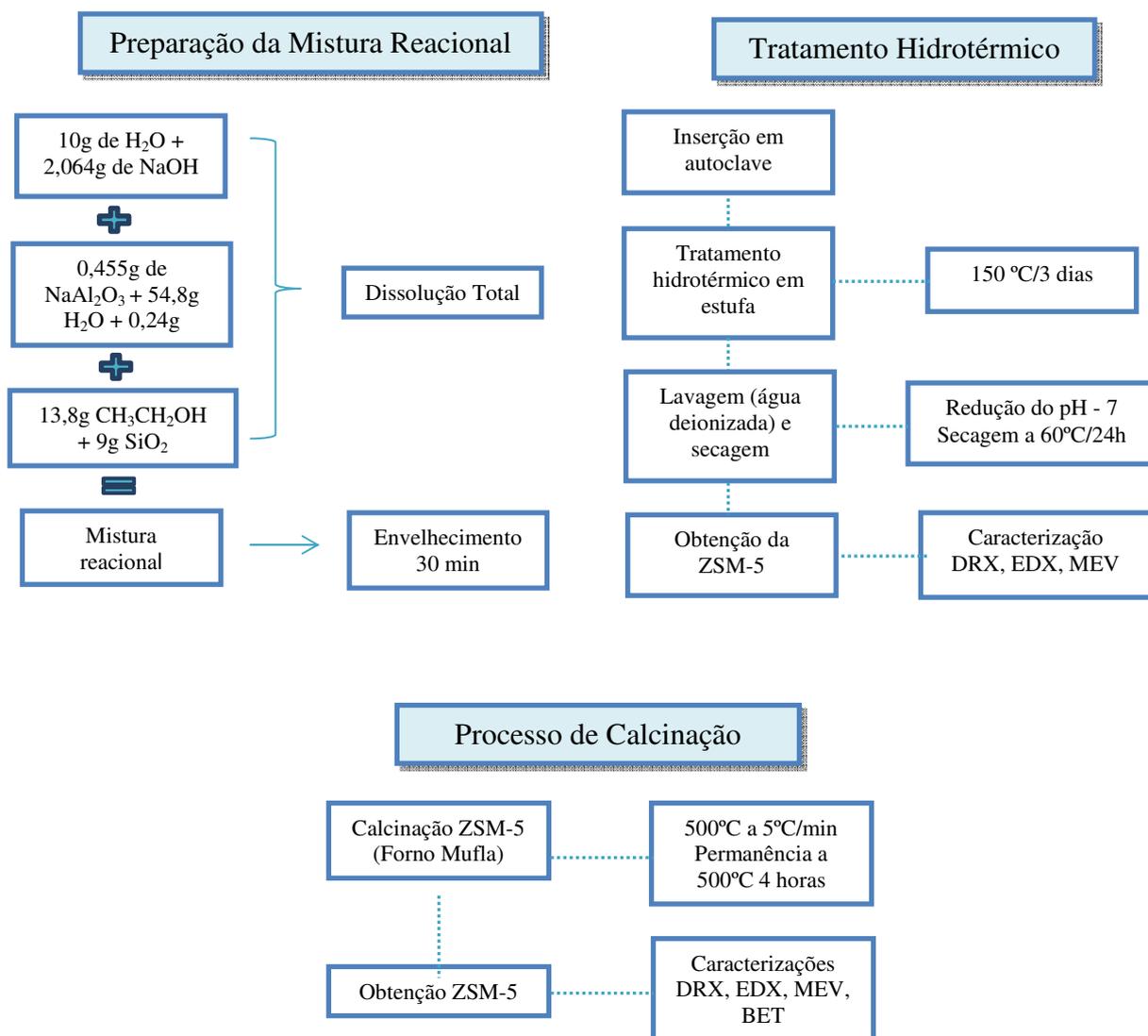
A mistura reacional preparada foi colocada em autoclave de aço inoxidável com cadinho de teflon (80mL de capacidade) disposta na Figura 13, a quantidade de mistura reacional utilizada correspondeu a 70% da capacidade das fundas de teflon. A temperatura de cristalização empregada é de 150 °C por um período total de 72h.

Figura 13: Imagem da autoclave de aço inoxidável (a), e reator de teflon (b), utilizados no processo de cristalização (tratamento hidrotérmico).



Após a etapa de cristalização, as autoclaves contendo os cristais de zeólita ZSM-5 foram resfriadas. O material obtido, contido no recipiente de teflon foi centrifugado e lavado com água destilada até pH neutro. O precipitado resultante foi transferido para um vidro de relógio, levado à estufa a uma temperatura de 60 °C por 24 horas e passado em peneira de malha 200 mesh com o objetivo de desaglomerar o material. O produto final foi submetido à calcinação em forno mufla a 500 °C por 4 horas, com o objetivo de desobstruir os sistemas de canais da zeólita ZSM-5, uma vez que, no final da síntese o TPABr permanece na estrutura da zeólita.

Figura 14: Diagrama do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5.



3.2 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA CERÂMICA (γ -ALUMINA)

3.2.1 Materiais

- Sulfato de Alumínio (Al₂(SO₄)₃·16(H₂O) PA (A 1000 5G (Almatis, Inc)));
- Agente dispersante: PABA (Ácido Para-Aminobenzóico);
- Álcool Etílico (Vetec, PA ACS (Etanol) C₂H₆O);

- Agente lubrificante: Ácido Oleico;
- Água Deionizada .

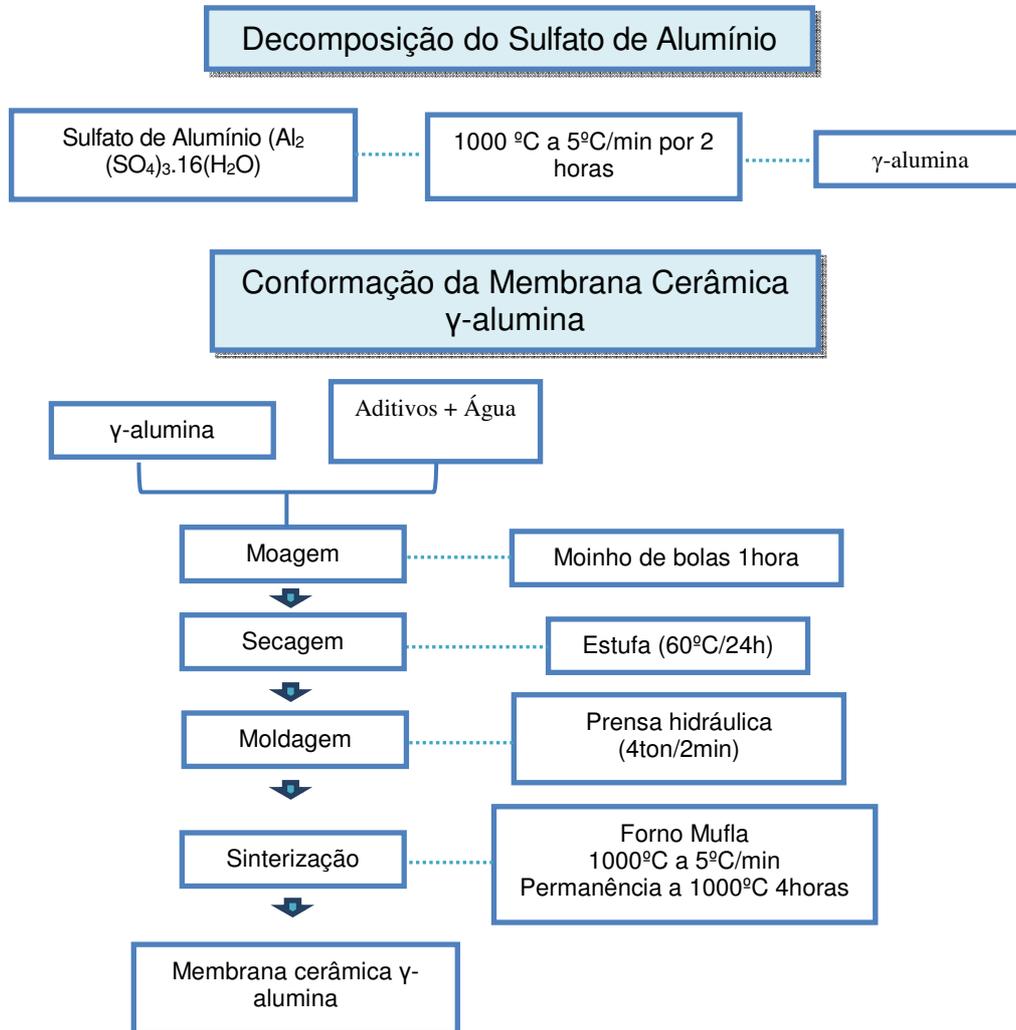
3.2.2 Metodologia

Para obter-se a fase cristalina γ -alumina, realizou-se a decomposição térmica do sulfato de alumínio, em um forno mufla, a uma temperatura de 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 2 horas. Foi produzida uma dispersão de 200 mL contendo a seguinte composição: 40% de alumina; 0,2% de PABA (dissolvido em álcool); 0,5% de ácido oleico (lubrificante) e 59,3% de álcool etílico. A mistura passou por um processo de moagem em um moinho de bolas por 1 hora e logo após, seca em estufa por 24 horas a 60°C. Após ser retirado da estufa, o material foi umidificado com 7% de água, e o mesmo permaneceu em repouso por 24 horas. Pesou-se 3g do material e colocou-se no molde. A conformação do suporte γ -alumina, foi obtido utilizando 3g do material, para casa suporte produzido. Esta quantidade foi inserida em moldes de aço inoxidável e prensado por 4 ton. O suporte foi submetido à sinterização a uma temperatura de 600°C por 1 hora. Foi obtido então um disco da membrana cerâmica (γ -alumina), como é observado na Figura 15, com 3,2 mm de espessura e 28 mm de diâmetro.

Figura 15: Membrana cerâmica (γ -alumina).



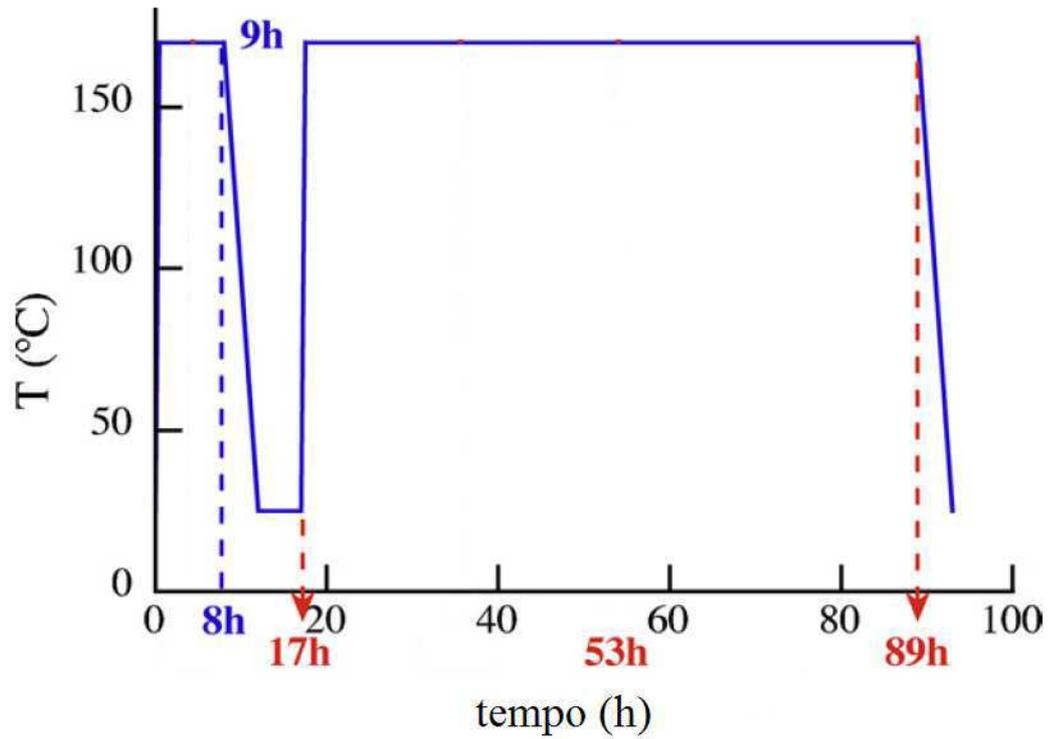
Figura 16: Diagrama para o processo de preparação da membrana



3.3 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA ZEOLÍTICA (ZSM-5/ γ -ALUMINA) POR MÉTODO PORE-PLUGGING

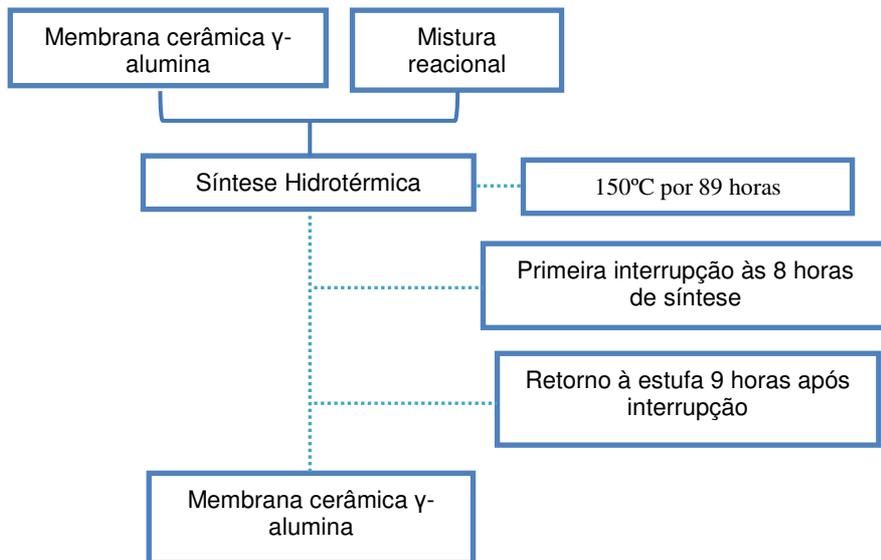
A membrana cerâmica γ -alumina, foi inserido em um cadinho de teflon e em seguida foi adicionado a mesma mistura reacional de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5, até 70% da capacidade do cadinho, e este foi colocado em autoclave cilíndrica de aço inoxidável. A autoclave fechada, foi então colocada verticalmente numa estufa pré-aquecida a 150 °C à uma pressão autógena. A duração do tratamento foi de 89 horas com interrupção como apresenta a Figura 17. A descontinuação na síntese hidrotérmica ocorreu às 8 horas de síntese, quando a autoclave foi retirada da estufa e permaneceu a temperatura ambiente, por um período de 9 horas consecutivas. A pós esse período a autoclave foi inserida novamente na estufa a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu por mais 72 horas. Após a síntese, lavou-se cuidadosamente o conteúdo do cadinho, com água deionizada até pH abaixo de 8, e, em seguida, secou-se a 100 °C durante 12 horas. O pó formado e a membrana zeolítica foram calcinados, e caracterizados. Toda a metodologia é simplificada no diagrama da Figura 18.

Figura 17 : Programa de temperatura padrão durante a síntese.



Adaptado de (PERA-TITUS et al., 2008).

Figura 18: Diagrama do processo de síntese pore-plugging para obtenção da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina).



3.4 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA CERÂMICA (α -ALUMINA)

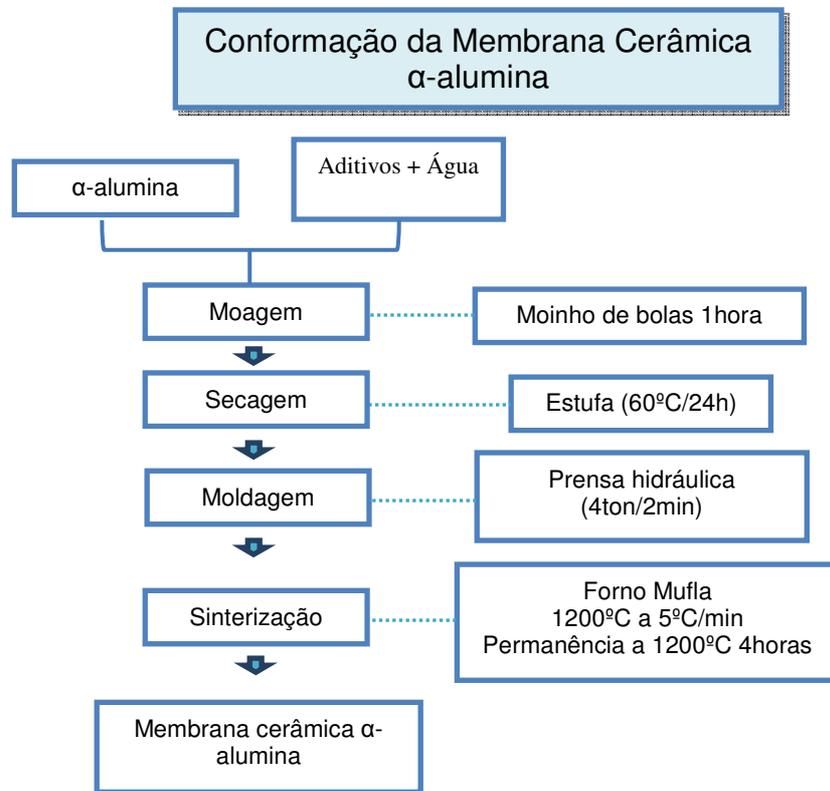
3.4.1 Materiais

- Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 99%, Dinâmica
- Agente dispersante: PABA ($\text{C}_7\text{H}_34\text{NO}_2$) (Ácido Para-Aminobenzóico);
- Álcool Etílico (Vetec, PA ACS (Etanol) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$);
- Agente lubrificante: Ácido Oleico;
- Água Deionizada .

3.4.2 Metodologia

O processo de preparação da membrana cerâmica α -alumina é semelhante ao descrito na seção 3.2.2 para obtenção da membrana γ - alumina. Preparou-se uma dispersão de 200 mL contendo a seguinte composição: 40% de alumina; 0,2% de PABA (dissolvido em álcool); 0,5% de ácido oleico (lubrificante) e 59,3% de álcool etílico. A mistura foi inserida em um moinho de bolas onde passou por um processo de moagem por 1 hora e logo após, seca em estufa por 24 horas a 60°C. Após o período de secagem, o material foi umidificado com 7% de água, e colocado em repouso por 24 horas. Do material pronto, pesou-se 3g que foram inseridas em um molde de aço inox, e prensados por 4 ton a um tempo de 4 minutos, para a conformação do suporte α -alumina em forma de pastilha. O suporte foi sinterizado a uma temperatura de 1200 °C por 1 hora a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Foi obtido então um disco de membrana cerâmica (α -alumina), semelhante à Figura 15, com 3,5 mm de espessura e 28 mm de diâmetro.

Figura 19: Diagrama para o processo de preparação da membrana cerâmica (α -alumina).

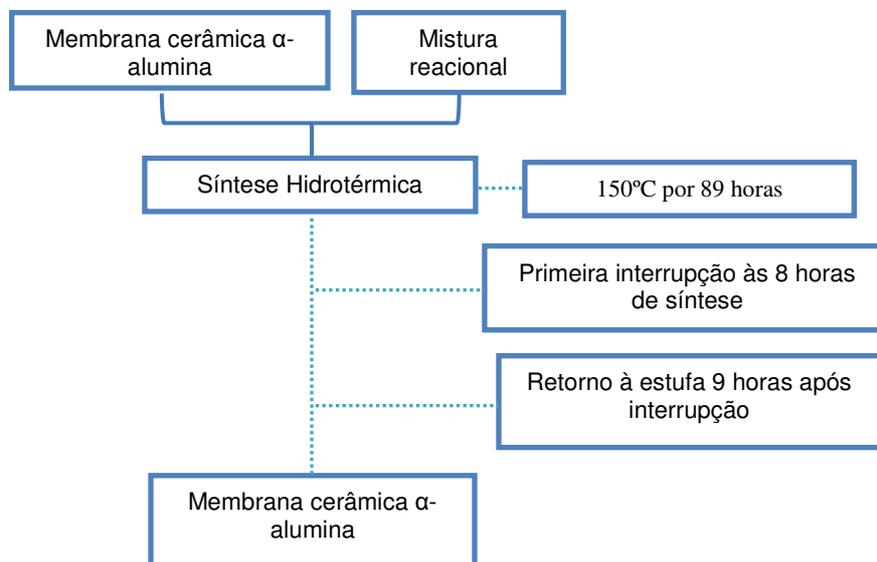


3.5 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA ZEOLÍTICA (ZSM-5/ α -ALUMINA) VIA MÉTODO PORE-PLUGGING

A membrana cerâmica α -alumina, foi inserida em um cadinho de teflon junto com a mistura reacional de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5, até 70% da capacidade do cadinho, e este foi colocado em autoclave cilíndrica de aço inoxidável. A autoclave fechada, foi então colocada verticalmente numa estufa pré-aquecida a 150 °C à uma pressão autógena. A duração do tratamento foi de 76 horas com interrupção. A descontinuação na síntese hidrotérmica ocorreu às 8 horas de síntese, quando a autoclave foi retirada da estufa e permaneceu a temperatura ambiente, por um período de 9 horas consecutivas. Após esse período a autoclave foi inserida novamente na estufa a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu

por mais 72 horas, o programa de temperatura é o mesmo apresentado na Figura 17. Após a síntese, lavou-se cuidadosamente o conteúdo do cadinho, com água deionizada até pH abaixo de 8, e, em seguida, secou-se a 100 °C durante 12 horas. O pó formado e a membrana cerâmica foram calcinados, e caracterizados.

Figura 20: Diagrama do processo da obtenção da membrana zeolítica (ZSM-5/ α -alumina) via método pore-plugging



3.6 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização de materiais cerâmicos e zeolíticos, é necessária para identificação dos fatores que influenciam na sua capacidade de adsorção e no mecanismo de difusão de gases em seus poros.

3.6.1 Difração de raios X (DRX)

Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ

variando de acordo com a amostra. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Em um padrão de DRX a partir de uma rede cristalina, é gerado um número de reflexões, e a cada um é associado um plano de rede (identificado pelos índices de Miller h, k, l) e ocorrendo a uma posição angular 2θ , dependendo dos espaçamentos interplanares (hkl) d e em um comprimento de onda λ (PEREGO, 1998).

O método de difração de raios-X pode ser usado para várias aplicações como: determinação de parâmetros cristalográficos: determinação dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas, substituição isomórfica nos sítios da rede e porosidade intra-rede; determinação das características físicas e morfológicas dos cristalitos (PEREGO, 1998).

A análise feita com os difratogramas leva em consideração a comparação com os padrões de difração de amostras já publicadas, como por exemplo, com o auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*) (INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2003) e com dados colecionados pelo IZA (*International Zeolite Association*) (TREACY; HIGGINS, 2001).

A determinação do tamanho dos cristalitos de ZSM-5 foi realizada através da equação de Scherrer, empregando a largura dos picos de difração para estimar a ordem de grandeza do diâmetro médio dos cristalitos (WINJNGAARDEN et al, 1996).

$$T_c = k \lambda / \beta \cos\theta \quad \text{equação (1)}$$

onde:

t_c : tamanho médio dos cristalitos perpendicular ao plano relativo ao pico de difração (nm);

k : constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (geralmente assumidas como esférica igual a 0,94);

λ : comprimento de onda da radiação (nm);

β : largura a meia altura do pico corrigido da linha de difração, dada em rad,

definida pela Equação 2 (WINJNGAARDEN et al. 1996):

θ : ângulo de Bragg do plano cristalino (rad).

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

B : Largura a meia altura do pico difratado da amostra (rad).

b : Largura a meia altura do pico de um padrão difratométrico externo (Si metálico) (rad).

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras obtidas foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 acoplado a um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS). O procedimento de análise consistiu na preparação de aproximadamente 5 mg de amostra dispersa em 5 mL de acetona e homogeneizada manualmente. Com o auxílio de um conta-gotas, uma gota da amostra foi depositada sobre a superfície de um porta-amostra.

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. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material no vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados e absorvidos, assim como de raios-X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado (DUARTE et al., 2003).

3.6.3 Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

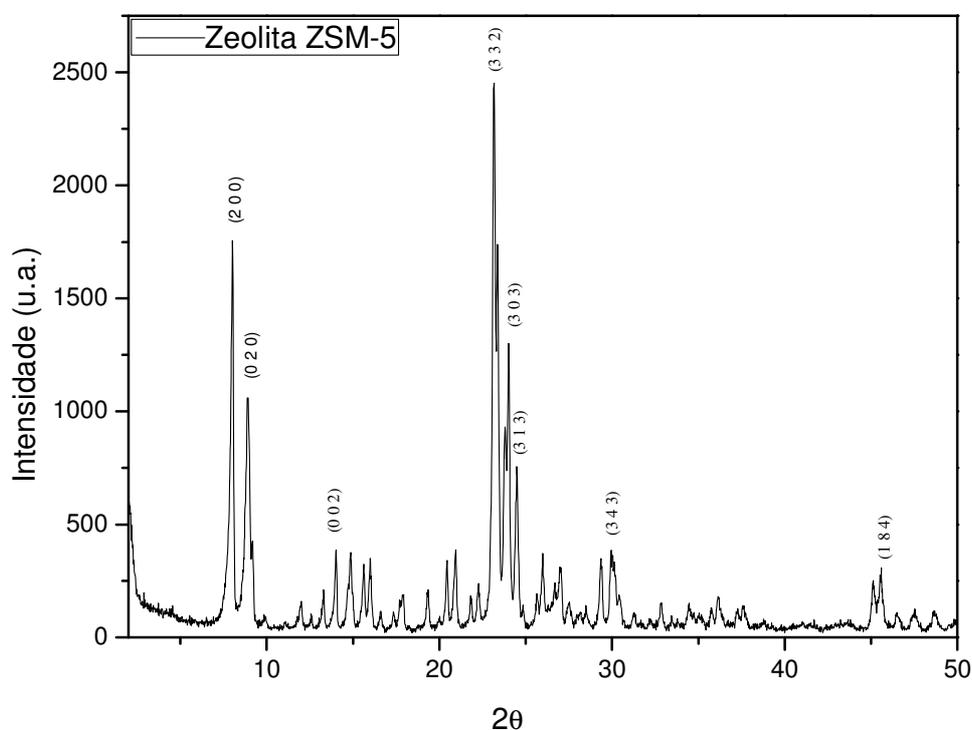
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos materiais: zeólita ZSM-5, membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) e membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina).

4.1 ZEÓLITA ZSM-5

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

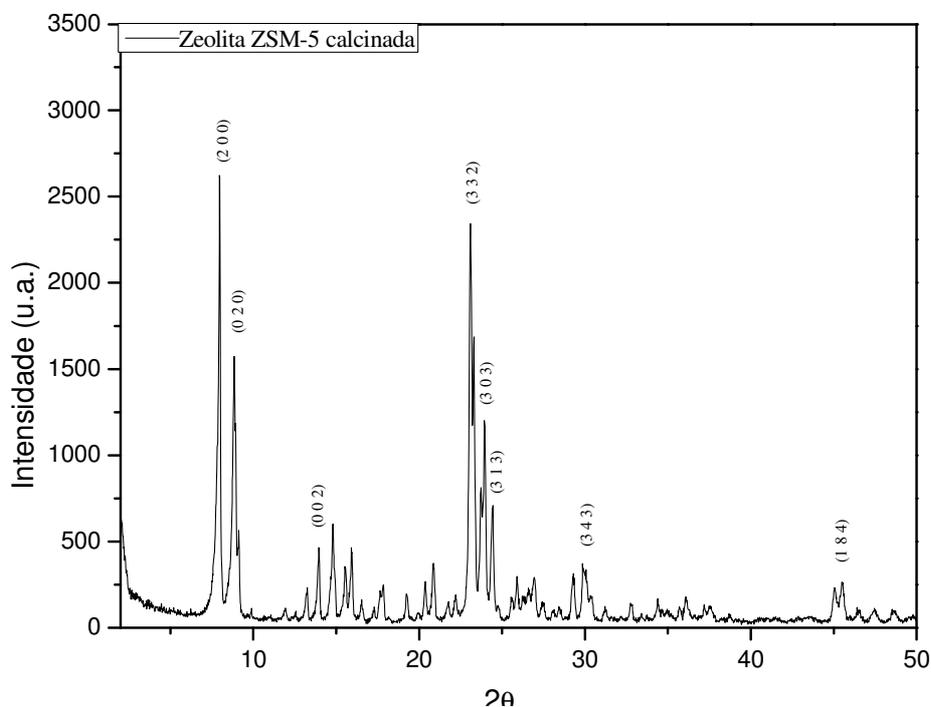
Nas Figuras 21 e 22, são apresentados os difratogramas das zeólitas ZSM-5 sintetizada e calcinada.

Figura 21: Difratograma da zeólita ZSM-5 sintetizada.



443

Figura 22: Difratoograma da zeólita ZSM-5 calcinada.



No Anexo A encontra-se o difratograma de raios X, de um padrão de ZSM-5 em pó e calcinado, extraída da biblioteca do IZA (International Zeolite Association), para fins de comparação.

Nas Figuras 21 e 22 é possível perceber a formação da estrutura da zeólita ZSM-5, pela existência de cinco picos principais e mais intensos, onde dois picos localizam-se em $2\theta = 7-9^\circ$ (duplete) e três picos em $2\theta = 23-25^\circ$ (tripleto) (PERATITUS et al., 2008). Analisando o DRX da zeólita ZSM-5 (Figura 21) sintetizada percebe-se que o duplete é menos intenso do que o tripleto, este fato está relacionado à presença do Brometo de Tetrapropilamônio – (TPABr) na estrutura da zeólita ZSM-5. Observa-se também que na estrutura analisada não há presença de fases secundárias, apenas picos característicos da fase zeolítica ZSM-5.

Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros cristalográficos (tamanho médio de cristalito, dimensão e volume de cela unitária) para a zeólita ZSM-5 antes e após a calcinação. O tamanho médio dos cristalitos da fase cristalina da zeólita, obtidos via difração de raios-X, a partir das Equações 1 e 2, comparando-se com

padrões IZA (não-calcinado e calcinado). Os demais parâmetros cristalográficos (volume e dimensão) para a ZSM-5 antes e após calcinação, foram calculados a partir de planilhas que podem ser encontradas nos apêndices 1 e 2.

Tabela 1 : Características estruturais das zeólitas ZSM-5 sintetizada, antes e após a calcinação.

Amostras	Tamanho Médio do Cristalito (nm)	Volume da célula unitária (nm ³)	Dimensão da cela unitária (Å)		
			A	B	C
ZSM-5 sem calcinação IZA	--	5,327	20,220	19,899	13,383
ZSM-5 com calcinação IZA	--	5,339	19,879	20,107	13,369
ZSM-5 sem calcinação	32,9	5,711	21,830	19,651	13,314
ZSM-5 com calcinação	47,4	5,630	21,305	20,145	13,117

Observa-se que as dimensões de cela unitária para as zeólitas ZSM-5 antes e após o processo de calcinação estão em concordância com os valores de referência (International Zeolite Association – IZA), onde as variações observadas podem ser consideradas desprezíveis.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 23 e 24 observam-se as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita ZSM-5 calcinada em magnitudes de 500x e 3000x respectivamente.

Figura 23: Imagem da zeólita ZSM-5 em magnitude 500x.

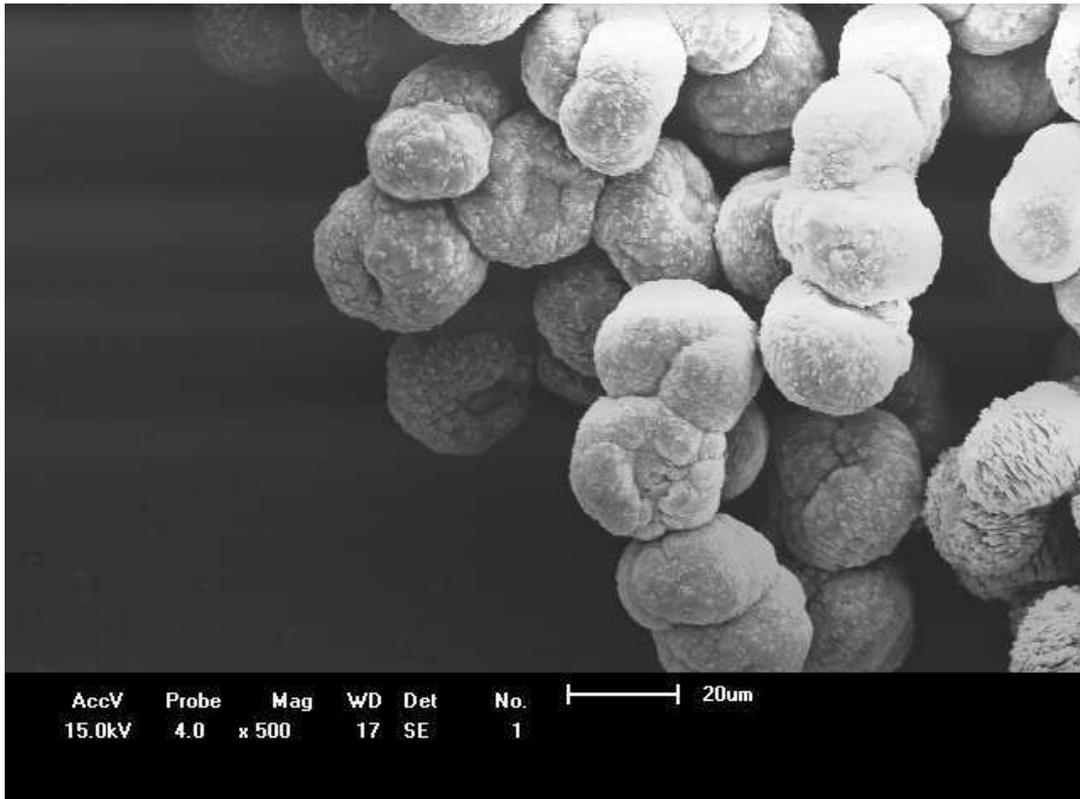
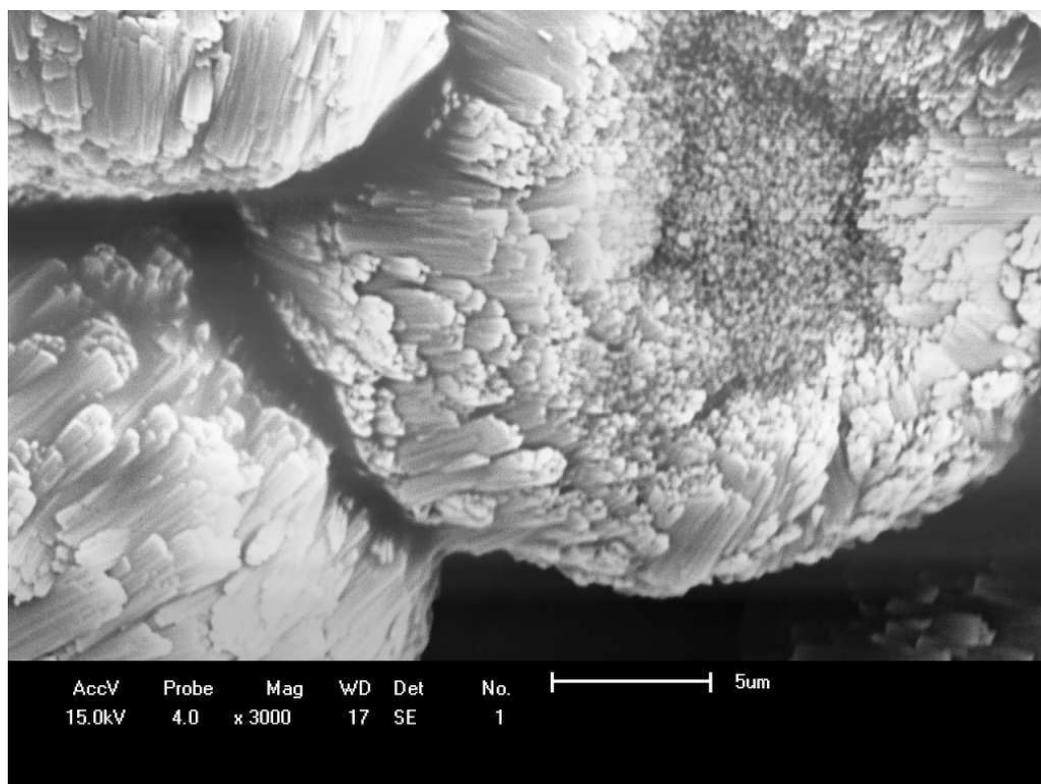


Figura 24: Imagem da zeólita ZSM-5 em magnitude 3000x.



Observa-se por meio das imagens da zeólita ZSM-5 (Figura 23 e 24) aglomerados e/ou agregados de pequenos cristais, de partículas com tamanho médio de 20 μm . Nota-se um crescimento e distribuição uniformes com aspecto morfológico regular, de formato aproximadamente esférico com algumas aglomerações de cristais em forma de placas. É possível perceber o fenômeno do intercrescimento de cristais, o qual é típico das zeólitas ZSM-5. (RAMYA et al., 2012).

4.1.3 Análise Química a partir do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados da composição química da zeólita ZSM-5. Os dados foram obtidos a partir da análise de Espectrometria de Dispersão de Energia de análise de raios-X (EDX).

Tabela 2: Composição química da zeólita ZSM-5 sintetizada.

Amostra	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Impurezas [%]	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Zeólita ZSM-5	91,62	4,67	3,71	19,0

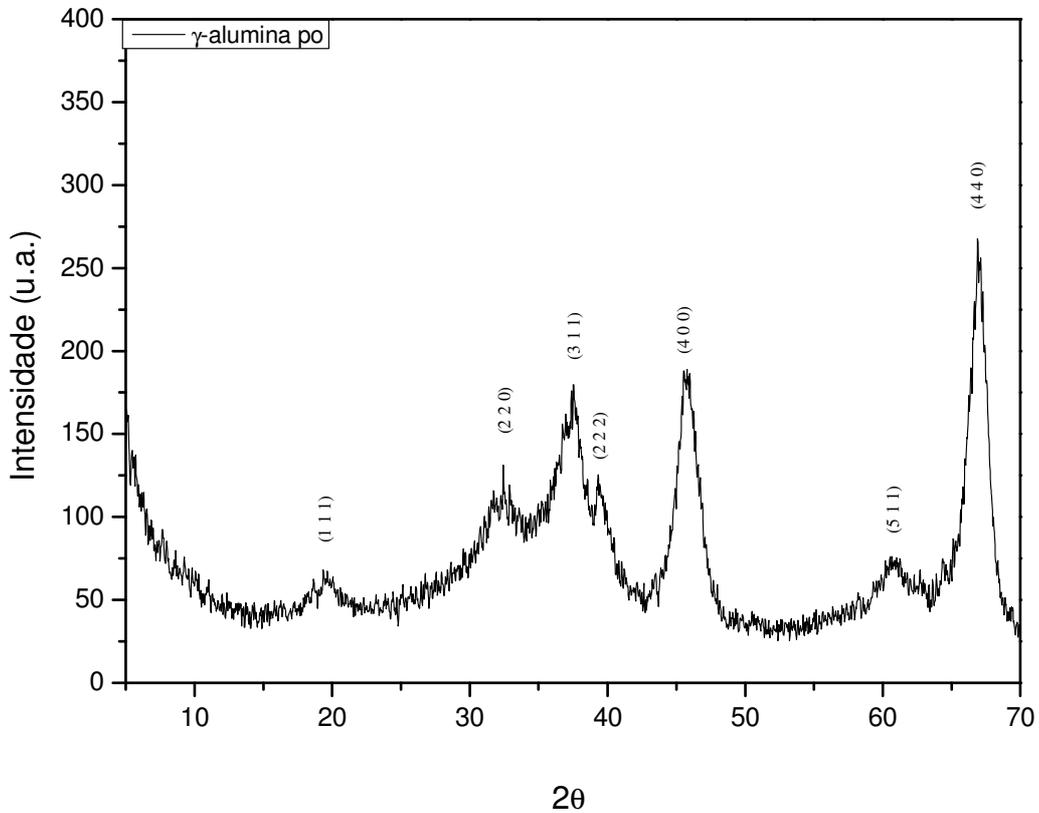
De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, é possível verificar que a zeólita ZSM-5 tem uma elevada percentagem de Óxido de Silício (SiO₂), e baixo teor de Óxido de Alumínio (Al₂O₃), que resulta em uma alta razão de SiO₂/Al₂O₃ de aproximadamente 19. A razão SiO₂/Al₂O₃ para a síntese da zeólita ZSM-5 deve estar compreendida entre 15 e infinito (GIANNETO, 1990). Portanto, o material obtido neste trabalho está dentro da faixa indicada na literatura.

4.2 MEMBRANA CERÂMICA (γ-ALUMINA)

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

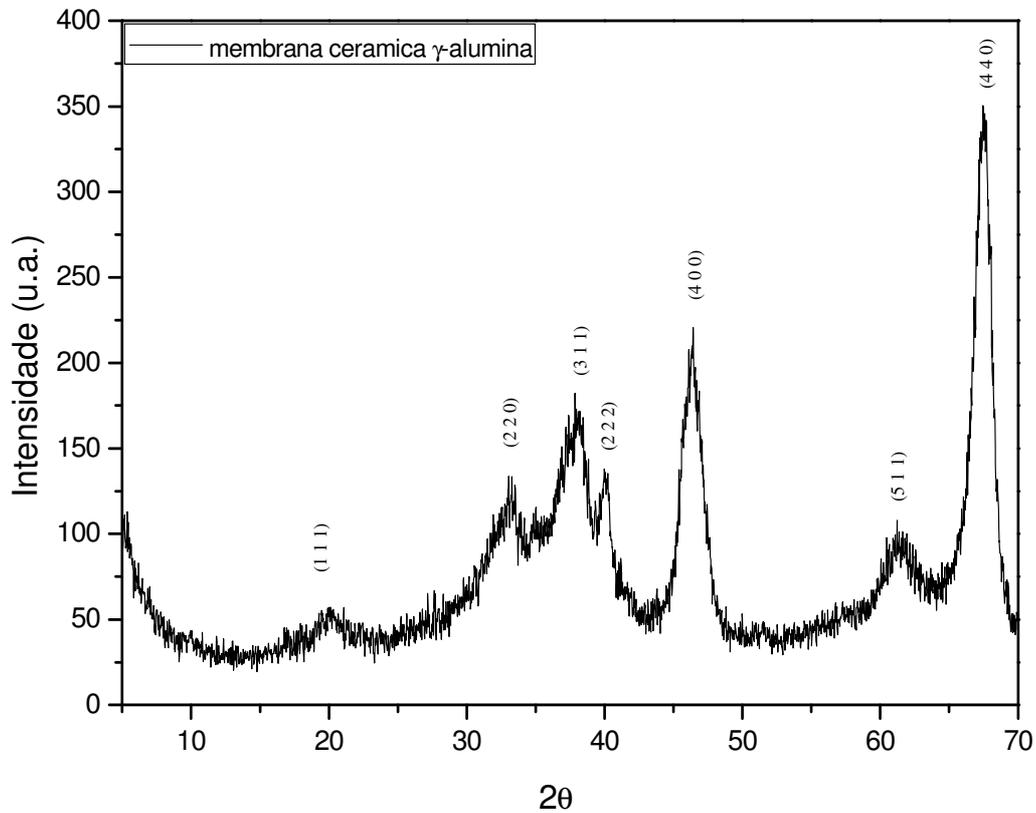
O difratograma da amostra γ-alumina (em forma de pó) após a decomposição do sulfato de alumínio, está mostrado na Figura 25.

Figura 25: Difratoograma da γ -alumina (pó), obtida a partir da decomposição térmica, do Sulfato de Alumínio.



Na Figura 26, observa-se o difratograma da amostra membrana cerâmica γ -alumina, obtida pela decomposição do sulfato de alumínio, após o processo de conformação e sinterização.

Figura 26: Difratoograma da γ -alumina (membrana cerâmica), obtido após moagem, compactação e conformação da γ -alumina.

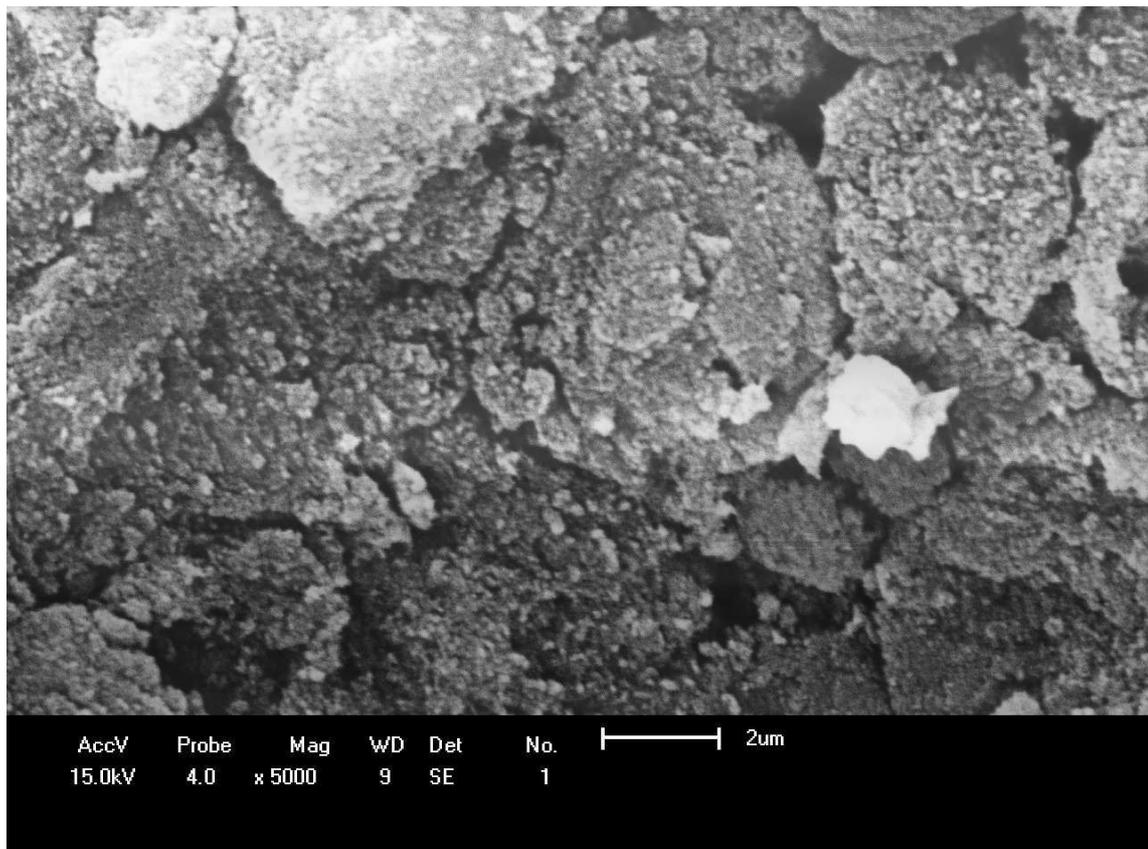


Observa-se nas Figuras 25 e 26, os picos característicos e bem resolvidos da fase γ -alumina. A carta do difratograma para a γ -alumina obtida com o auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data), encontra-se no Anexo B. Observando esse referencial, identifica-se a presença de picos indicando a formação da fase γ -alumina. Não se observa a presença de outras fases ou impurezas, evidenciando um material puro. E para a Figura 25, que mostra o DRX da membrana cerâmica após a sinterização, não é observada nenhuma alteração na estrutura, mesmo após a inserção dos aditivos, pois estes foram eliminados com o processo de sinterização.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 27 apresenta a imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da γ -alumina (membrana cerâmica), obtido após moagem, compactação e conformação da γ -alumina (Decomposição térmica do sulfato de alumínio).

Figura 27: Imagem da membrana cerâmica γ -alumina.



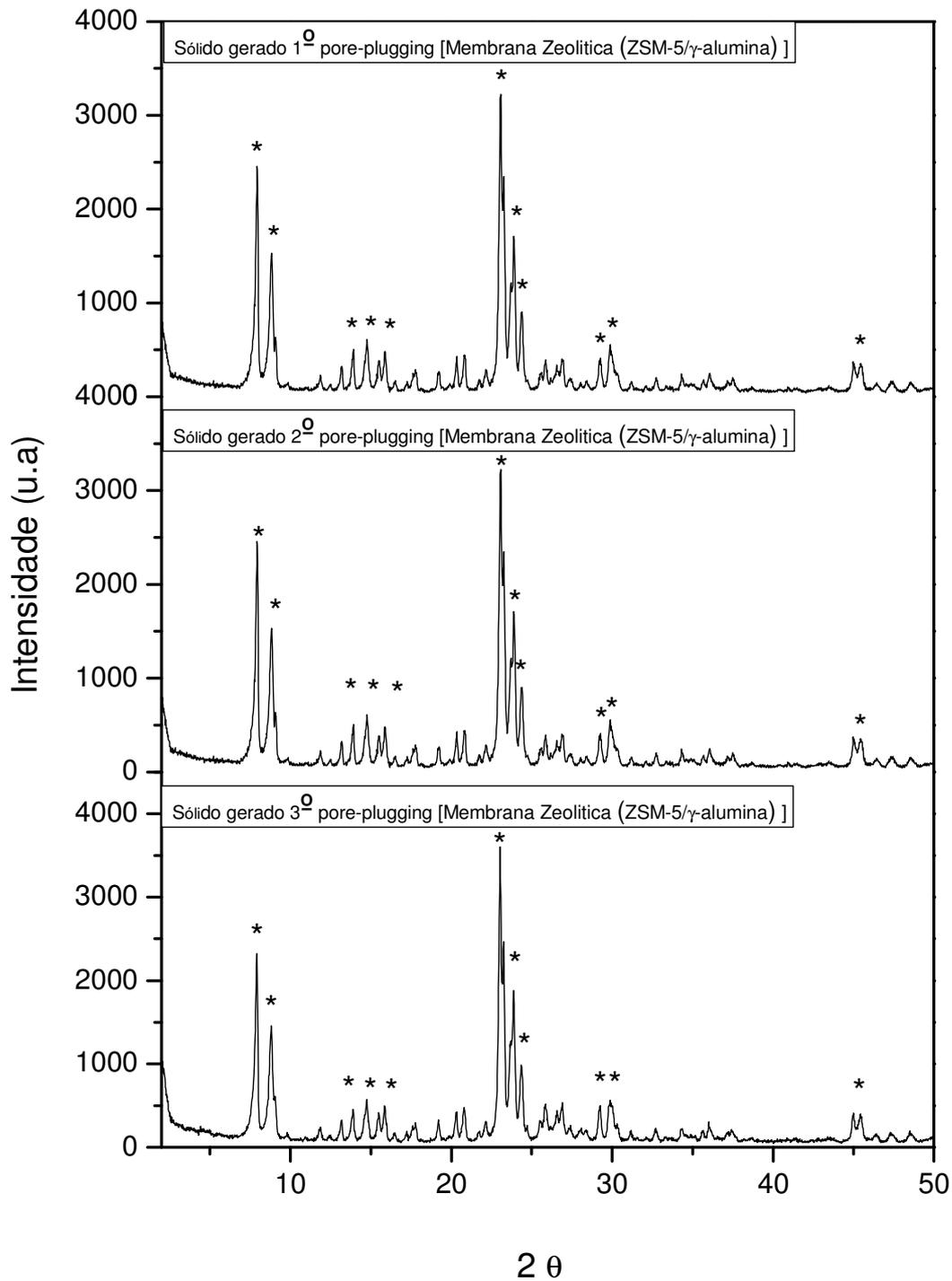
A imagem obtida a partir do MEV, observada na Figura 27 demonstra uma estrutura formada por aglomerados de partículas, também sendo possível observar uma estrutura homogênea e com presença de poros (ABEDINI et al., 2012).

4.3 MEMBRANA ZEOLÍTICA (ZSM-5/ γ -ALUMINA) OBTIDA PELO MÉTODO PORE-PLUGGING

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

Na síntese da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina), houve a formação de uma massa sólida oriunda do meio reacional em que a membrana cerâmica (α -alumina) foi inserida. Os sólidos gerados nas três sínteses subsequentes pore-plugging da membrana (ZSM-5/ γ -alumina), foram caracterizados por DRX, na Figura 28 estão apresentadas essas análises.

Figura 28 : Difratomogramas dos sólidos gerados após cada síntese da membrana (ZSM-5/ γ -alumina).

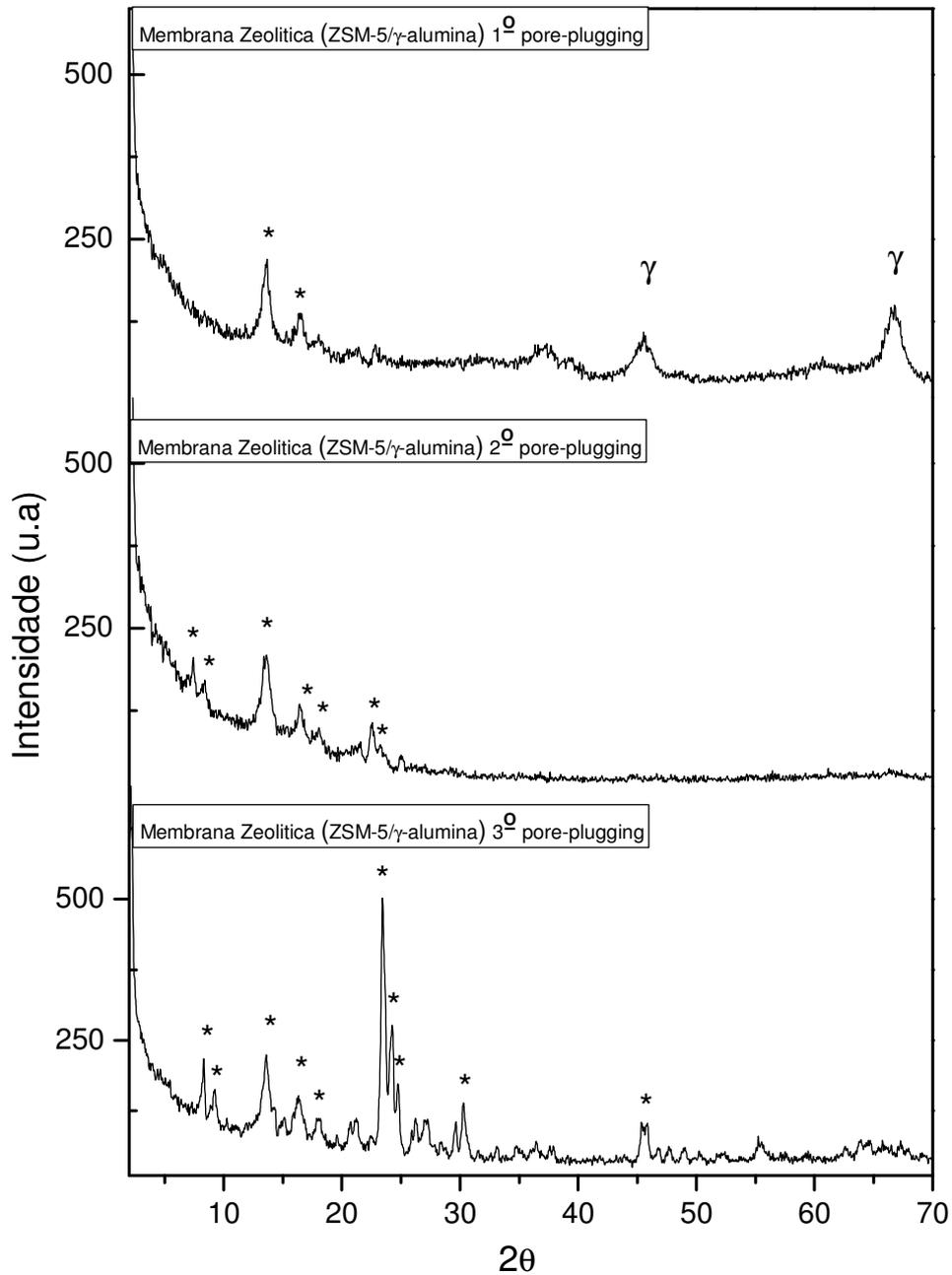


Os dados (Figura 28) foram obtidos com a intenção de verificar se o processo de síntese empregado com interrupção da temperatura (pore-plugging), seria favorável à formação da zeólita ZSM-5. Como podemos observar pelos picos identificados com o símbolo (*) em ($2\theta = 7-9^\circ$, $2\theta = 13-17^\circ$, $2\theta = 23-25^\circ$ e $2\theta = 29-30^\circ$ e $2\theta = 43-45^\circ$), a zeólita ZSM-5 foi formada nas três sínteses. O sólido analisado síntese a síntese, mostra que o meio reacional contém a zeólita após o processo de obtenção da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina), o que sugere que o método pore-plugging escolhido para obtenção da membrana é também positivo à formação da zeólita.

Os difratogramas de raios X das três sínteses sucessivas da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) obtida a partir do método pore-plugging são apresentados na Figura 29.

Essas análises foram feitas na parte superior da membrana, a fim de verificar se houve o crescimento efetivo da zeólita ZSM-5, sobre a superfície da membrana cerâmica (γ -alumina).

Figura 29 : Difratogramas das membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina), obtidas pelo método pore-plugging.



A quantidade de sínteses (três) mostram algumas modificações na estrutura cristalina da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina). Os resultados de DRX (Figura 29) permitem que sejam visualizadas as seguintes observações:

i) Foi possível verificar, na 1ª Síntese, que houve a formação dos picos pouco intensos atribuídos à zeólita ZSM-5 em ($2\theta = 13-17$), verifica-se também os picos da γ -alumina identificados pelo símbolo (γ) (Figura 29).

ii) Na 2ª Síntese consecutiva começa-se a observar a formação de picos mais intensos da zeólita ZSM-5 indicados pelo símbolo (*) na Figura 29, e já não se observa a fase gama.

iii) Após a 3ª Síntese sucessiva, a fase cristalina da zeólita ZSM-5 foi observada com um relativo aumento de intensidade dos picos localizados em ($2\theta = 7-9^\circ$, $2\theta = 13-17^\circ$, $2\theta = 23-25^\circ$ e $2\theta = 29-30^\circ$ e $2\theta = 43-45^\circ$), enquanto os picos da γ -alumina não são notados. Isto indica que houve um incremento na camada de zeólita após as repetições da síntese (Li *et al.*, 1998).

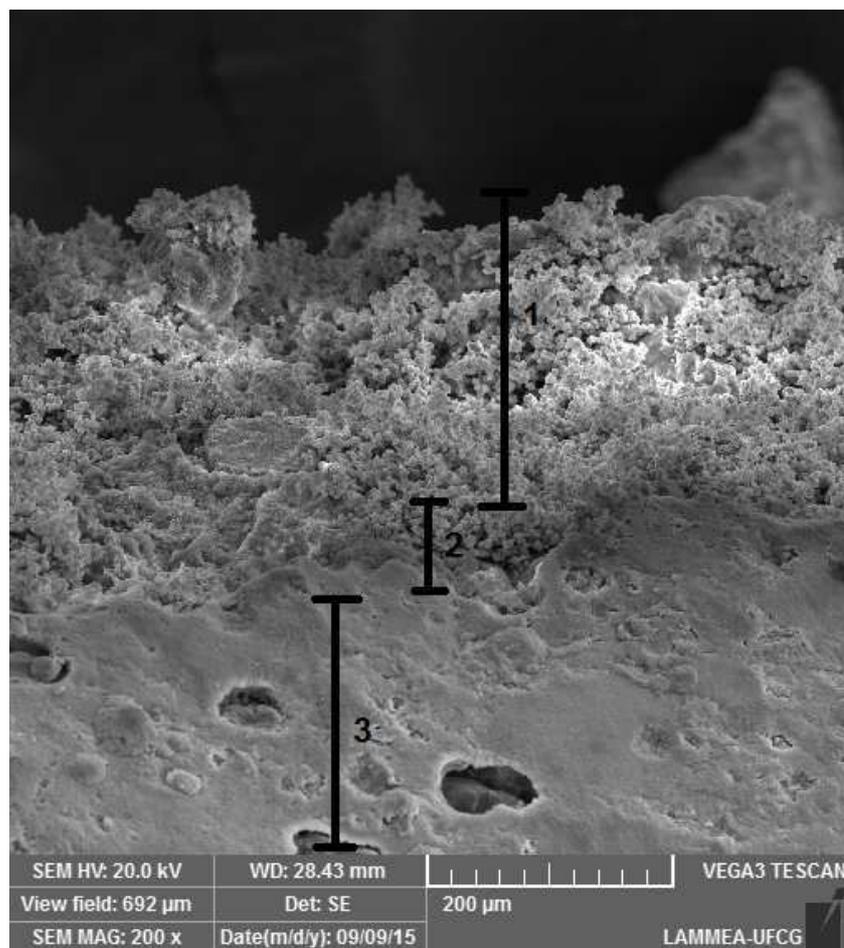
Pode-se observar nos três difratogramas (Figura 29) a presença incisiva de uma fase amorfa, que está relacionada à presença do material orgânico utilizado como direcionador estrutural, pois as amostras não foram calcinadas para sua prévia remoção (SILVA, 2012).

A formação dos picos específicos da zeólita ZSM-5 confirmou a formação da estrutura da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina). Fica evidenciado que o método pore-plugging, é um método favorável à formação da estrutura MFI, e que mesmo se tratando de um método em que ocorre uma interrupção e redução drástica de pressão e temperatura, não o torna desfavorável para síntese zeolítica.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 30 e 31 são apresentadas as imagens para a amostra da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) após a síntese pelo método pore-plugging. Nessas imagens são apresentadas a seção transversal (fraturada) da membrana zeolítica obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura após a 3ª Síntese consecutiva.

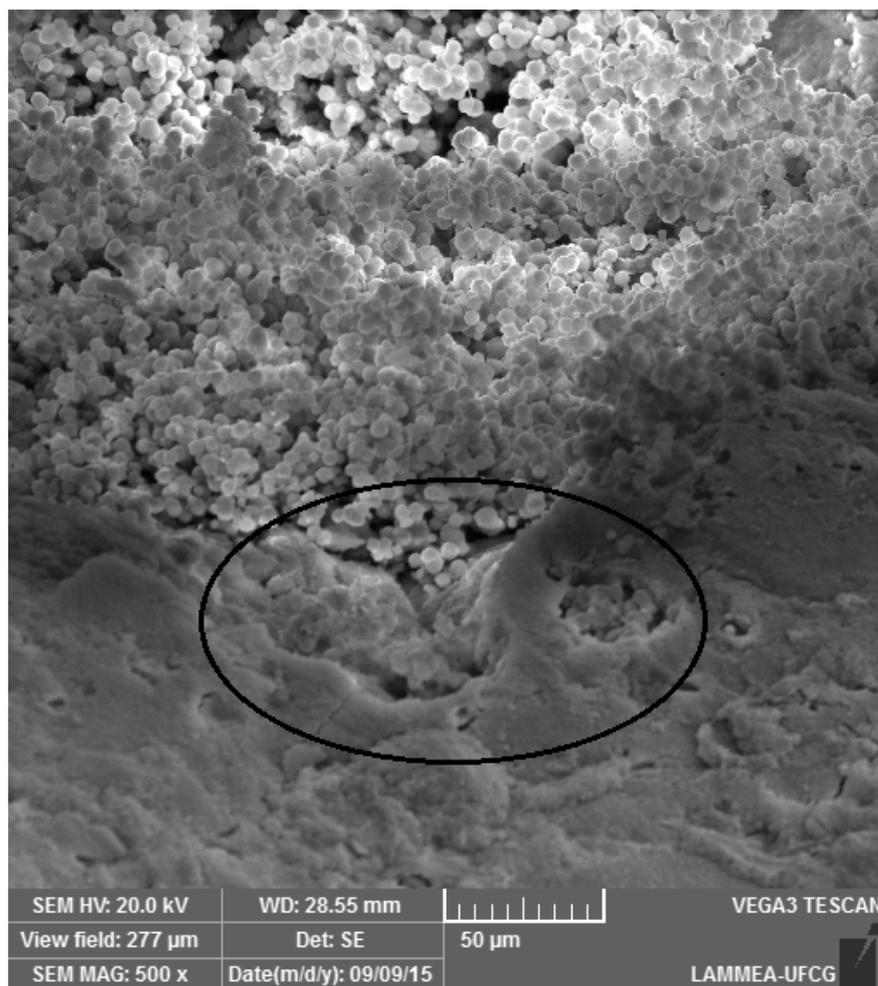
Figura 30: Imagem da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) produzida pelo método pore-plugging após 3ª síntese consecutiva.



A partir da micrografia apresentada na Figura 30, pode-se identificar a formação de três regiões distintas (1, 2 e 3). Na região (1) observa-se um filme zeolítico homogêneo e uniforme composto por cristais da zeólita ZSM-5 pela acumulação sucessiva de cristais formando uma camada compacta. Na região (2) é observada a inserção de cristais zeolíticos nos poros da membrana (γ -alumina). Já na região (3) observa-se a morfologia da camada da membrana cerâmica (γ -alumina).

Na Figura 31 é apresentada a imagem da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) com aproximação de 500x.

Figura 31 : Imagem da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) produzida pelo método pore-plugging.



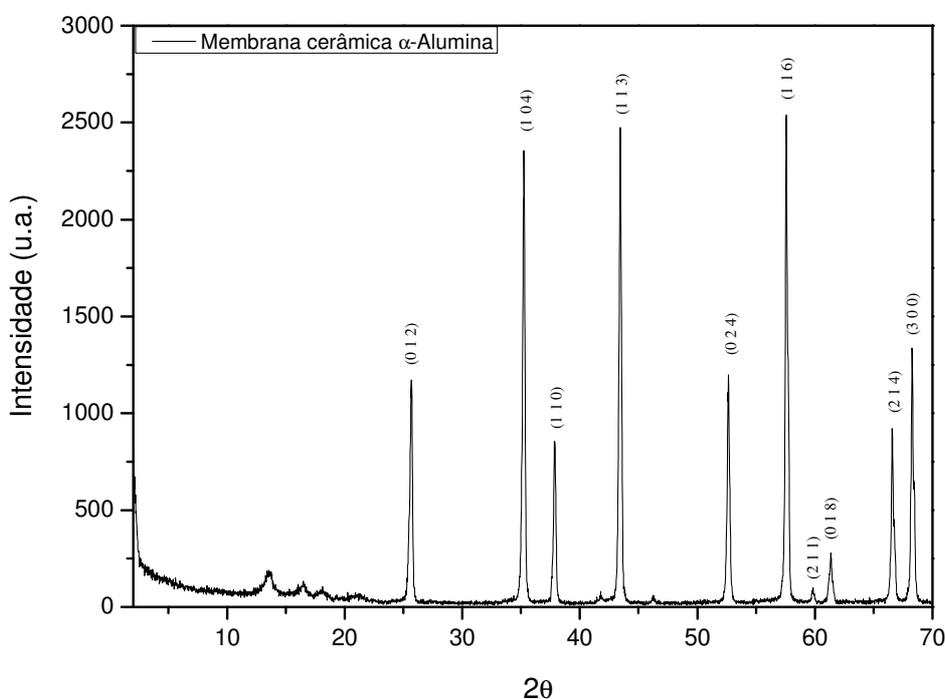
A partir dessa imagem, verifica-se a inserção de cristais da zeólita ZSM-5 nos poros membrana cerâmica (γ -alumina). Isto permite uma avaliação positiva para o método pore-plugging, que tem como proposta principal, o efetivo preenchimento dos poros da membrana pela zeólita.

4.4 MEMBRANA CERÂMICA (α -ALUMINA)

4.4.1 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 32 é apresentado o difratograma de raios X da membrana cerâmica α -alumina. No Anexo C encontra-se o difratograma padrão da α -alumina para fins de comparação, obtido do banco de dados da Shimadzu, considerado puro e cristalino.

Figura 32: Difração de raios X da membrana cerâmica (α -alumina).



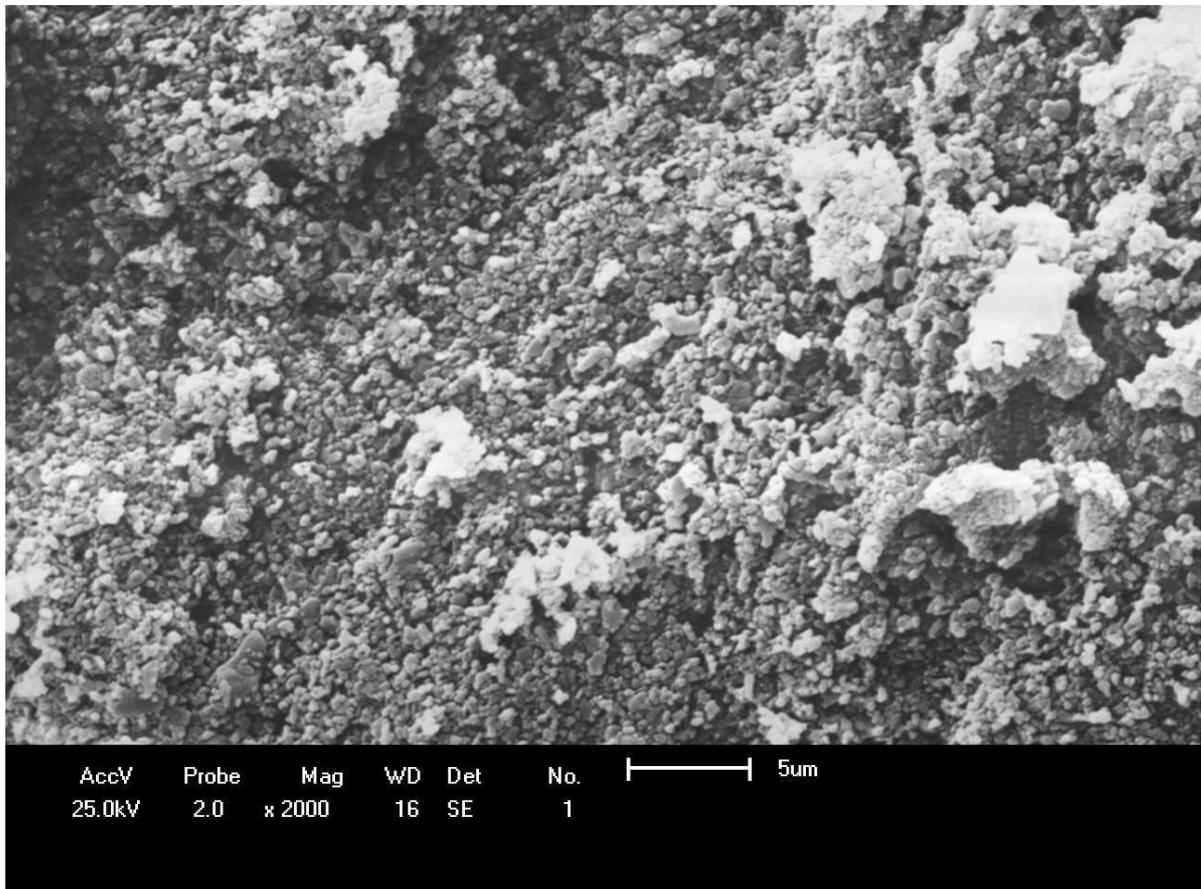
Por meio do difratograma de raios X (Figura 32) podemos observar a presença da fase cristalina estável α -alumina (ficha padrão JCPDF 10 – 0173) para a membrana cerâmica. Comparando-se o difratograma apresentado na Figura 32 com o referencial para a α -alumina que se encontra em Anexo, pode-se observar que na Figura 32 houve a formação dos picos característicos do óxido de alumínio na fase alfa, na região correspondente a $2\theta = 25 - 45^\circ$ e que os picos são coincidentes, mostrando que a amostra possui a estrutura cristalina da α -alumina.

De acordo com o DRX podemos classificar a membrana cerâmica (α -alumina) como materiais cristalinos e puros. Segundo Martín-Ruiz et al., (2009) quando a alumina é sinterizada numa faixa de temperatura entre 1100 e 1300 °C, a fase alfa é a única presente. Além disso, a alfa alumina (α -Al₂O₃) é considerada a fase mais estável dentre as fases da alumina.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 33 está apresentada a imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da membrana cerâmica (α -alumina).

Figura 33: Imagem da membrana cerâmica (α -alumina).



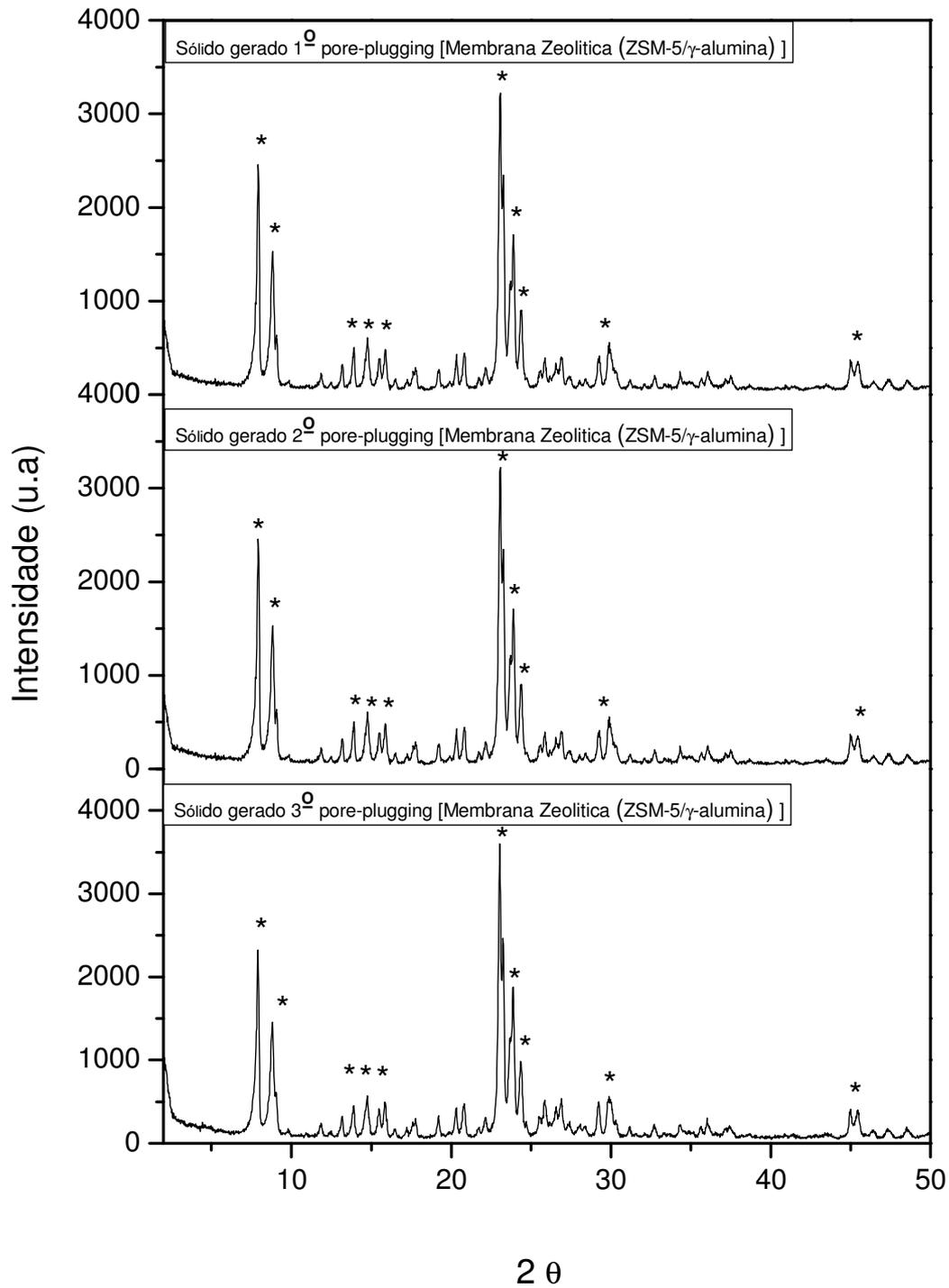
A partir da imagem apresentada, é possível observar que a membrana cerâmica apresenta grãos distribuídos de forma heterogênea, mas sem fissuras sobre as camadas onde há a presença de poros intergranulares.

4.5 MEMBRANA ZEOLÍTICA (ZSM-5/ α -ALUMINA) OBTIDA PELO MÉTODO PORE-PLUGGING

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

Os sólidos gerados nas três sínteses pore-plugging da membrana (ZSM-5/ α -alumina), foram caracterizados por DRX, e na Figura 34 estão apresentados os difratogramas.

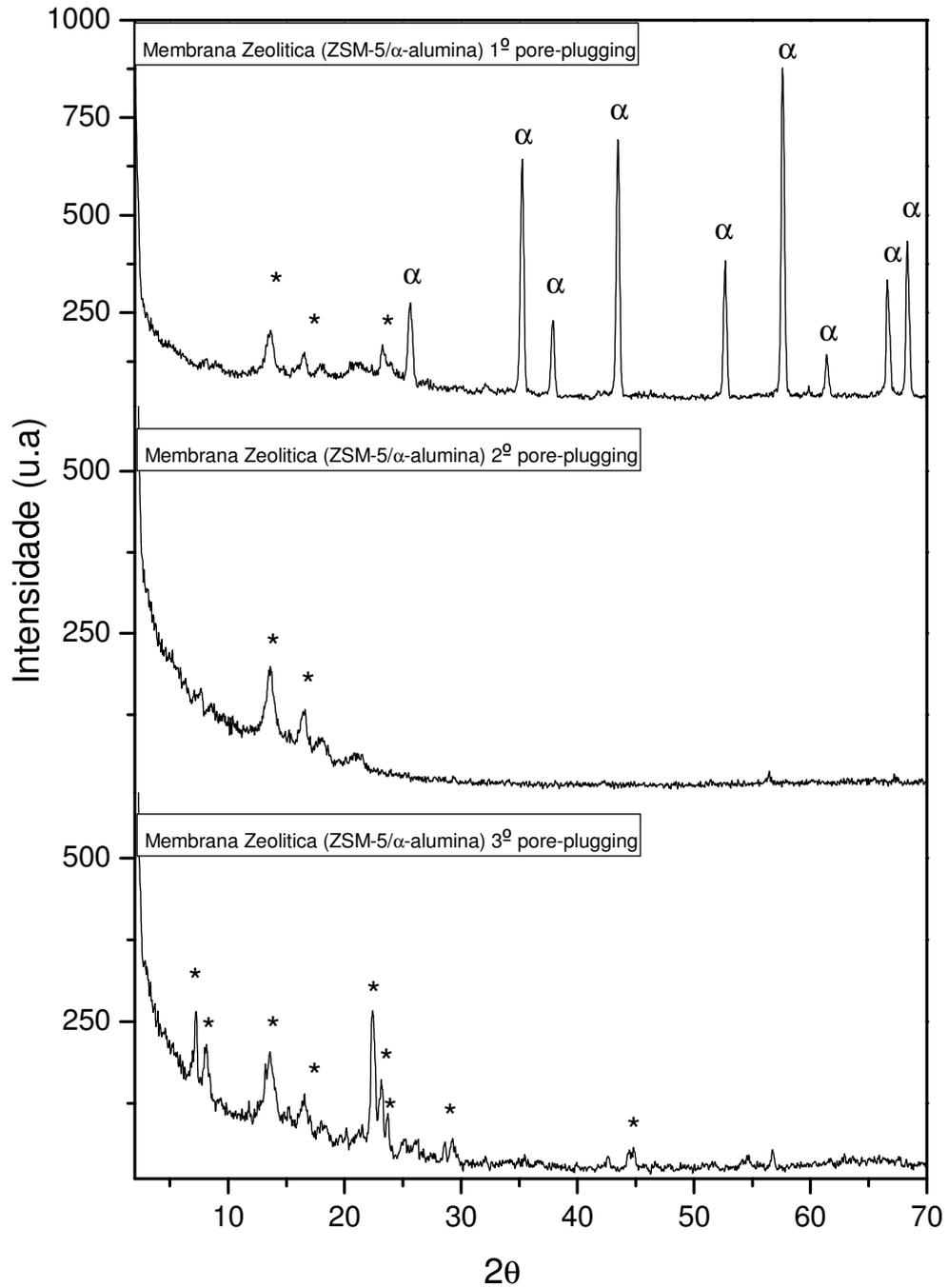
Figura 34 : Difratomogramas dos sólidos gerados após cada síntese da membrana (ZSM-5/ α -alumina).



A partir da análise da Figura 34, observa-se a incidência de picos referentes à zeólita ZSM-5 em ($2\theta = 7-9^\circ$, $2\theta = 13-17^\circ$, $2\theta = 23-25^\circ$ e $2\theta = 29-30^\circ$ e $2\theta = 43-45^\circ$), nas três sínteses. A formação dos picos da zeólita reafirma a discussão ocorrida no subitem 4.3.1 na Figura 28 em que é verificado que o processo de síntese empregado (pore-plugging) seria favorável à formação da zeólita ZSM-5.

A seguir, na Figura 35, são apresentados os difratogramas de raios X das membranas zeolíticas (ZSM-5/ α -alumina, sem calcinação) após 1^a, 2^a e 3^a sínteses obtidas pelo método pore-plugging.

Figura 35 : Difratogramas das membranas zeolíticas (ZSM-5/ α -alumina), obtidas pelo método pore-plugging.



Os resultados de DRX (Figura 35) das membranas zeolíticas (ZSM-5/ α -alumina), permitem que as seguintes observações sejam identificadas:

i) Após a primeira síntese sob condições hidrotérmicas com interrupção (método pore-plugging), foi possível verificar, que houve a formação de picos atribuídos à zeólita ZSM-5 identificados por (*) e verifica-se a presença predominante da fase cristalina α -alumina a partir de ($2\theta = 24^\circ$) identificados com o símbolo (α). Isso indica que não houve a formação suficiente da camada zeolítica sobre a membrana cerâmica.

ii) Na 2ª Síntese consecutiva ainda é possível observar a formação de poucos picos atribuídos ao material zeolítico (zeólita ZSM-5).

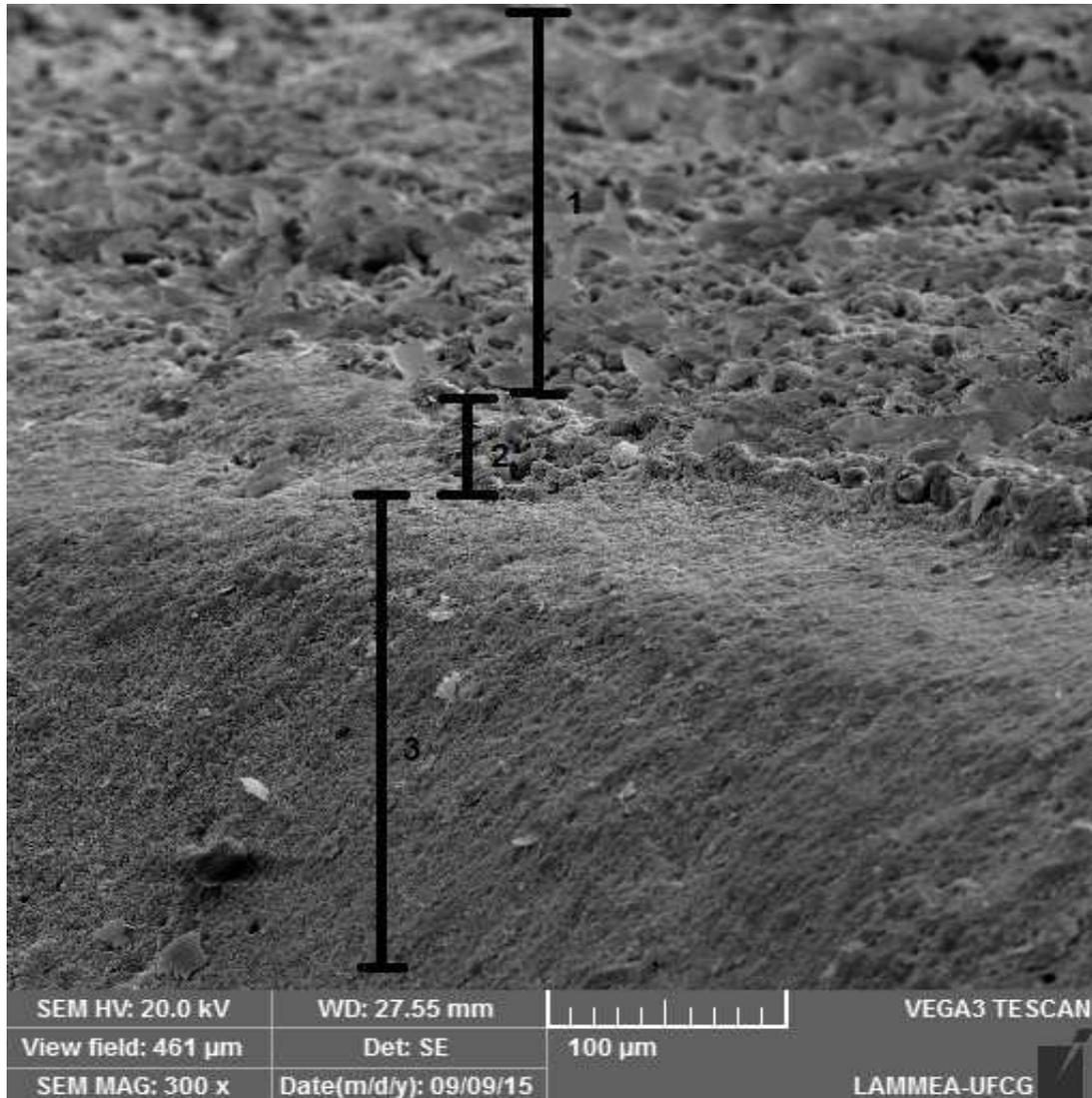
iii) Após a 3ª Síntese sucessiva, a fase cristalina da zeólita ZSM-5 foi observada com um significativo aumento de intensidade em ($2\theta = 7-9^\circ$, $2\theta = 13-17^\circ$, $2\theta = 23-25^\circ$ e $2\theta = 29-30^\circ$ e $2\theta = 43-45^\circ$), identificados por (*), indicando a formação da camada de zeólita após as repetições da síntese (Li et al., 1998).

A formação dos picos específicos da zeólita ZSM-5 juntamente com os picos da α -alumina confirmou a formação da estrutura da membrana zeolítica (ZSM-5/ α -alumina), o que demonstra a eficiência do método pore-plugging.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da membrana zeolítica (ZSM-5/ α -alumina), obtida utilizando o método pore-plugging após a 3ª síntese, é apresentada na Figura 36.

Figura 36 : Micrografia da secção transversal da membrana zeolítica (ZSM-5/ α -alumina) obtida a partir do método pore-plugging.



A micrografia da secção transversal (fraturada) da membrana zeolítica está apresentada na Figura 36. Pode-se observar a formação de três regiões distintas (1,2 e 3). Na região (1), verifica-se a formação de um filme zeolítico constituído de cristais de ZSM-5, esta camada tem uma espessura de aproximadamente 173 μm . Na zona (2), observa-se a imagem da interface entre a zeólita ZSM-5 e o suporte cerâmico (α -alumina), nesta região nota-se a inserção de cristais zeolíticos entre os poros das partículas de α -alumina, devido ao método de síntese utilizado o pore-plugging. Esta região tem em média 43 μm de espessura. Já na zona (3) observa-se a morfologia do suporte cerâmico (α -alumina).

Este resultado mostra indicativos da eficiência do método pore-plugging para obtenção da membrana zeolítica, com poros da membrana cerâmica preenchidos por cristais da zeólita.

5 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais permitem diversas conclusões a cerca do desenvolvimento dos materiais: zeólita ZSM-5, membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina) e membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina).

A partir da difração de raios X, foi possível verificar que o método de síntese empregado, foi efetivo na obtenção da zeólita ZSM-5. O difratograma apresentou picos característicos de uma zeólita ZSM-5 quando comparada ao padrão.

Os resultados obtidos por DRX das membranas cerâmicas (γ -alumina e α -alumina), evidenciaram materiais cristalinos e isentos de impurezas, apresentando somente picos característicos da fase gama e a formação de picos característicos do óxido de alumínio.

O padrão de DRX mostrou que após a 3ª síntese sucessiva da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina), obtida por meio do método pore-plugging, percebe-se apenas picos da zeólita ZSM-5, confirmando que sobre a membrana cerâmica (γ -alumina) houve a formação satisfatória e predominante da camada zeolítica. Isto demonstra a efetividade do método pore plugging. A análise por MEV realizado na membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina), permite a observação de dois pontos importantes para a avaliação positiva do método pore-plugging: uma superfície sem fissuras e recoberta por cristais da zeólita ZSM-5.

A combinação das técnicas de DRX e MEV, é possível afirmar que a membrana zeolítica (ZSM-5/ α -alumina), obtida por meio do método pore-plugging apresentou o mesmo comportamento da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina)

Não foram observadas distinções na síntese por pore-plugging, em relação ao tipo de membrana cerâmica utilizada neste trabalho (γ -alumina e α -alumina).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os conhecimentos obtidos através do desenvolvimento deste trabalho, podem ser aprofundados em trabalhos futuros. Seguem algumas propostas de aprimoramento:

- Otimizar a síntese das membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina e ZSM-5/ α -alumina) pela rota pore-plugging;
- Analisar a reprodutibilidade das membranas em maior escala;
- Estudar a estabilidade térmica e mecânica das membranas quando expostas a pressão e temperaturas mais elevadas.
- Avaliar a seletividade das membranas através de testes catalíticos;
- Aperfeiçoar a espessura da camada ativa da membrana zeolítica;
- Avaliar a qualidade das membranas zeolíticas em relação a testes de separação de gases (CO_2/N_2).

7 REFERÊNCIAS

AGUADO, S.; GASCÓN, J.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Continuous synthesis of NaA zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, p. 170 - 176, 2009.

ABEDINI, S.; PARVIN, N.; ASHTARI, P. Preparation, characterization and microstructural optimization of a thin γ -alumina membrane on a porous stainless steel substrate, **Materials Science and Engineering A**. v.533, p.1– 8, 2012.

ALGIERI, C.; BERNARDO, P.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. A novel seeding procedure for preparing tubular NaY zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 129 – 136, 2009.

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

BALL, P.; Made to Measure: new materials for the 21st century, Princeton University Press, 472p. 1997.

BARBOSA, A. S. Dissertação de Mestrado em engenharia química. Síntese e Caracterização dos Sólidos: Zeólita MCM-22 e Membrana Zeolítica (MCM-22/ α -alumina). Universidade Federal de Campina Grande 2009.

BEKKUM, H. V.; GEUS, E.R.; KOUWENHOVEN, H.W. Studies in Surface Science and Catalysis. **Advanced Zeolite Science and Applications**, v. 85, p. 509–542, 1994.

BIRON, D. S.; NUNES, I.S.; POLETTO, P.; SANTOS, V.; BERGMANN, V.; ZENI, M. Characterization of ZrO₂/ α -alumina Membranes Prepared by Sol-gel Process, **Procedia Engineering**, v. 44, p. 1150–1153, 2012.

BLONSKI, S.; GAROFALINI, S. H. Molecular-Dynamics Simulations of Alpha-Alumina and Gamma-Alumina Surfaces. **Surface Science**, v. 295, p. 263-274, 1993.

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

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. Fundamentals of Inorganic Membranes Science and Technology, 1st Ed., **Elsevier, Amsterdam**, 1996.

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

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.

COT, L., Inorganic Membranes: Preparation, Characterization, and Specific Applications. **Industrial Ceramics** v.8, p. 143—148, 1988.

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.

DROBEK, M.; MOTUZASA, J.; LOONB, M. V.; DIRRIX, R. W. J.; TERPSTRA, R. A.; JULBEA, A. Coupling microwave-assisted and classical heating methods for scaling-up MFI zeolite membrane synthesis. **Journal of Membrane Science**, v. 401, p. 144–151, 2012.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia

Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, p. 3-15, 2003.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v.46, p. 210-213, 2000.

FONG, Y. Y.; ABDULLAH, A. Z.; AHMAD, A. L.; BHATIA, S. Development of functionalized zeolite membrane and its potential role as reactor combined separator for *para*-xylene production from xylene isomers. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 172–193, 2008.

GIANNETO, G. P.; Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales; Caracas: Ed. Innovación Tecnológica. 170p. 1990.

GIROIR-FENDLER, A.; PEUREUX, J.; MOZZANEGA, H.; DALMON, J.-A. Characterisation of a zeolite membrane for catalytic membrane reactor application. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 101, p. 127-136, 1996.

GOBINA, E. Zeolitic Systems for Gas Separations and Integrated Membrane. **Membrane Technology**, v. 9, p. 7-12, 1998.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Editora e-papers, 180p. 2006.

HUANG, A.; WANG, N.; CARO, J. Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized alumina supports. **Journal of Membrane Science**, v. 389, p. 272– 279, 2012.

HUANG, A.; LIU, Q.; WANG, N.; TONG, X.; HUANG, B.; WANG, M.; CARO, J. Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-

chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 57–64, 2013.

IZA - International Zeolite Association. Disponível em: <http://www.iza-online.org>
Acessado em 21 de julho de 2014.

JULBE, A. Zeolite membranes a short overview. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 157, p. 135 – 160, 2005.

LABORT, A., JULBE, A., RANDON, J., GUIZARD, C., COT, L., **First International Conference Inorganic Membrane**, Montpellier, France, 381, 1989.

LAU, L. Y.; BR PI 8506248, 1987.

LEVIN, I., BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v.8, p.1995–2012, 1998.

LI, Y-G.; YONG, S.; WEIZHONG, J.; CHANGGENG, P. A novel route of synthesis of ZSM-5 zeolite membranes. **Materials Letters**, v. 37, p. 221–226, 1998.

LI, Y-G.; PERA-TITUS, M.; XIONG, G.; YANGB, W.; LANDRIVONA, E.; MIACHON, S.; DALMON, J.-A. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 973–981, 2008.

LIN, Y.S.; KUMAKIRI, I.; NAIR, B.N.; ALSYOURI, H. Microporous inorganic membranes. **Separation and Purification Methods**, v. 32, p. 229-379, 2002.

LUNA F. J.; SCHUCHARDT U. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**. v. 24, p. 885-892, 2001.

MACKENZIE, K. J. D., TEMUJIN, J., SMITH, M. E., ANGERER, P., KAMESHIMA, Y. **Effects of mechanochemical activation on the thermal reactions of bohemite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃**. *Thermochimica Acta*, v. 359, p. 87-94, 2000.

MARTÍN-RUIZ, M. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CORDERO, T.; BALEK, V.; SUBRT, J.; MURFA, N.; PASCUAL-COSP, J. High surface area α -alumina preparation by using urban waste. **Ceramics International**, v. 35, p. 2111–2117, 2009.

MASCARENHAS A. J. S.; OLIVEIRA E. C.; PASTORE H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova na Escola: Cadernos Temáticos**, v. 2, p. 25-34, 2001.

MIACHON, S.; CIAVARELLA, P.; DYKA, L. V.; KUMAKIRI I.; FIATY, K.; SCHUURMAN, Y.; DALMON, J.-A. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Specific transport and separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 298, p. 71–79, 2007.

MIACHON, S.; LANDRIVON, E.; AOUINE, M.; SUN, Y.; KUMAKIRI, I.; LI, Y.; LI, O. Y.; PACHTOVÁ PROKOPOVÁ, O.; GUILHAUME, N.; GIROIR-FENDLER, A.; MOZZANEGA, H.; DALMON, J.-A.. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Preparation and morphological characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 228–238, 2006.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da Zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, p. 45-48, 2007.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. **Technology, Kluwer Academic Publishers**, p. 363, 1991.

NOBREGA, R., HABERT, A.C., BORGES, C.P., Processos de Separação com Membranas – Escola Piloto em Engenharia Química. COPPE/UFRJ. p.132, 2003.

NUNES, S. P. Organic-inorganic membranes. In: R. Mallada and M. Menendez, editors, "Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications", **Membrane Science and Technology**, 13, p. 121-134, 2008.

PARK, J. Y.; OH, S. G.; PAIK, U.; MOON, S. K. Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent. **Materials Letters**, v.56, p. 429-434, 2002.

PERA-TITUS, Y. LI. M.; XIONG, G.; YANG, W.; LANDRIVONA, E.; MIACHON, S.; DALMON, J.-A. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 973–981, 2008.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, p. 281-305, 1997.

PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. **Catalysis Today**, v. 41, p. 251-259, 1998.

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.

PIEROTTI, K. D.; JULIEN, D. J. ST. Zeolite membrane and a process for the production thereof. U.S. Patent 6.440.885 B1, 2002.

RAMYA, G.; SUDHAKAR, R.; AMALA INFANT JOICE, J.; RAMAKRISHNAN, R.; SIVAKUMAR, T. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AIMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 170-178, 2012.

REED, J. S. Introduction to the principles of ceramic processing. **New York: John Wiley & Sons**, p. 486 1988.

RICHARDSON, D. Modern ceramic engineering. **New York, Marcel Dekker Inc**, p. 851, 1992.

SHIRAZI, S.; LIN, C.; CHEN, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review. **Desalination**, v. 250, p. 236 - 248, 2010.

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, p.61–66, 1998.

SOYDAŞ, B.; DEDE, Ö.; ÇULFAZ, A.; KALIPÇILAR, H. Separation of gas and organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, p. 96 - 103, 2010.

TANG, Z.; KIM, S.; GU, X.; DONG, J. Microwave synthesis of MFI-type zeolite membranes by seeded secondary growth without the use of organic structure directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 224–231, 2009.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**, International Zeolite Association, 4th ed., 2001.

TSIKOYIANNIS, J.G.; HAAG, W. Synthesis and characterization of a pure zeolitic membrane; **Zeolites**, v. 12, p. 126–130, 1992.

UZIO, D.; PEUREUX, J.; GIROIR-FENDLER, A.; DALMON, J.-A.; RAMSAY, J.D.F. Formation and pore structure of zeolite membranes, **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 87, p. 411-418, 1994.

WANG, J. Y.; LI, X.; LUI, H.; CUI, H.; HAN, F.; ZHANG, X.; BOUGHTON, R.I. Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method. **Materials Letters**, v.58, p. 2377-2380, 2004.

WINJNGAARDEN, R. J.; KRONBER G, A.; WESTERTERP, K. R. **Industrial catalysis: optimizing catalysts and process**. New York: Wiley-VCH, 1996.

YAN, Y.; DAVIS, M. E.; GAVALAS, G. R. Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by In-Situ Crystallization on Porous α -Al₂O₃. **Industrial and engineering chemistry**, v. 34, p. 1652-1661, 1995.

YANG, C., ZHANG, G., XU, N., SHI, J. Preparation and application in oil-water separation of ZrO₂/ α -Al₂O₃. **MFI membrane, Journal Membrane Science**. V. 142,p. 235- 243, 1998.

ZHOU, L., WANG, T., NGUYEN, Q. T., LI, J., LONG,Y., PING, Z. Cordierite supported ZSM-5 membrane: Preparation and pervaporation properties in the dehydration of water–alcohol mixture, **Separation and Purification Technology**. v. 44, p. 266-270, 2005.

APÊNDICE

Apêndice A: Planilha dos parâmetros cristalográficos da ZSM-5 sem calcinação.

Projeto feito por Janaina Rafaella Scheibler

PICOS CARACTERÍSTICOS DA ZEÓLITA ZSM-5

(hkl)	h	k	l	2θ	θ	2°senθ	d(Å)
2 0 0	2	0	0	8,1	4,05	0,141254	10,91536
0 2 0	0	2	0	9	4,5	0,156918	9,8257441
0 0 2	0	0	2	13,3	6,65	0,231608	6,6571024

λ = 1,541838 d = λ*1/2senθ

$d = 1,541838 \cdot \frac{1}{2 \text{ sen}\theta}$

CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE CÉLULA (a, b e c)

(hkl)	h	k	l	2°senθ	d(Å)	1/d ²	Parâmetros
2 0 0	2	0	0	0,141254	10,91536	0,008393	21,830721 a
0 2 0	0	2	0	0,156918	9,825744	0,010358	19,651488 b
0 0 2	0	0	2	0,231608	6,657102	0,022565	13,314205 c

$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

CÁLCULO DO VOLUME DE CÉLULA UNITÁRIA DA ZEÓLITA ZSM-5

V = a*b*c = 5711,875711

V (nm) = 5,711876 nm³

$V = a \cdot b \cdot c$

Apendice B: Planilha dos parâmetros cristalográficos da ZSM-5 após calcinação.

Projeto feito por Janaina Rafaella Scheibler

PICOS CARACTERÍSTICOS DA ZEÓLITA ZSM-5

(hkl)	h	k	l	2θ	θ	2°senθ	d(A)	λ	d=λ*1/2senθ
2 0 0	2	0	0	8,3	4,15	0,144736	10,652783	1,541838	
0 2 0	0	2	0	8,779	4,3895	0,153073	10,072592		
0 0 2	0	0	2	13,5	6,75	0,235075	6,5589252		

$d = 1,541838 \cdot \frac{1}{2 \text{sen}\theta}$

CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE CÉLULA (a, b e c)

(hkl)	h	k	l	2°senθ	d(A)	1/d ²	Parâmetros
2 0 0	2	0	0	0,144736	10,65278	0,008812	a
0 2 0	0	2	0	0,153073	10,07259	0,009856	b
0 0 2	0	0	2	0,235075	6,558925	0,023245	c

$\frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

CÁLCULO DO VOLUME DE CÉLULA UNITÁRIA DA ZEÓLITA ZSM-5

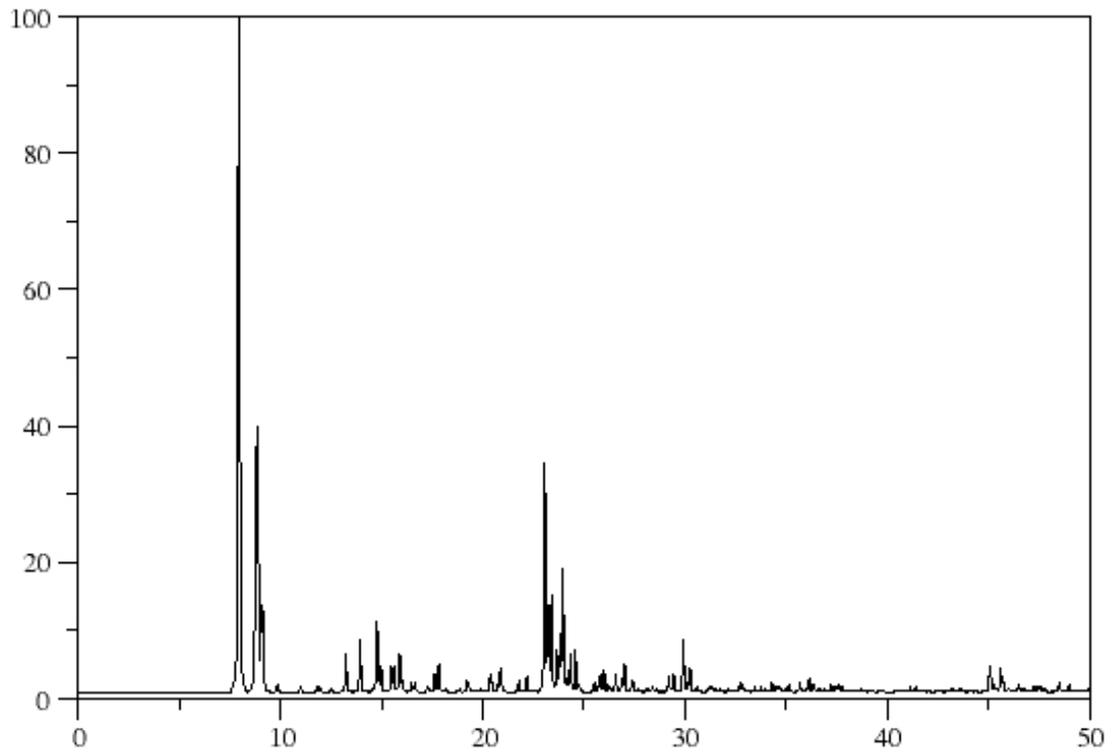
$V = a \cdot b \cdot c$

$V = a \cdot b \cdot c = 5630,241192$

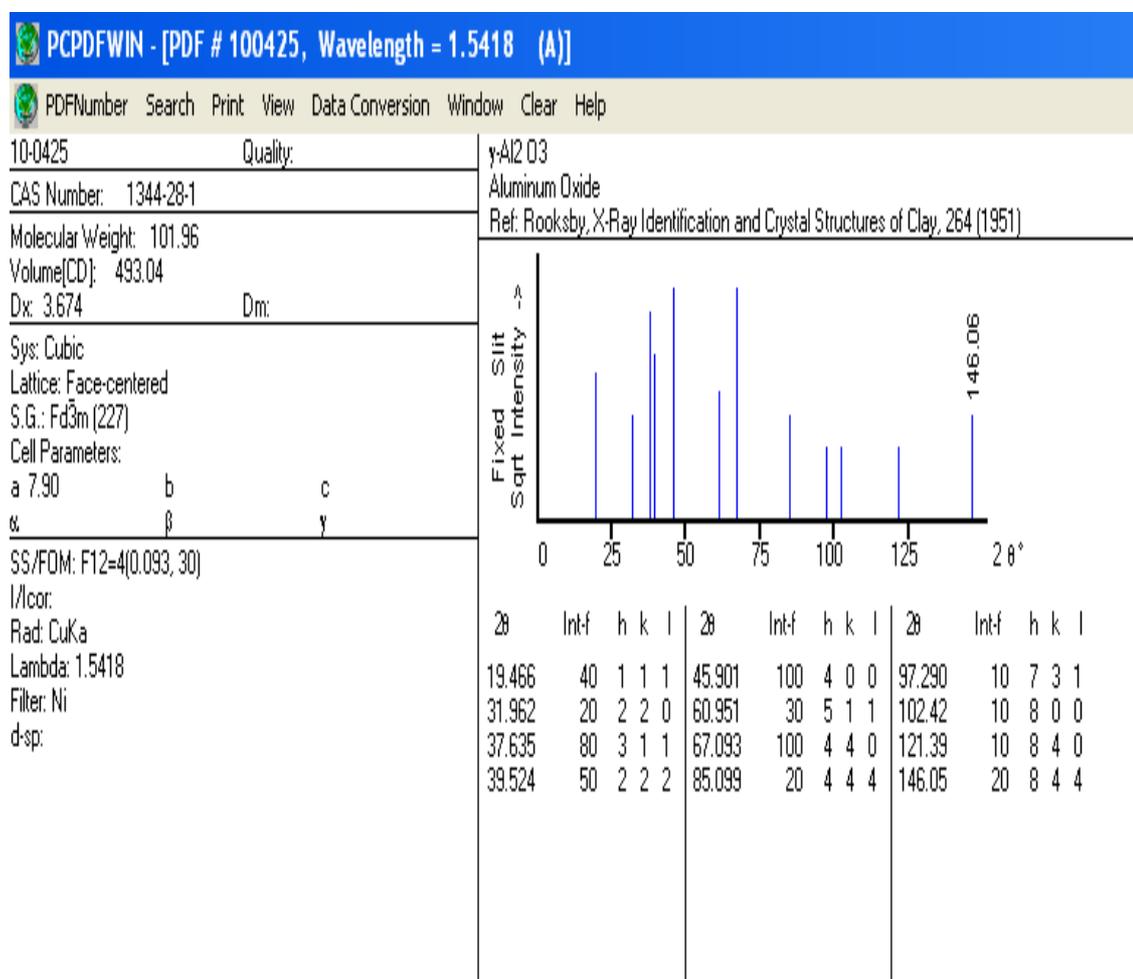
$V \text{ (nm)} = 5,630241 \text{ nm}^3$

ANEXOS

Anexo A: Difratoograma da Zeólita ZSM-5 padrão IZA.



Fonte: IZA (International Zeolite Association).

Anexo B: Carta referencial da γ -alumina.

Anexo C: Carta referencial da α -alumina.