



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA (CCT)  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE DE MEMBRANA ZEOLÍTICA (FILME ZEOLÍTICO Y/ $\alpha$ -ALUMINA)  
VISANDO SUA APLICAÇÃO NA CATÁLISE**

**Ana Paula Araújo**

**Campina Grande/PB - Brasil  
Fevereiro/2010**

**Ana Paula Araújo**

**SÍNTESE DE MEMBRANA ZEOLÍTICA (FILME ZEOLÍTICO Y/ $\alpha$ -ALUMINA)  
VISANDO SUA APLICAÇÃO NA CATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Área: Catálise**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues**

**Campina Grande/PB - Brasil  
Fevereiro - 2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663s

2010 Araújo, Ana Paula.

Síntese de membrana zeolítica (Filme Zeolítico Y/ $\alpha$ -Alumina) visando sua aplicação na catálise / Ana Paula Araújo. — Campina Grande, 2010.

80 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

1. Zeólita Y. 2.  $\alpha$ -alumina. 3. Membrana Zeolítica. 4. Método de Crescimento Secundário. I. Título.

CDU – 661.183.6(043)

Ana Paula Araújo



**SÍNTESE DE MEMBRANA ZEOLÍTICA (FILME ZEOLÍTICO  $\gamma/\alpha$ -ALUMINA)  
VISANDO SUA APLICAÇÃO NA CATÁLISE**

Dissertação aprovada, em 23 de Fevereiro de 2010

Banca examinadora:

Prof.ª. Dr.ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
(Orientadora) – UAEQ/CCT/UFCG

Prof.ª. Dr.ª. Marta Lígia Pereira da Silva  
(Examinadora Externa / UFERSA)

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
(Examinador Externo/UFPB)

*Primeiro a Deus a quem sou grata por tudo que sou,  
tudo que tenho e por tudo o que representa em minha vida.*

*A meu esposo Robério e minha filha Esther  
os quais amo tanto, por todo carinho, compreensão e amor.*

***Eu dedico este trabalho.***

## **AGRADECIMENTOS**

*À Deus, por me permitir chegar até aqui e por todas as bênçãos que me tem concedido.*

*À minha família, pelo apoio, carinho e atenção.*

*À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UFCEG/CCT/UAEQ), pela compreensão, apoio, confiança, críticas construtivas e ensinamentos.*

*Ao Coordenador do PRH-25, Prof. Dr. Francisco Antonio Morais de Souza (UFCEG/CCT/UAME), a Pesquisadora Visitante, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Luciana Viana Amorim, aos membros da comissão gestora e aos funcionários da ANP/PRH-25, pela condução dos trabalhos e o fortalecimento do programa.*

*À meu esposo Robério da Silva Almeida e minha filhinha Esther por todo amor, compreensão, e companheirismo.*

*Ao LABNOV (UFCEG/ CCT/ UAEQ), pelo espaço cedido para realização dos experimentos.*

*Ao DEMa (UFCEG/ CCT/ UAEMa), pela realização da análise de Difração de Raios-X.*

*Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.*

*Aos professores do PRH-25, que de alguma maneira contribuíram para a minha formação.*

*Aos colegas do LABNOV, Everton, Liliane, Mariaugusta, Rômulo, Valmir, Wellington, Alana, Simone, Marcelo, dentre outros, que compartilharam comigo algumas experiências.*

*Aos colegas bolsistas do PRH-25, por termos estado juntos nestes dois anos de trabalho, compartilhando as alegrias e as dificuldades.*

*Aos funcionários da Pós-Graduação em Engenharia Química, Maricé, Eranildo, entre outros pela presteza.*

*À ANP/PRH-25, FINEP, CT-PETRO, CT-BRASIL e MCT, pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro.*

*A Todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.*

*ARAÛJO, A. P. Síntese de membrana zeolítica (Filme Zeolítico Y/ $\alpha$ -alumina) visando sua aplicação na catálise. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.*

## **RESUMO**

Entre as membranas inorgânicas microporosas, as membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora devido às suas potenciais aplicações como reator de membrana catalítica, sensor químico, eletrodos, dispositivos óptico-eletrônicos, uso como isolante elétrico etc. Sob este aspecto, torna-se imprescindível o estudo das rotas de preparação desses materiais visando desenvolver produtos com qualidade e de baixo custo. Nesse trabalho foram desenvolvidas membranas zeolíticas (Filme zeolítico Y/ $\alpha$ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário com semente. A zeólita Y foi sintetizada por meio do método hidrotérmico e caracterizada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) foi preparado através da técnica de conformação de pós cerâmicos e posteriormente submetido à sinterização a temperatura de 1200°C/1h e caracterizado através de Porosimetria de Mercúrio, DRX e MEV. A preparação da membrana zeolítica Y foi realizada com base no método de síntese hidrotérmica com semente (método do crescimento secundário) e caracterizada por DRX e MEV. Os difratogramas de raios-X indicaram que os processos de síntese hidrotérmica e conformação conduziram a formação da zeólita Y e suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) respectivamente. A obtenção da membrana zeolítica, também pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X. A partir das imagens obtidas por MEV foi possível observar a formação de um filme zeolítico homogêneo sobre a superfície do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

**Palavras - chave:** Zeólita Y,  $\alpha$ -alumina, membrana zeolítica (Filme zeolítico Y/  $\alpha$ -alumina), Método de crescimento secundário.

## ABSTRACT

Among microporous inorganic membranes, zeolite membranes are a promising technology because of their potential applications as catalytic membrane reactor, chemical sensor, electrodes, optical-electronic devices, and electrical insulation, to name a few. Therefore, it is important to study the way they can be produced in order to develop high quality products at a low cost. In this work, zeolite membranes (Film zeolite Y /  $\alpha$ -alumina) were prepared using the method of seeded secondary growth. The zeolite Y was synthesized via a hydrothermal method and characterized by fluorescence spectroscopy X-ray energy dispersive (EDX), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The ceramic support ( $\alpha$ -alumina) was obtained using the technique of powder conformation and afterward subjected to sintering at 1200 °C/1h and characterized by mercury porosimetry, XRD, and SEM. The preparation of the zeolite Y membrane was done using the method of hydrothermal synthesis with seed (method of secondary growth), and characterized by XRD and SEM. The diffraction of X-rays indicated that the processes of hydrothermal synthesis and conformation led to the formation of zeolite Y and ceramic support ( $\alpha$ -alumina), respectively. Furthermore, the presence of zeolite membrane could also be confirmed by X-ray diffraction. From the images obtained by SEM was possible to observe the formation of a homogeneous zeolite film on the surface of the ceramic support ( $\alpha$ -alumina).

**Keywords:** Zeolite Y,  $\alpha$ -alumina, zeolite membrane (Film zeolite Y /  $\alpha$ -alumina), Method of secondary growth.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, b) volume excessivo da molécula impede a penetração nos poros .....	22
<b>FIGURA 2</b> - Unidades estruturais básicas das zeólitas.....	22
<b>FIGURA 3</b> - Unidades de construção secundárias.....	23
<b>FIGURA 4</b> - Representação esquemática da compensação por um cátion da carga negativa gerada pelo alumínio numa estrutura zeolítica.....	24
<b>FIGURA 5</b> - Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....	27
<b>FIGURA 6</b> - Estrutura da zeólita Y.....	29
<b>FIGURA 7</b> - Representação esquemática da cela unitária com seus quatro diferentes sítios ácidos de Brønsted na zeólita Y.....	30
<b>FIGURA 8</b> - Representação esquemática dos fluxos em uma membrana.....	31
<b>FIGURA 9</b> - Classificação das membranas quanto à morfologia.....	33
<b>FIGURA 10</b> – Fases cristalográficas da alumina.....	38
<b>FIGURA 11</b> – Classificação dos oxi-hidróxidos de alumínio.....	39
<b>FIGURA 12</b> - Configurações possíveis do grupo OH na superfície da alumina e respectivas cargas residuais ( $\sigma\text{OH}$ ).....	39
<b>FIGURA 13</b> - Desenvolvimento de artigos com membrana zeolítica.....	41
<b>FIGURA 14</b> – Estratégias de síntese para preparação de membranas zeolíticas.....	42

<b>FIGURA 15</b> – Comparação do mecanismo de formação da membrana zeolítica NaA sobre suporte poroso. a) sem e b) com a ajuda de sementes.....	43
<b>FIGURA 16</b> - Esterificação com membrana hidrofílica.....	46
<b>FIGURA 17</b> - Gel de síntese.....	49
<b>FIGURA 18</b> – À direita auto-clave de aço inoxidável e a esquerda cadinho de teflon.....	49
<b>FIGURA 19</b> – Estufa.....	49
<b>FIGURA 20</b> – Fluxograma com as etapas de síntese da zeólita NaY.....	50
<b>FIGURA 21</b> – Fluxograma com as etapas de síntese preparação do suporte.....	51
<b>FIGURA 22</b> – Suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) sinterizado a 1400°C.....	51
<b>FIGURA 23</b> – Fluxograma de preparação da membrana zeolítica Y.....	53
<b>FIGURA 24</b> – Difratoograma de raios X da zeólita sintetizada Y ( forma sódica).....	57
<b>FIGURA 25</b> – Difratoograma padrão da zeólita Y (padrão IZA - forma sódica).....	58
<b>FIGURA 26</b> – Micrografias da zeólita NaY nas magnitudes: (a) 1000 vezes (b) 10000 vezes e (c) 30000 vezes.....	60
<b>FIGURA 27</b> – Gráfico do diâmetro médio de poros do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte cerâmico.....	61
<b>FIGURA 28</b> – Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte.....	62
<b>FIGURA 29</b> – Difratoograma de Raios X do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).....	63

- FIGURA 30** – Difratoograma padrão da alumina.....64
- FIGURA 31** – Micrografias do suporte ( $\alpha$ -alumina) nas magnitudes: (a) 5000 vezes (b) 10000 vezes e (c) 20000 vezes.....65
- FIGURA 32** – Difratoograma de Raios X da membrana zeolítica (zeólita Y/ $\alpha$ -alumina).  
.....66
- FIGURA 33** – Micrografias da seção transversal da membrana zeolítica (Zeólita Y/ $\alpha$ -alumina) obtida por Síntese hidrotérmica com semente (método do crescimento secundário) – rubbing, nas magnitudes: (a) 1000 vezes e (b) 2500 vezes.....68
- FIGURA 34** – Micrografias da superfície da membrana zeolítica (Zeólita Y/ $\alpha$ -alumina) nas magnitudes: (a) 1000 vezes e (b) 4000 vezes.....70

**LISTA DE TABELAS**

<b>TABELA 1</b> – Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	23
<b>TABELA 2</b> – Composição química na forma de óxidos da zeólita Y sintetizada.....	56
<b>TABELA 3</b> – Índices de Miller referentes aos valores de $2\theta$ e as respectivas distancias entre os planos de reflexão da zeólita NaY sintetizada obtidos a partir do DRX.....	58
<b>TABELA 4</b> – Parâmetros cristalográficos da zeólita NaY obtidos a partir do DRX.....	59
<b>TABELA 5</b> – Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte cerâmico.....	62

**LISTA DE QUADROS**

<b>QUADRO 1</b> – Pesquisas desenvolvidas, referentes à preparação de membranas zeolíticas pelo grupo pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV).....	15
<b>QUADRO 2</b> - Grupos Estruturais das Zeólitas.....	24
<b>QUADRO 3</b> - Desenvolvimento histórico da teoria sobre os processos com membranas. .....	32

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1 Justificativa.....	18
1.2 Objetivos.....	19
1.2.1 Geral.....	19
1.2.2 Específicos.....	19
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
2.1 Peneiras Moleculares.....	20
2.2 Zeólitas.....	21
2.2.1 Definição.....	21
2.2.2 Estrutura.....	21
2.2.3 Funcionalidade química.....	24
2.2.4 Síntese.....	25
2.2.5 Propriedades das Zeólitas.....	26
2.2.6 Catálise com Zeólitas.....	28
2.3 Zeólita Y.....	28
2.4 Membranas.....	31
2.4.1 Definição.....	30
2.4.2 Morfologia de Membranas.....	32
2.4.3. Tipos de Membranas.....	34
2.4.4. Processos Comerciais de Separação com Membranas.....	34
2.5 Membranas Cerâmicas.....	35
2.5.1 Alumina.....	37
2.6 Membranas Zeolíticas.....	40
2.6.1 Definição.....	40
2.6.2 Preperação de Membranas Zeolíticas.....	41
<u>2.6.2.1 Síntese Hidrotérmica.....</u>	<u>43</u>
<u>2.6.2.2 Método de Crescimento Secundário.....</u>	<u>44</u>
2.6.3 Reatores de Membranas e Separação de gases com Membranas Zeolíticas.....	45
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>48</b>
3.1 Síntese da Zeólita Y.....	48

3.2	Preparação do Suporte ( $\alpha$ -Alumina).....	50
3.3	Preparação da Membrana Zeolítica Y.....	52
3.4	Caracterizações.....	53
3.4.1	<i>Análise Química Através do Espectômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....</i>	<i>53</i>
3.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>53</i>
3.4.3	<i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	<i>54</i>
3.4.4	<i>Porosimetria de Mercúrio.....</i>	<i>55</i>
4	RESULTADOS PARCIAIS E DICUSSÃO.....	56
4.1	Zeólita Y.....	56
4.1.1	Análise Química através do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	56
4.1.2	<i>Difração de Raios X.....</i>	<i>56</i>
4.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>56</i>
4.2	Suporte Cerâmico.....	61
4.2.1	<i>Porosimetria de Mercurio.....</i>	<i>61</i>
4.2.2	<i>Difração de Raios X.....</i>	<i>63</i>
4.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>64</i>
4.3	Membrana Zeolítica.....	66
4.3.1	Difração de Raios X.....	66
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>67</i>
5	CONCLUSÕES.....	71
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	74
	ANEXO.....	80

## 1. INTRODUÇÃO

Membranas inorgânicas podem ser definidas como materiais assimétricos e porosos formados por um suporte macroporoso onde são depositadas sucessivas capas finas (COT *et al.*, 2000). Essas membranas podem ser classificadas, de acordo com os materiais que as formam, em: cerâmicas, metálicas, de carbono, vítreas e zeolíticas (BENITO *et al.*, 2004).

Em todo o mundo são crescentes os esforços no sentido de preparar membranas zeolíticas, devido as suas estruturas bem definidas com poros de dimensões moleculares, sua alta resistência térmica, estabilidade química e mecânica (SANO, 1998). Deste modo filmes zeolíticos sintetizados sobre suportes porosos têm encontrado uma variedade de aplicações em separações de gases e de misturas líquidas (NIKOLAKIS, 2001), podendo ser substitutos atrativos na condução de reações na catálise heterogênea (CAOVILLA, 2005).

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividades como a indústria química, a quebra de azeótropos de misturas de solventes orgânicos (benzeno/hexano), recuperação de H<sub>2</sub> (síntese da amônia), fracionamento CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, fracionamento do ar (obtenção de gás inerte e de corrente rica em oxigênio) (HABERT *et al.*, 1997). Estes processos podem ser aplicados para reatores com membranas zeolíticas com vantagem adicional das propriedades catalíticas da zeólita como, por exemplo, a sua estrutura microporosa cristalina e regular com poros do tamanho das moléculas (0,4-0,7 nm), elevada estabilidade térmica e química, atividade catalítica, possibilidade de troca iônica, etc., (SIERRA *et al.*, 2002).

A maioria das membranas zeolíticas ainda estão em estudo de laboratório e muitos desafios ainda precisam ser vencidos tanto na síntese como na aplicação (HAIYANG *et al.*, 2004).

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas sobre membranas zeolíticas, visando sua aplicação na catálise. No Brasil, o 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) começou as primeiras pesquisas sobre este assunto, conforme mostrado no Quadro 1.

**Quadro 2** – Pesquisas desenvolvidas, referentes à preparação de membranas zeolíticas pelo grupo pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV).

<b>Título do Trabalho</b>	<b>Autor (es)</b>	<b>Ano</b>
Preparação e Caracterização de Membranas Zeolíticas ZSM-5	SANTOS, RODRIGUES, LIRA	2000
Preparação e Caracterização de Membranas Zeolíticas ZSM-5	SANTOS, RODRIGUES, LIRA	2001
Efeito da Calcinação na Preparação de Membranas Zeolíticas	SANTOS et al.,	2001
Síntese de Filmes de Zeólita ZSM-5 e Y Sobre Membranas Cerâmicas	SANTOS, RODRIGUES, LIRA	2003
Síntese e caracterização de membrana zeolítica (NaZSM-5/ $\alpha$ -alumina)	CRISPIM, A. C.	2009
Síntese e caracterização dos sólidos: zeólita MCM-22 e membrana zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -alumina)	BARBOSA, A. S.	2009

SANTOS (2000) sintetizou e caracterizou membranas zeolíticas segundo o método de síntese hidrotérmica direta. As membranas utilizadas foram Alumina anódica (comercial) e Alumina com uma camada de óxido de titânio (sintetizada em laboratório). Os materiais foram caracterizados através da Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. A difração de Raios X revelou que as membranas zeolíticas preparadas eram amorfas. Através da Microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar uma camada de zeólita sobre a membrana e Identificou-se a morfologia da zeólita, das membranas anódicas e das membranas impregnadas.

Já em SANTOS (2001) estudou-se o efeito da calcinação após a impregnação da zeólita ZSM- 5 sobre uma membrana de alumina anódica. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. A Difração de Raios X revelou que as membranas zeolíticas preparadas e calcinadas na mufla e no forno são cristalinas. A Microscopia Eletrônica de Varredura evidenciou que: foi possível identificar a morfologia das membranas impregnadas; a camada da zeólita ZSM-5 sobre a membrana alumina anódica calcinada na mufla e no forno é homogênea.

SANTOS (2003), quando estudou a síntese de filmes de zeólitas ZSM-5 e Y sobre membranas cerâmicas, utilizou como suporte a membrana de alumina anódica da whatman, com 0,02 micrômetros de poro e 25 milímetros de diâmetro. De acordo com os resultados obtidos por Difração de Raios X, foi possível identificar as fases

das zeólitas puras, da membrana pura e da membrana zeolítica. A partir da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que a morfologia dos cristais apresentaram uma camada irregular das zeólitas sobre as membranas.

CRISPIM (2009) preparou membranas zeolíticas (filme zeolítico ZSM-5/ $\alpha$ -alumina), utilizando o método de síntese hidrotérmica com semente (método de crescimento secundário). Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, onde confirmou-se a formação da membrana zeolítica ZSM-5.

BARBOSA (2009) desenvolveu materiais do tipo: zeólita MCM-22, suporte cerâmico e membranas zeolíticas (MCM-22/  $\alpha$ -alumina). A preparação das zeólitas MCM-22 foi realizada seguindo o método de síntese hidrotérmica, variando o tempo de cristalização de 8 a 10 dias. Foram realizadas caracterizações por DRX, EDX, MEV e DTA/TG. O suporte cerâmico foi preparado através da técnica de conformação e posteriormente submetido à sinterização a temperatura de 1400°C/1h e caracterizado por DRX, MEV e Porosimetria de Mercúrio. As membranas zeolíticas (MCM-22/  $\alpha$ -alumina) foram preparadas através de três métodos: síntese hidrotérmica, crescimento secundário (Rubbing) e mistura mecânica e caracterizada por DRX e MEV. A obtenção da zeólita MCM-22 pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X, e observou-se que o material se tornou mais cristalino com o aumento do tempo de cristalização. A partir das imagens obtidas por MEV, foi possível analisar que as zeólitas são constituídas por aglomerados de partículas de forma esférica. As curvas de DTA/TG mostraram que enquanto a MCM-22 cristaliza, a quantidade de material orgânico retida no sólido aumenta. Os resultados obtidos para o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) demonstraram que ele apresenta picos característicos do óxido de alumínio. Por meio das micrografias foi possível observar uma microestrutura heterogênea com forma compacta e sem fissuras sobre as camadas. De acordo com o diâmetro médio dos poros obtidos por Porosimetria de Mercúrio, os suportes podem ser classificados como de microfiltração. Através do método de síntese hidrotérmica observou-se que não ocorreu à formação de cristais da zeólita MCM-22 na membrana zeolítica, sendo observados apenas picos característicos da alumina no DRX. A micrografia confirmou o resultado apresentado no DRX, onde observa-se que não houve a formação da camada de zeólita MCM-22 na superfície do suporte cerâmico. De acordo com o DRX, para o método de crescimento secundário (Rubbing), observou-se que a zeólita MCM-22 sintetizada sobre o suporte cerâmico apresentou estrutura cristalina. A micrografia da

membrana zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), mostrou a formação de uma camada de zeólita sobre o suporte cerâmico, onde cristais com formato esféricos cresceram ao substrato. O difratograma, para mistura mecânica, mostrou picos característicos da zeólita MCM-22 e do suporte cerâmico, confirmando a formação da membrana zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -alumina). Através da microscopia eletrônica de varredura verificou-se na membrana zeolítica que cristais com formato esféricos encontram-se dispersos no suporte cerâmico  $\alpha$ -alumina.

Conforme visto anteriormente as membranas zeolíticas são importantes e tem sido bastante estudadas, porém o processo de cristalização de membranas zeolíticas é um processo cooperativo, onde as diferentes reações ocorrem em um ambiente heterogêneo complexo. Muitos estudos tentaram responder aos questionamentos relacionados a formação de membranas zeolíticas, mas ainda há muitas questões a serem respondidas sobre a maneira como este fenômeno ocorre.

Este trabalho de dissertação vem contribuir com os demais trabalhos do grupo pertencente ao LABNOV, no sentido de desenvolver um método de contato eficaz entre a zeólita Y e o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) bem como otimizar os parâmetros de síntese das membranas zeolíticas do tipo Y, visando propor uma síntese economicamente viável.

## 1.1 Justificativa

As membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora não somente em processos de separação ou em reatores de membranas, mas também em campos mais incipientes como os microreatores, sensores, eletrodos, dispositivos eletrônicos e órgãos artificiais. Esses processos apresentam a vantagem de utilizar as propriedades únicas das zeólitas. As membranas zeolíticas constituem uma alternativa em termos de separação de misturas de espécies que apresentam diferenças de tamanho ou de propriedades de adsorção. O uso de membranas zeolíticas (membrana cerâmica) apresenta grandes vantagens quando comparadas com os reatores convencionais, pois, a macroestrutura desses suportes evita problemas de pressão de vazão e difusionais enquanto que a fina camada catalítica assegura grande eficiência e seletividade. Diante do exposto justifica-se a importância da pesquisa sobre os parâmetros que influenciam na síntese desses materiais bem como os métodos de contato entre a zeólita e o suporte visando propor uma rota de síntese economicamente viável.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Geral

Desenvolver materiais do tipo: zeólita Y, suportes cerâmicos ( $\alpha$ -alumina) e membranas zeolíticas (Filme zeolítico Y/ $\alpha$ -alumina) visando sua aplicação em processos catalíticos.

### 1.2.2 Específicos

- Síntese da zeólita Y mediante o método de síntese hidrotérmica.
- Caracterização da zeólita Y através das técnicas: Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por energia disperssiva (EDX), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Preparação do suporte ( $\alpha$ -alumina) utilizando o método de conformação de pós cerâmicos;
- Caracterização dos suportes cerâmicos utilizando as técnicas: Difração de raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Porosimetria de Mercúrio.
- Estudo do método de contato entre a zeólita e o suporte;
- Síntese das membranas zeolíticas e descrição de suas características por meio de análises químicas e físicas: espectroscopia de raios X por energia disperssiva (EDX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção física de nitrogênio.
- Otimização dos parâmetros que influenciam na síntese (tempo, temperatura, agitação, uso de direcionador de estruturas) visando propor um método de síntese viável em escala industrial.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida e capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. O desenvolvimento de porosidade em minerais depende de uma série de fatores que controlam a solidificação do magma. Durante a cristalização do magma em regiões de média a grande profundidade, os compostos anidros cristalizam-se primeiramente. Isto faz com que os componentes voláteis, principalmente a água, se acumulem em zonas de cristalização subterrâneas (MASCARENHAS et al., 2001).

Os minerais porosos formam-se em condições de altas temperaturas e pressões. Entretanto, é preciso estabilizar os canais e cavidades desses minerais, pois, de outra forma, a pressão acabaria por destruir a rede porosa em formação. Essa estabilização também é efetuada pela água, que se incorpora aos sólidos e preenche os canais, na maioria das vezes na forma de soluções salinas ou alcalinas (BARRER, 1982). A incorporação de água em minerais pode somente estabilizar uma estrutura porosa ou controlar as dimensões dos poros formados. Neste último caso, o sólido resultante apresenta uma variação muito pequena de diâmetros de poros, isto é, os poros são de dimensões homogêneas. Esses materiais são conhecidos como zeólitas e apresentam poros com aberturas de até 20 Å, por isso, são chamados microporosos (MASCARENHAS et al., 2001).

A primeira zeólita, a estilbita, foi descoberta pelo Barão Axel Cronsted, um mineralogista sueco, em 1756. Ele nomeou esses minerais como zeólitas, das palavras gregas, *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), porque eles liberavam vapor d'água quando suavemente aquecidos. As zeólitas são formadas por alteração hidrotérmica da lava depositada, isto é, sob a ação da água em altas temperaturas. As alterações geológicas que originam as zeólitas são reações muito lentas, ocorrendo ao longo de milhares de anos, porque a cristalização desses materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em soluções salinas ou alcalinas, em altas temperaturas (MASCARENHAS et al., 2001).

## 2.2 Zeólitas

### 2.2.1 Definição

O termo *zeólitas* designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio (BRECK, 1974). Nas zeólitas mais comuns, na fórmula  $\text{TO}_4$ , T representa o Si ou o Al. A fórmula química por cela unitária é representada da seguinte forma (GIANNETTO, 1989):



Onde:

M = cátion de valência n

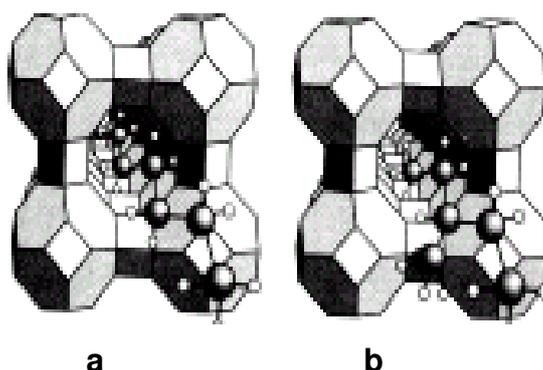
m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por cela unitária

### 2.2.2 Estrutura

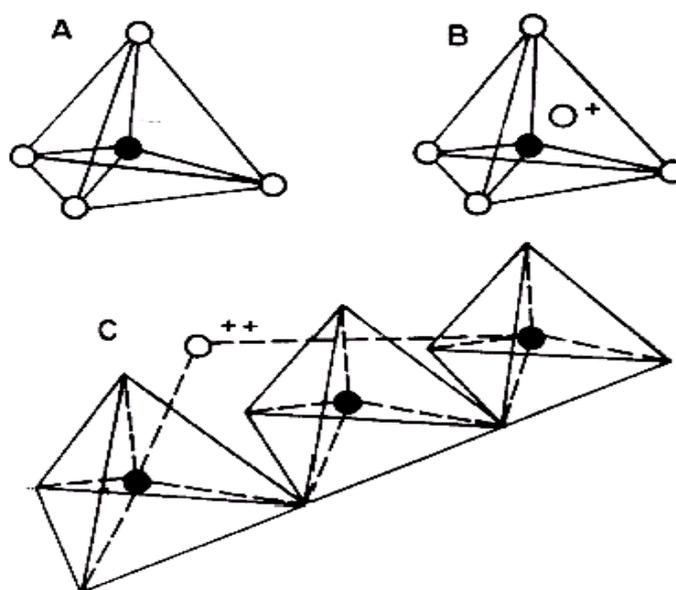
A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere as zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (LUZ, 1994). Como ilustrado na Figura 1.

As Figuras 2A e 2B ilustram a estrutura básica das zeólitas. Nos dois casos, tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga (Figuras 2B e 2C).



**Figura 1** - (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, b) volume excessivo da molécula impede a penetração nos poros

Fonte: (BALL, 1994).



**Figura 2** - Unidades estruturais básicas das zeólitas. A. Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro (CLIFTON, 1987).

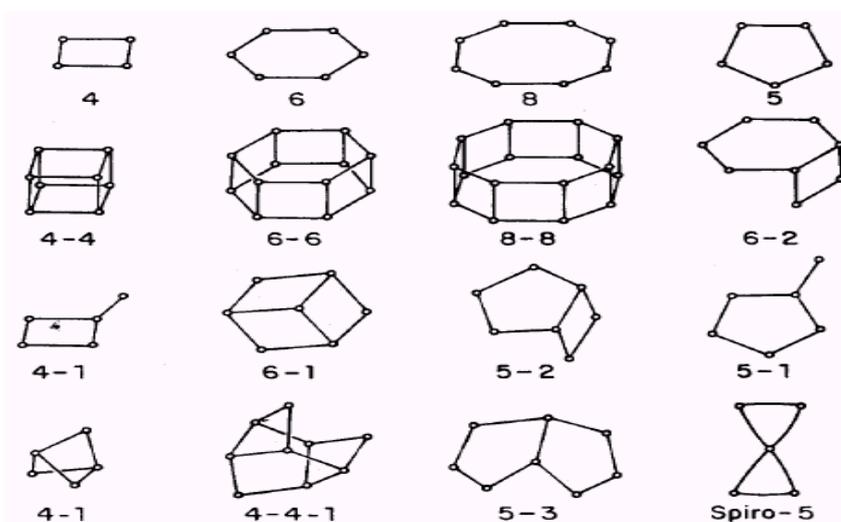
A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 1. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ), ou supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ).

Peneiras moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA, 2001).

**Tabela 1** - Características dos poros de algumas peneiras moleculares

Tamanho do microporo	Diâmetro de poro	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade *	Maior molécula adsorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTDA	3	n-exano
Médio	5,3x5,6	TS-1,ZSM-5,	MFI	3	Cicloexano
	3,9x6,3	AIPO-11	AEL	1	Cicloexano
	5,5x6,2	ZSM-12	MTW	1	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	Tributilamin
	~6x~7	Zeólita β	BEA	3	-
Super grande	7,9x8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	Triisopropilbenzeno
	13,2x4,0	Cloverita	CLO	3	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

A unidade primária de construção das zeólitas tem a configuração de um átomo central, normalmente de Si ou Al. As unidades de construção secundária (Secondary Building Unit-SBU) contêm até 16T - átomos, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), de acordo com a Figura 3 (MÉIER & OLSON, 1992).



**Figura 3** - Unidades de construção secundárias.

Baseado na topologia da estrutura, BRECK (1974) classificou as zeólitas em 7 grupos (CLIFTON, 1987) segundo o Quadro 2.

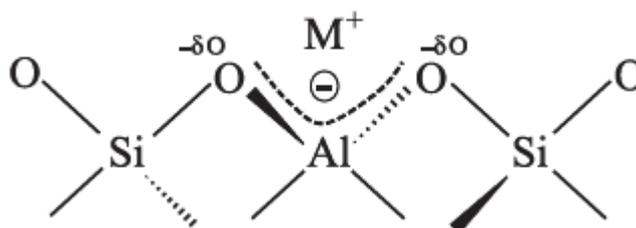
**Quadro 2** - Grupos estruturais das zeólitas

Grupo	Unidade de construção secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, philipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeolita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujazita, chabazita
5	Complexa 4 – T5O10	Natrolita, thomsonita
6	Complexa 5 – 1 T8O16	Mordenita, epistilbita
7	Complexa 4 - 4 – 1 T10O20	Heulandita, stilbita

Fonte: (CLIFTON, 1987).

### 2.2.3 Funcionalidade química

As zeólitas podem atuar como catalisadores ácidos, básicos e em processos de oxidação. A acidez das zeólitas procede da presença de carga negativa associada a cada átomo de alumínio incorporado à estrutura. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  induzem cargas negativas na estrutura, as quais são neutralizadas por cátions de compensação (Figura 4). Estes cátions, juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades desta estrutura (SÁNCHEZ, 2005).



**Figura 4** – Representação esquemática da compensação por um cátion da carga negativa gerada pelo alumínio numa estrutura zeolítica.

Se a carga negativa é compensada por um próton ligado ao oxigênio que está entre silício e alumínio a ligação O-H assim produzida é considerada como um centro ácido de Brønsted, por sua possibilidade de ceder o próton. A quantidade de centros de Brønsted produzidos se correlaciona com a quantidade de alumínio existente no interior da zeólita. A força associada aos distintos centros ácidos presentes depende de fatores diversos como a relação Si/Al, geometria, grau de troca iônica, efeitos de confinamento eletrostático no interior dos poros da zeólita, etc., (SÁNCHEZ, 2005).

#### **2.2.4 Síntese**

As primeiras sínteses de zeólitas em laboratório tentavam imitar as condições naturais, sendo realizadas em altas temperaturas e pressões, por longos períodos de tempo (meses). Em pouco tempo, essas condições drásticas foram substituídas por materiais de partida mais reativos, que produziam os materiais de interesse em pouco tempo, e em condições mais brandas. A síntese ocorre a partir de soluções aquosas saturadas de composição apropriada, em meio a temperaturas entre 25 e 300°C. Fazendo-se variar a composição das soluções e as condições operacionais é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou a mesma zeólita com diferentes composições químicas (GIANNETTO, 1989).

BARRER (1982) e MILTON (1968) foram responsáveis por introduzir o método de síntese que envolvia géis de aluminossilicatos alcalinos muito reativos e uma cristalização metaestável em condições de pressão e temperaturas moderadas. O cátion utilizado, sódio ou potássio, ou uma mistura dos dois, determina a estrutura porosa da zeólita sintetizada. Todas as zeólitas conhecidas são obtidas pela variação de dois parâmetros: o cátion e a relação Si/Al do gel de síntese. Quanto maior a temperatura de cristalização menor o volume poroso da zeólita. Existe um grande número de variáveis que podem influenciar a síntese de uma dada zeólita. As principais são (GIANNETTO, 1989):

- 1 – natureza dos reativos: água, pH, fontes de cátions de compensação, de Si e Al, aditivos.
- 2 – composição da mistura reacional.
- 3 – maturação.
- 4 – tempo de cristalização.

- 5 – pressão.
- 6 – agitação.
- 7 – tempo de reação.

### **2.2.5 Propriedades das Zeólitas**

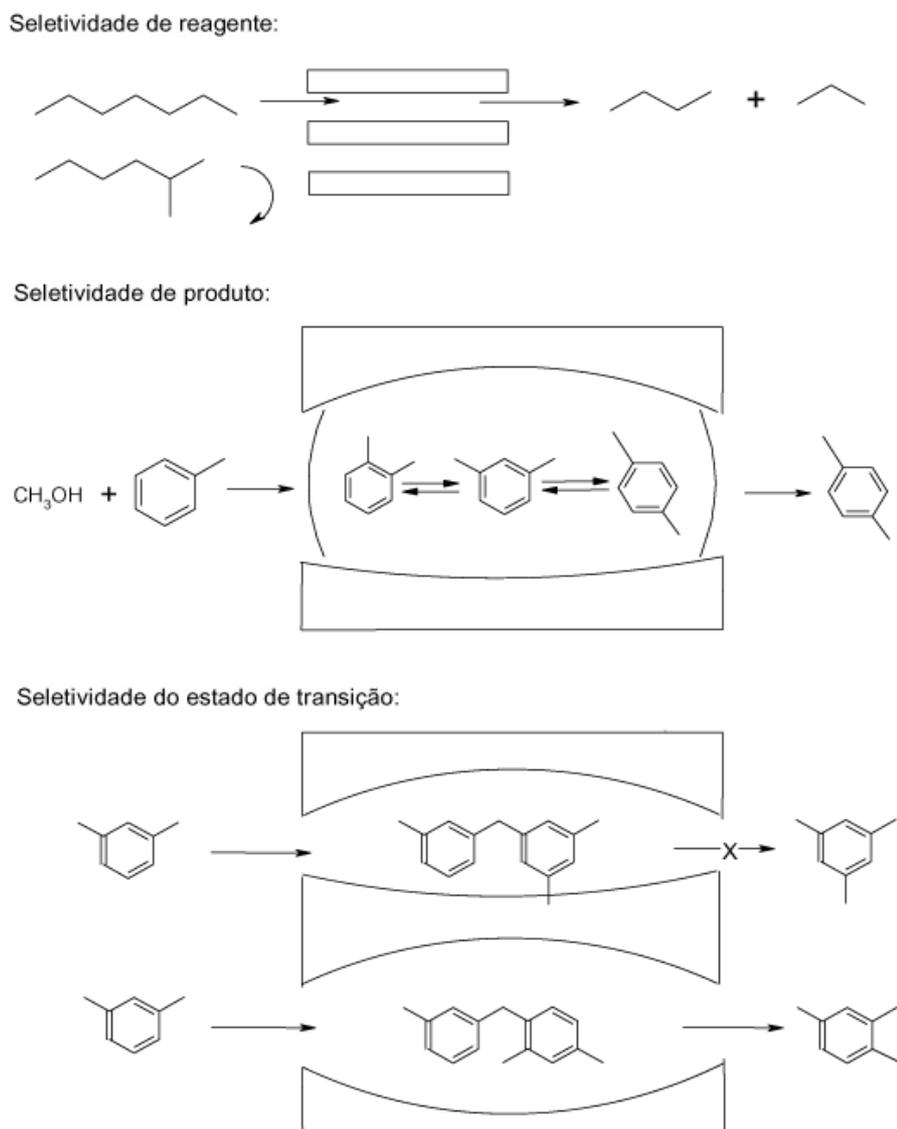
#### Seletividade Geométrica ou de Forma

A estrutura das zeólitas, uma combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$ , unidos entre si por átomos de oxigênio comuns, permite a formação de espaços, canais e cavidades no seu interior, os quais são acessíveis através de poros de formas e tamanhos diferentes (GIANNETTO, 1989).

A seletividade geométrica ou de forma das zeólitas é determinada pelas dimensões dos poros e das moléculas que desejam penetrar no espaço intracristalino. O tamanho dos poros de uma zeólita depende do número de átomos de oxigênio que os formam. Entretanto, esse tamanho pode ser alterado pela troca iônica ou pela deposição de espécies inorgânicas (de alumínio, boro, fósforo, silício, etc.) na entrada ou no seu interior.

Existem três tipos de seletividade geométrica como ilustrado na Figura 5 (GIANNETTO, 1989):

- Seletividade a reagentes – está ligada a dificuldade ou impossibilidade de certas moléculas de reativos alcançarem os sítios ativos das zeólitas;
- Seletividade em relação a produtos – está relacionada com a dificuldade que certas moléculas de produtos apresentam em sua difusão no exterior dos poros da zeólita. Esta propriedade leva preferencialmente à formação de moléculas menores. É aplicada em processos como a obtenção seletiva de p-xileno.
- Seletividade em relação aos estados de transição – está ligada à dificuldade de formação de certos estados de transição devido ao espaço limitado existente nas proximidades dos centros ativos. Geralmente se manifesta em reações bimoleculares.



**Figura 5** – Tipos de seletividade com peneiras moleculares

Fonte: LUNA, 2001

Além da seletividade geométrica as zeólitas ainda possuem uma série de propriedades (BARSÍ, 2005):

- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- Estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- Propriedades de troca catiônica;
- Canais uniformes nos cristais desidratados;
- Alta condutividade elétrica;

- Propriedades catalíticas.
- São metaestáveis, ou seja, são estáveis sempre que se mantenham, a temperatura e o pH adequados. Nessas condições, as zeólitas não são afetadas por grandes oscilações de temperatura, pressão, ou radiação ionizante.

### 2.2.6 Catálise com Zeólitas

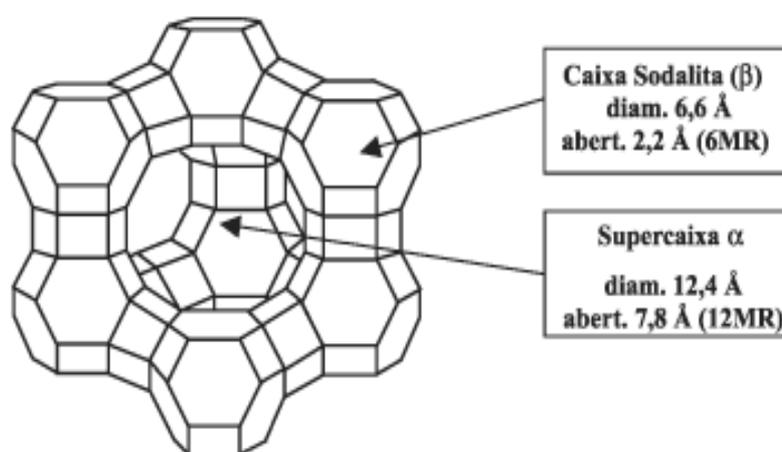
A utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos é uma tecnologia promissora, mas já existem processos comerciais e plantas piloto utilizando esses catalisadores por causa das vantagens de que mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A acidez da zeólita se encontra no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Um derramamento de uma carga de zeólitas numa rodovia traria conseqüências inócuas comparado a um acidente equivalente com ácido sulfúrico. Além disso, alguns tipos de zeólita possuem acidez 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado (LUNA, 2001).

Além de realizar a separação de vários componentes do petróleo por destilação, a indústria do petróleo tem como objetivo reformar o produto destilado de forma a produzir a variedade de produtos do petróleo: (a) hidrocarbonetos C1-C4; (b) gasolina; (c) nafta; (d) querosene; e (e) gasóleo leve. A indústria do petróleo depende basicamente de catalisadores contendo zeólitas. O uso pioneiro de zeólitas no craqueio de petróleo ainda continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais. Outros processos industriais catalisados por zeólitas são o hidrocraqueamento, isomerização de xileno, alquilação de benzeno, e a produção de gasolina a partir de metanol. Atualmente, mais de um terço de toda a gasolina consumida na Nova Zelândia é produzida dessa forma (LUNA, 2001).

### 2.3 Zeólita Y

A zeólita sintética do tipo Y tem em sua estrutura, a unidade fundamental sodalita, que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  (NASSAR *et al.*, 1998).

A zeólita Y (Figura 6) pertence ao sistema cúbico com simetria espacial  $Fd\bar{3}$ , ou seja, possui face centrada, com todos os átomos T idênticos (BAERLOCHER *et al.*, 2001). Hidratada e em forma sódica apresenta parâmetros de cela que variam entre 25,0 e 24,18 Å, dependendo da relação Si/Al da estrutura cristalina, que pode descrever-se através da união de dois tipos de poliedros; um é um cubo simples, formado pela união de anéis duplos de seis tetraedros C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>, e o outro é um octaedro truncado, melhor conhecido como cavidade β ou cavidade sodalita (BRECK, 1974).



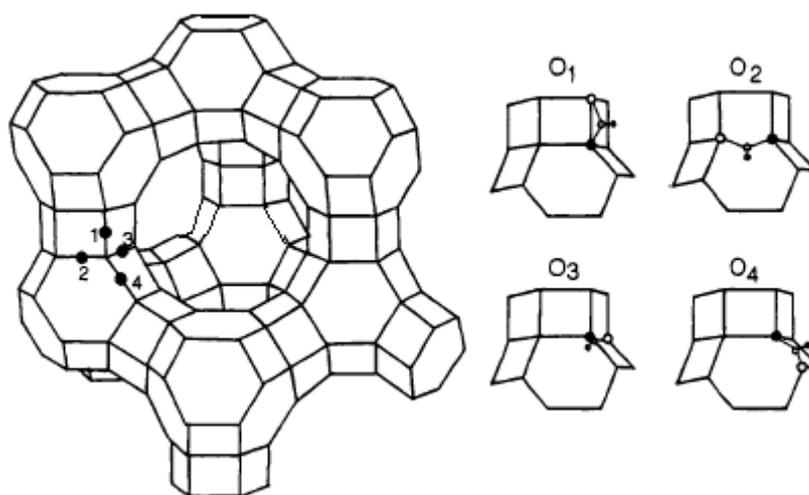
**Figura 6** - Estrutura da zeólita Y

Estes octaedros truncados são interligados através de prismas hexagonais dando origem a um poliedro o qual forma uma grande cavidade, a super cavidade α, mas agora com um diâmetro interno igual a 12,4 Å (encontrando-se também com 11,8 Å), formando entre as celas unitárias um sistema tridimensional de canais. A comunicação é feita através de aberturas ou poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio com diâmetro de 7,4 Å (BAERLOCHER *et al.*, 2001).

A zeólita Y é sintetizada principalmente na forma sódica (NaY) que devido ao fraco campo eletrostático proporcionado pelos íons sódio, torna-a inativa para algumas reações de craqueamento de petróleo. A ativação da zeólita Y se dá através da troca iônica dos íons sódio por íons polivalentes, principalmente íons lantanídeos trivalentes (Ln<sup>3+</sup>). Essa troca iônica é convencionalmente efetuada em solução, onde uma suspensão da zeólita Y é misturada a uma solução de lantanídeos. Os íons hidratados sofrem hidrólise, após o tratamento térmico da

zeólita, dando origem aos grupos OH ácidos ou sítios ácidos de Brønsted, que são os responsáveis pela atividade catalítica das zeólitas (KARGE *et al.*, 1991).

Na zeólita Y existem quatro átomos de oxigênio cristalograficamente não equivalentes, que podem dar origem a quatro diferentes sítios ácidos. Nos sítios O<sub>1</sub> e O<sub>4</sub> os prótons estão voltados para a supercavidade, enquanto que nos sítios O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> eles encontra-se no interior da cavidade β, ou sodalita como ilustrado pela Figura 7 (GONÇALVES, 2006).



**Figura 7** - Representação esquemática da cela unitária com seus quatro diferentes sítios ácidos de Brønsted na zeólita Y.

A zeólita Y apresenta a mesma estrutura cristalina que a zeólita X, a diferença está na relação Si/Al. Enquanto a zeólita X apresenta essa relação entre 1 e 1,5, na zeólita Y ela é superior a 1,5. A rede zeolítica possui uma densidade de carga negativa devido à introdução de Al<sup>3+</sup> em sítios de silício IV, sendo neutralizada por prótons, cátions metálicos ou complexos catiônicos (NASSAR *et al.*, 1998).

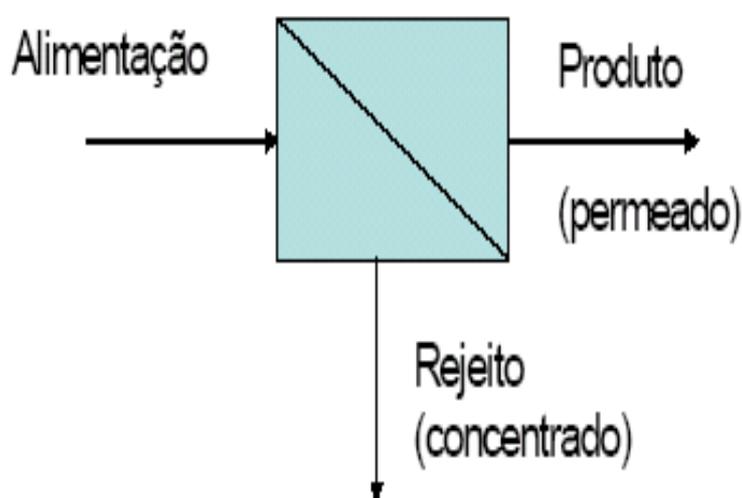
Recentemente estas zeólitas vêm sendo bastante aplicadas como membranas separadoras de grandes espécies. Por exemplo, em misturas de hidrocarbonetos, como o par benzeno/cicloexano, onde os pontos de fusão são próximos (dificultando métodos convencionais como a destilação) e as seções transversais são bastante parecidas (NIKOLAKIZ *et al.*, 2001).

## 2.4 Membranas

### 2.4.1 Definição

Membrana pode ser definida como um filme fino sólido que atua como barreira seletiva para uma filtração em escala molecular, separando duas fases e restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes na solução. Deste modo, é capaz de separar misturas (líquidas ou gasosas) (HABERT *et al.*, 2006).

Os processos de separação por membranas são caracterizados pelo fato da alimentação produzir duas correntes distintas (Figura 8): uma que atravessa a membrana, da qual, em princípio, foram removidos os contaminantes que se deseja retirar, chamada de permeado, e a corrente que contém a maior parte dos contaminantes inicialmente presentes na alimentação, que é chamado de concentrado ou rejeito (MULDER, 2000).



**Figura 8** - Representação esquemática dos fluxos em uma membrana

Duas direções complementares ocorreram no desenvolvimento tecnológico e estudo de processos de membranas. O primeiro foi decorrente do interesse em se elucidar os mecanismos de transporte através das membranas e a barreira que as membranas naturais representam. O segundo foi o desenvolvimento, propriamente dito, de membranas para aplicações industriais (MULDER, 2000).

Devido a esta habilidade, que permite alta seletividade sem mudança de fase, as membranas e os processos envolvendo membranas têm encontrado um campo

muito vasto de aplicações, entre eles o de dessalinização, produzindo água potável a partir da água do mar, tratamento de efluentes, tratamento de despejos industriais, separação de água/óleo, além de outros (NASCIMENTO, 2004). No quadro 3 é apresentado um histórico do desenvolvimento do conhecimento teórico sobre processos com membranas.

**Quadro 3** - Desenvolvimento histórico da teoria sobre os processos com membranas.

<i>Observações</i>	<i>Osmose: Nollet, 1748 Osmose eletrolítica: Reuss, 1803; Porret, 1816 Diálises: Graham, 1861.</i>
<i>Relato</i>	<i>Difusão: fick, 1855. Pressão osmótica: Van't Hoff, 1887 Transporte Eletrólito: Nernst-Planck, 1889</i>
<i>Considerações Teóricas</i>	<i>Pressão Osmótica: Einstein, 1905. Potenciais de Membrana: Henderson, 1907. Equilíbrio de Membrana: Donnan, 1911 Termodinâmicas Irreversíveis: Keden, Katchalsky; 1964.</i>
<i>Modelos de Transporte</i>	<i>Membranas Iônicas: Teorell, 1937; Meyer, Sievers, 1936. Modelo de Poros: Schmid, 1950; Meares, 1956. Modelo de Solução-Difusão: Lonsdale, 1965.</i>

Fonte: Adaptado de Mulder, 2000.

Os processos com membranas são usados numa grande variedade de aplicações e o número destas aplicações continua crescendo. Um fator fundamental nos processos baseados em membranas é o fato de efetuarem a separação sem mudança de fase e, quase sempre, em processos isotérmicos, o que torna, portanto, estes processos energeticamente mais vantajosos quando comparados a alguns processos clássicos de separação (NOBLE & STERN, 1995).

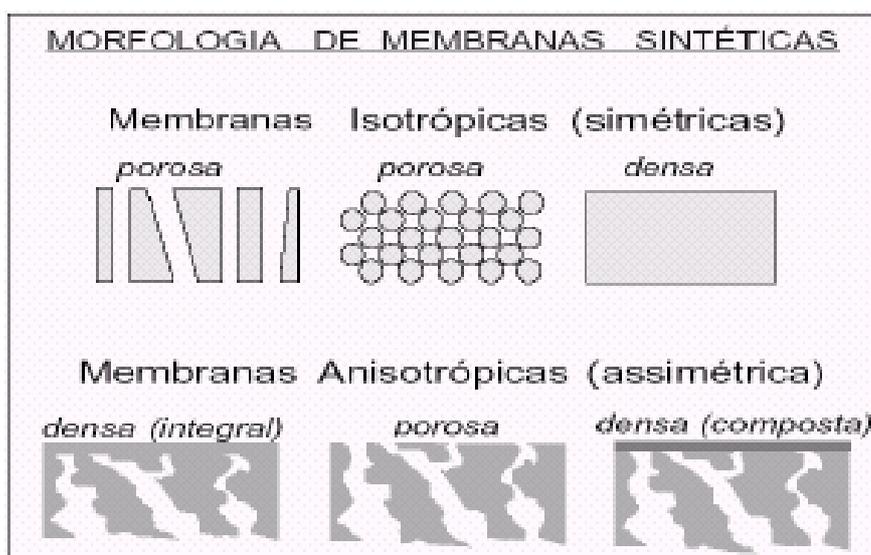
#### **2.4.2 Morfologia de Membranas**

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. Do ponto de vista morfológico, as membranas em geral podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Todas as membranas possuem espaços livres ou vazios, que podem se originar da agitação térmica dos segmentos das cadeias poliméricas ou de poros fixos na matriz

polimérica. 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 (BORGES, 1985). A Figura 9 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas secções transversais de membranas comerciais. As regiões escuras representam a matriz sólida da membrana e as regiões claras os espaços livres, ou seja, os poros da membrana (NASCIMENTO, 2004)

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (também chamadas de assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas e de composição ao longo de sua espessura (NOBREGA *et al.*, 2003). Como características morfológicas pode-se citar: porosidade, distribuição de tamanho de poros, espessura (caso de membranas porosas), cristalinidade e volume livre (caso de membranas densas) (NASCIMENTO, 2004).

Os materiais comumente usados para a obtenção de membranas densas incluem metais ou ligas metálicas (paládio, prata, níquel e suas ligas) e, mais recentemente, cerâmicas densas (óxidos de zircônio estabilizados e óxidos do tipo perovsquitas, entre outros).



**Figura 9** - Classificação das membranas quanto à morfologia.

Diversos materiais inorgânicos têm sido usados como precursores de membranas porosas: óxido de titânio, alumínio, zircônio, silício, magnésio, cromo e estanho e ligas ou metais de transição ou amorfos (NOBREGA *et al.*, 2003).

### **2.4.3. Tipos de Membranas**

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de materiais: os poliméricos (acetato de celulose, polissulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila, policarbonato e outros) e os inorgânicos (cerâmica, grafite e metais). Via de regra as membranas de natureza orgânica são mais baratas do que as membranas inorgânicas. No entanto estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes (SILVA, 2003).

De acordo com a evolução tecnológica, as membranas podem ser classificadas em três classes distintas. Na primeira geração estão as membranas derivadas de acetato de celulose que foram desenvolvidas originalmente para dessalinização da água do mar. Podendo ser usadas na faixa de pH 3 a 8 e na temperatura máxima de 50°C e são susceptíveis aos microrganismos e desinfetantes (CHERYAN, 1998). As da segunda geração são elaboradas com polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona ou poliolefina. Foram introduzidas a partir de 1975, com diferentes composições químicas e propriedades funcionais, tais como as de poliamidas e polibenzimidazóis que são resistentes à hidrólise e ao ataque de microrganismos, porém degradam na presença de cloro. As de terceira geração são membranas constituídas de material cerâmico a base de óxido de zircônio ou alumina depositados sobre superfície de grafite ou outros materiais. Apresentam grande resistência mecânica, suportam altas pressões, toleram toda faixa de pH (0 a 14) e temperaturas superiores a 400°C. São quimicamente inertes e de custo muito elevado (SUTHERLAND & FREE, 1991).

### **2.4.4. Processos Comerciais de Separação com Membranas**

A técnica de separação por membranas fundamenta-se na utilização de um gradiente de potencial químico/potencial mecânico como força motriz para separação. Em função da força motriz empregada os processos de separação por

membranas são didaticamente 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.

## 2.5 Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas podem ser descritas como cerâmicas porosas assimétricas formadas por um suporte macroporoso com sucessivas camadas finas (LABORT et al, 1989), ou seja, são películas muito finas contendo poros abertos de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto (COT, 1988). Esse tipo de membrana é conhecido pela sua superioridade quando comparadas às poliméricas em relação à estabilidade térmica, química e mecânica, além de apresentarem resistência à degradação biológica, resistência a altas temperaturas e pressões (WEBER et al., 2003). Outro ponto importante é a vantagem que as membranas cerâmicas apresentam em relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (BODDEKER, 1995).

Devido à estrutura cristalina compacta (características de suas ligações químicas) das membranas inorgânicas, elas são inerentemente estáveis num intervalo mais amplo de temperatura e pH que as membranas orgânicas. Isto é particularmente válido para as membranas cerâmicas. Do ponto de vista termodinâmico, a cerâmica mais estável será aquela com a maior energia livre de formação negativa. Portanto, as mais estáveis são aquelas à base de óxido de ítrio e de tório. Os óxidos de alumínio, berílio, magnésio e zircônio estabilizados são também conhecidas pela sua estabilidade química (RANGEL, 1997).

As membranas cerâmicas foram inicialmente comercializadas em aplicações de microfiltração e nos últimos anos sua maior evolução foi na diminuição do diâmetro

dos poros, atingindo membranas para ultrafiltração, com diâmetro de poros da ordem de 5 nm e mais recentemente emergem membranas para nanofiltração, com poros menores que 2 nm (HSIEH, 1991). Permeabilidade e seletividade de membranas cerâmicas podem ser escolhidas em uma larga faixa pelo controle do processamento cerâmico. A porosidade típica de uma estrutura porosa não deve ser inferior a 50%, enquanto o tamanho mínimo de um poro é determinado pela necessidade da aplicação. Para microfiltração, por exemplo, o processamento cerâmico deve ser controlado de tal forma que os diâmetros dos poros estejam na faixa de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$  (VERINGA et al., 1990).

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 (COT & BURGGRAAF, 1996). Muitos outros materiais, como mulita e cordierita também têm sido mencionados na preparação de membranas cerâmicas (ZHOU et al., 2005). O grande avanço tecnológico alcançado nos processos de produção de cerâmica possibilita a obtenção de membranas com formatos complexos para propiciar grandes áreas superficiais e, assim, adequá-las 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. O uso de discos é limitado a aplicações médicas e de laboratório, enquanto os tubos e monólitos são usados em várias aplicações industriais (YANG et al., 1998).

As membranas densas cerâmicas e a maioria das metálicas e de vidro apresentam uma única camada ou estruturas simétricas. Em contra posição, grande parte das membranas cerâmicas porosas, existentes no mercado, são compósitos ou assimétricas em estrutura. A espessura das camadas das membranas de separação deve atender aos requisitos de integridade física e baixa resistência ao fluxo. As membranas comerciais apresentam espessuras de até 5  $\mu\text{m}$ , mas geralmente estão na faixa de 10-20  $\mu\text{m}$ . O suporte e as camadas intermediárias variam em espessura, mas o suporte precisa estar na faixa de alguns milímetros, para conferir resistência mecânica ao sistema. As camadas intermediárias devem estar na faixa de 10 a 50  $\mu\text{m}$  em espessura (HSIEH, 1991).

As membranas inorgânicas podem ser preparadas por uma grande variedade de métodos, em função da sua estrutura porosa. As técnicas de conformação de

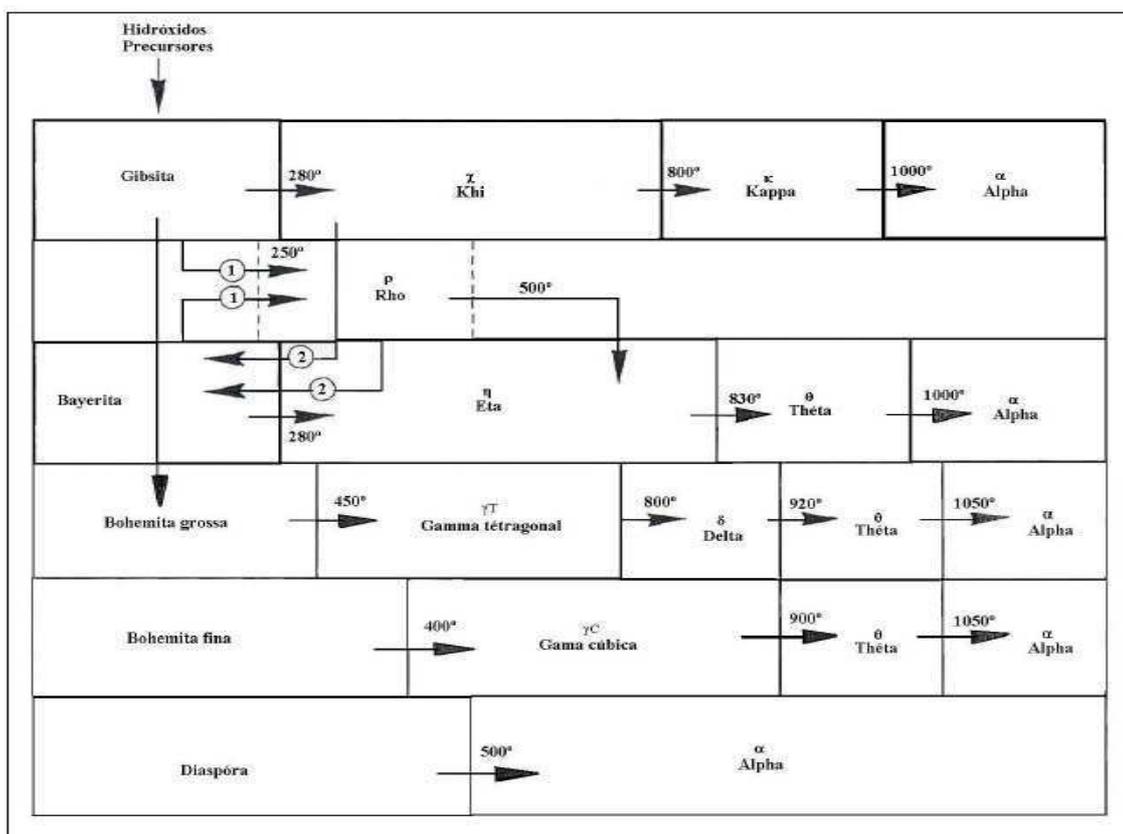
pós-cerâmicos por sol-gel, colagem de fita (tape casting) e colagem de barbotina (slip casting), são apontados como os mais viáveis do ponto de vista técnico, para a obtenção de componentes cerâmicos com estrutura controlada de poros como a forma, tamanho e distribuição de tamanhos (REED, 1995). Já o substrato (tubo poroso) pode ser produzido por colagem de suspensões com alta concentração de sólidos ou por extrusão. Além da escolha da técnica de conformação é preciso, também, selecionar aditivos para a geração de poros. O mais comum é o uso de substâncias que durante a queima se decompõem e deixam em seu lugar poros, tais como os polímeros orgânicos (ROSA, 2006).

### **2.5.1 Alumina**

As civilizações gregas e romanas já utilizavam na química e na medicina materiais, contendo alumínio, mas, o desenvolvimento de processos industriais em que são usadas as aluminas data do final do século XIX. Karls Joseph Bayer desenvolveu um processo de refino da bauxita, de grande importância até os dias atuais, denominado “Processo Bayer”, que se tornou uma fonte de hidróxido de alumínio puro de baixo custo para a indústria química (CONSTANTINO, 2002).

Apesar da aparente simplicidade da fórmula  $Al_2O_3$ , a alumina tem sua textura consideravelmente dependente de uma série de fatores como a forma cristalina, impurezas e microestruturas. Os estudos já realizados indicam a existência de sete fases cristalográficas principais: alfa, gama, delta, eta, theta, kappa e chi (Figura 10). A fase alfa ( $\alpha-Al_2O_3$ ) é a mais comum e termodinamicamente estável, destacando-se também pela elevada resistência ao calor, a corrosão e a esforços mecânicos (TETTENHORST & HOFMANN, 1980).

A pesquisa em materiais cerâmicos a base de óxido de alumínio intensificou-se nos últimos anos, principalmente, pelo baixo custo da matéria prima e por suas interessantes propriedades físicas e químicas. A primeira aplicação prática da alumina ocorreu no início do século XX, como isolantes em velas de ignição e equipamentos industriais. Posteriormente, seguiram-se as aplicações nos campos da eletrônica e da engenharia mecânica (CONSTANTINO, 2002). O termo alumina é normalmente utilizado para designar o conjunto de sólidos iônicos obtidos pelo aquecimento das formas amorfas e cristalinas de  $Al(OH)_3$  e  $AlO(OH)$ .

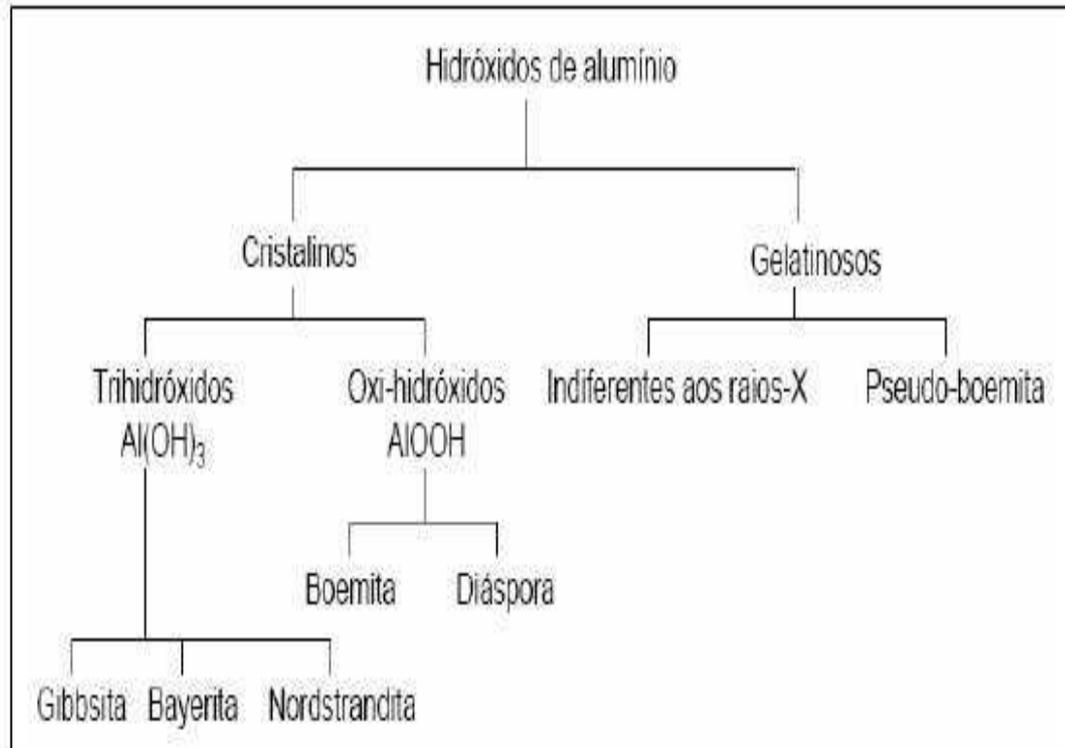


**Figura 10** – Fases Cristalográficas da Alumina

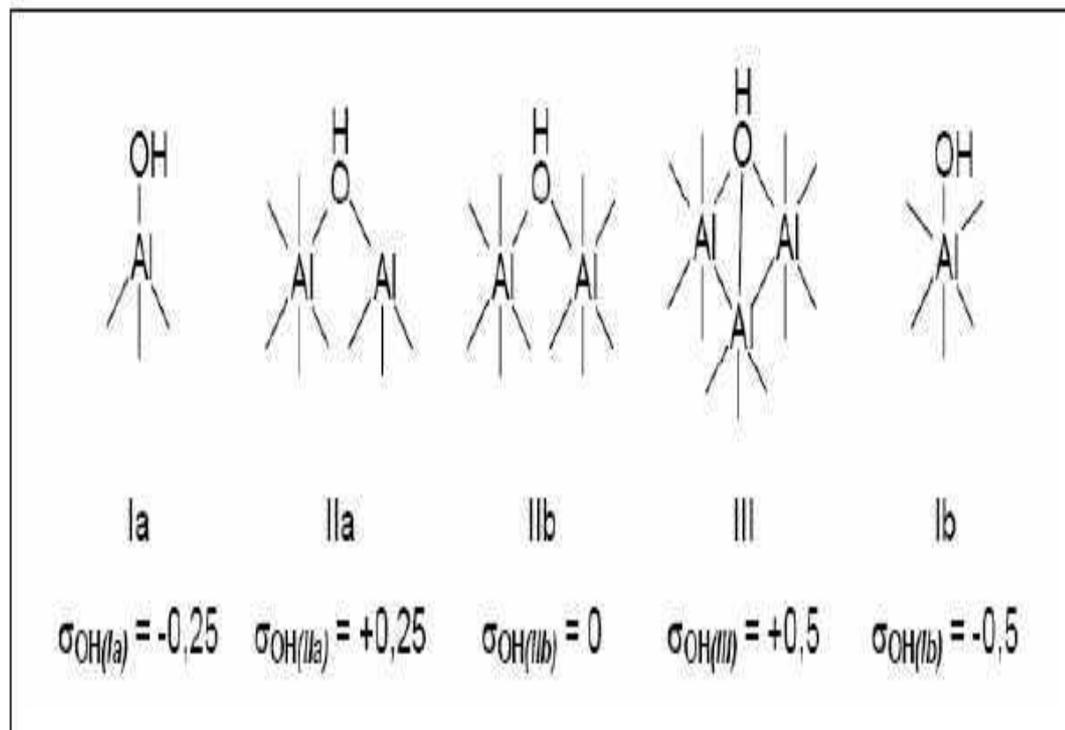
A existência de um grande número de oxi-hidróxidos de alumínio, diferentes entre si química e fisicamente, foi um fator determinante no desenvolvimento dos vários tipos de alumina, que estão atualmente no mercado (Figura 11).

A alumina é um suporte catalítico bastante utilizado por ser um material de baixo custo e estruturalmente estável, podendo ser preparado com uma grande variedade de volume e distribuição porosa. Nas aplicações catalíticas, é importante discutir as questões enérgicas dos grupos iônicos presentes na superfície da alumina, onde, a terminação do cristalito é realizada pelos grupos OH.

Segundo a literatura, podem-se esperar cinco configurações de grupos OH diferentes na superfície das aluminas (Figura 12), e, como esses grupos possuem cargas diferentes devem ter propriedades catalíticas distintas também (CASTEL,1990).



**Figura 11** – Classificação dos oxí-hidróxidos de alumínio



**Figura 12** – Configurações possíveis do grupo OH na superfície da alumina e respectivas cargas residuais ( $\sigma_{OH}$ ).

## 2.6 Membranas Zeolíticas

### 2.6.1 Definição

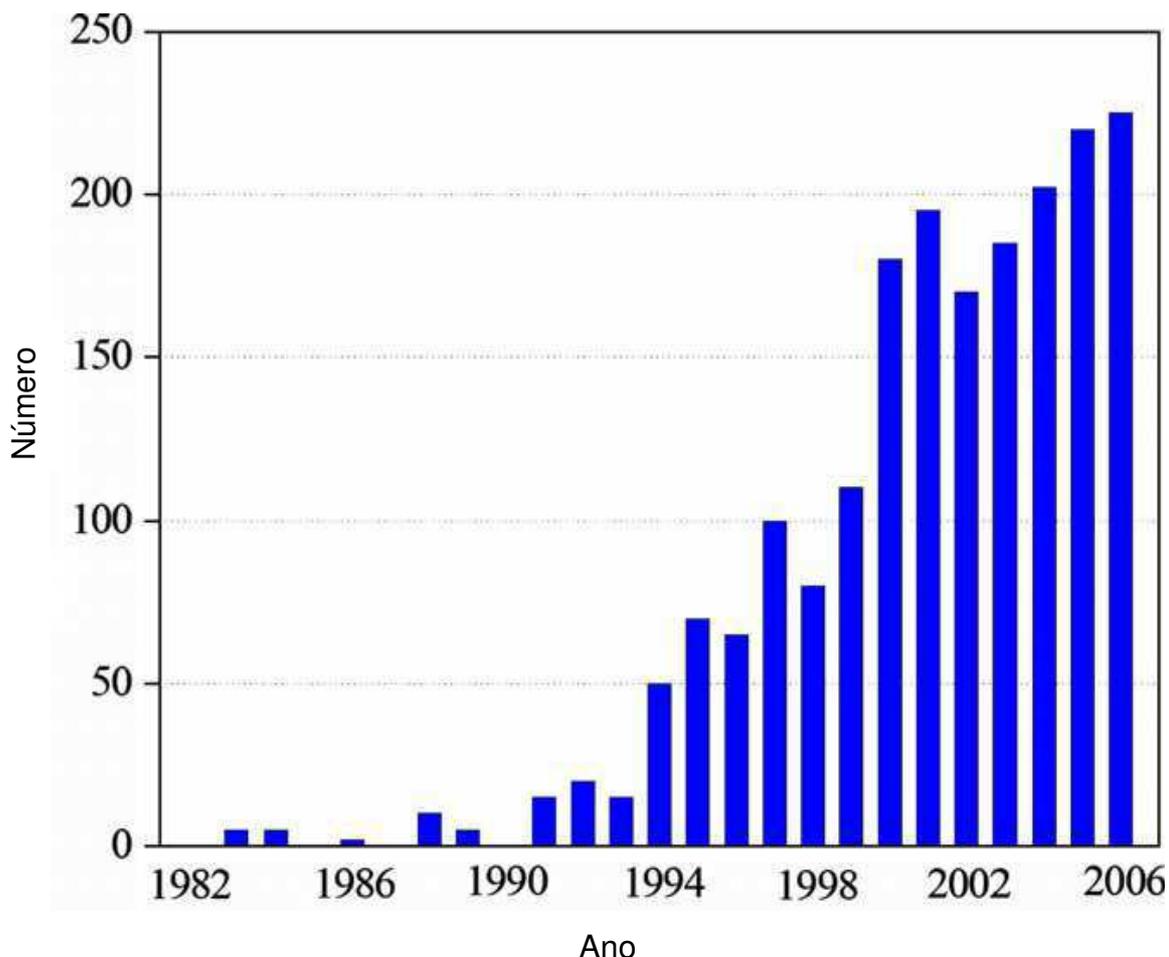
As membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde cristais de zeólitas crescem em forma de filme contínuo sobre um suporte comercial meso ou macroporoso ( $\alpha, \gamma$  - alumina, titânio ou aço inoxidável), de geometria plana ou tubular que proporciona resistência mecânica à membrana. Essas membranas constituem uma alternativa em termos de separação de misturas de espécies que apresentam diferenças de tamanho ou de propriedades de adsorção, por que a separação dessas misturas é difícil de ser realizada utilizando membranas poliméricas ou outras operações de separação (OKAMOTO et al., 2001)

Uma membrana zeolítica possui as excepcionais propriedades das zeólitas: estrutura microporosa cristalina e regular com poros do tamanho das moléculas (0,4-0,7 nm), elevada estabilidade térmica e química, atividade catalítica, possibilidade de troca iônica, etc aliadas à resistência mecânica e do material que constitui o suporte (SIERRA et al., 2002).

Nas últimas décadas, membranas de vários tipos de estruturas zeolíticas como LTA, MOR, FER, MEL, CHA, SAPO-34, DDR, AFI e MFI formadas sobre suportes porosos inorgânicos foram extensivamente estudadas para separações moleculares de gás e misturas líquidas como mostra a Figura 13 (GUILLOU et al., 2009; CARO, 2008).

As membranas zeolíticas, na última década, atraíram intensos esforços de investigação devido às suas potenciais aplicações como reator de membrana catalítica, sensor químico, eletrodos, dispositivos óptico-eletrônicos, uso como isolante elétrico etc.

A pesar de o custo relativo das membranas inorgânicas ser 1 ou 2 ordens de magnitude superior ao das poliméricas equivalentes, as temperaturas de operação e o valor agregado dos compostos a separar justificam seu emprego (ARRUEBO et al., 2006).

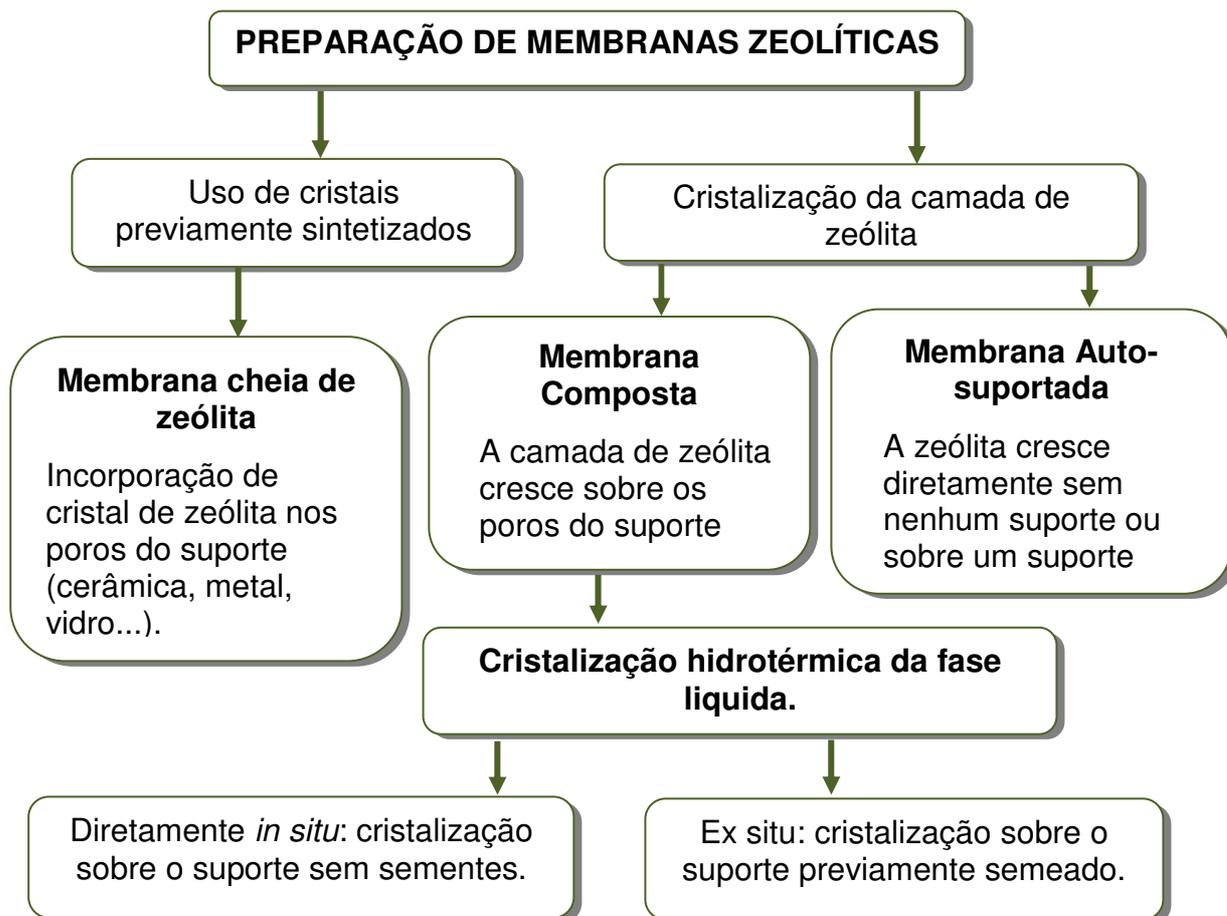


**Figura 13** - Desenvolvimento de artigos com membrana zeolítica  
 Fonte: (CARO, 2008).

### 2.6.2 Preparação de Membranas Zeolíticas

Apesar da preparação de membranas zeolíticas ser um campo recente, podem ser sintetizadas com alta qualidade, membranas de silicalita, mordenita, zeólitas A, Y, ZSM-5 etc., com interessantes aplicações em separações de grande dificuldade como as de misturas de isômeros: n/i-butano, n-hexano/2,2-dimetilbutano, p/o-xileno; misturas azeotrópicas; etc (OKAMOTO et al., 2001).

A maior parte das membranas zeolíticas é preparada sobre suportes porosos ou num substrato (composto ou membranas suportadas). As diferentes estratégias de síntese utilizadas até agora para a preparação de membranas zeolíticas estão resumidas na Figura 14.



**Figura 14** – Estratégias de síntese para preparação de membranas zeolíticas.  
Fonte: TITUS (2006).

#### Membrana Auto-Suportada

A membrana auto-suportada é preparada sem suporte ou sobre um suporte temporário (teflon, polietileno, vidro, celulose, etc.), que é termicamente ou mecanicamente removido após a síntese da camada de zeólita. Existem apenas alguns exemplos de membranas zeolíticas preparadas com esse procedimento, uma vez que as membranas não demonstram suficiente resistência mecânica, exemplos destas membranas foram relatados por MYATT et al., (1992), LEE e DUTTA (2000).

#### Membranas Compostas ou Suportadas

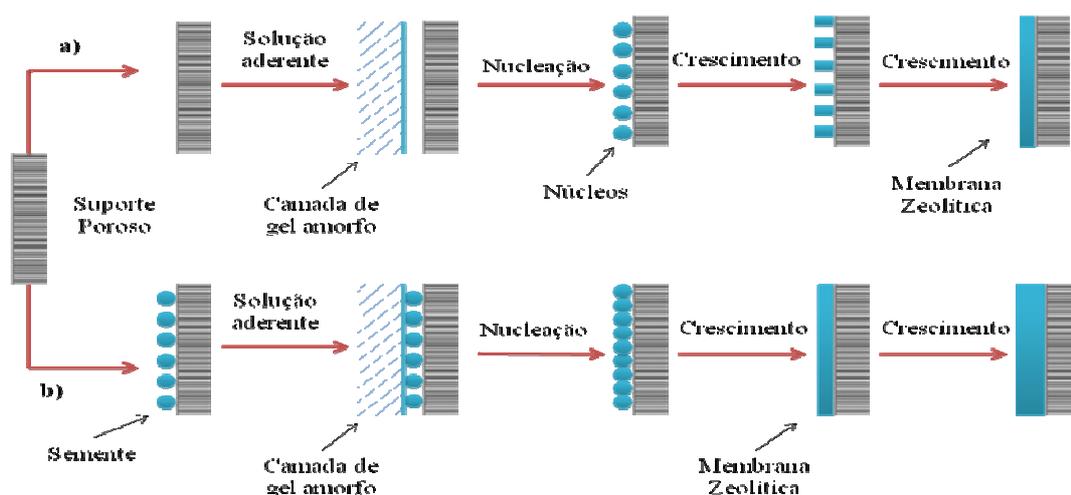
Neste caso, uma suspensão coloidal de zeólita é preparada para a obtenção das sementes. Essas sementes são depositadas na superfície de um suporte cerâmico mesoporoso ou suporte metálico. Pode-se aplicar suporte de  $Al_2O_3$  bem como aplicar polímeros catiônicos como suportes e as sementes serem depositadas na superfície por forças eletrostáticas. A técnica da sementeação baseada em

polímeros catiônicos já foi demonstrada com sucesso na preparação de finos filmes de ZSM-5 em substratos planos não-porosos, como o ouro e placas de quartzo. A empresa Mitsui Engng. & Shipbuilding Corp. utiliza esta última técnica na fabricação de membranas tubulares de LTA, FAU e MFI, (CARO et al., 2000).

### **2.6.2.1 Síntese Hidrotérmica**

A síntese hidrotérmica é o método mais utilizado na preparação de membranas zeolíticas, onde o suporte poroso é submerso em uma solução de síntese alcalina ou hidrogel que contem os nutrientes de sílica, alumina e sódio juntamente com um agente direcionador estruturante (ADE) (TITUS, 2006).

A síntese hidrotérmica para a obtenção de membranas microporosas tem sido efetuada seguindo duas linhas gerais: síntese direta ou *in situ*, onde as etapas de nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente sobre o suporte, ou a síntese indireta (ou por crescimento secundário) onde se separam as etapas de nucleação e crescimento preparando os cristais e depositando-os sobre os diferentes suportes mediante a utilização de forças eletrostáticas carregando a superfície do suporte, e fazendo-os crescer depois em uma segunda etapa (CORONAS et al., 1997; BERNAL et al., 2001). Os mecanismos “*in situ*” e “*ex situ*” são ilustrados na Figura 15.



**Figura 15** – Comparação do mecanismo de formação da membrana zeolítica NaA sobre suporte poroso. a) sem e b) com a ajuda de sementes.

Fonte: TITUS (2006).

### **2.6.2.2 Método de Crescimento Secundário**

No método de crescimento secundário ou “ex situ” a primeira etapa consiste em semear a superfície do suporte com cristais de zeólita onde os seguintes processos podem ser utilizados:

- Atrito (Rubbing): É baseado em uma deposição manual de cristais de zeólita na forma de pó sobre a superfície de suporte. Este método tem sido amplamente utilizado na preparação de membranas zeolíticas NaA e mordenite (CASADO et al., 2003; NAVAJAS et al., 2002).
- Escovação do pó de zeólita (Brush seeding): o processo é similar ao anterior, mas agora as sementes de zeólitas são esfregadas sobre o lado interior dos suportes tubulares usando uma escova. Este método é utilizado na preparação de membranas zeolíticas NaA, NaX e NaY (KITA et al., 2000).
- Dip coating: Os suportes são semeados com cristais (cerca de 100 nm) de uma suspensão coloidal. O controle do pH e da taxa de imersão contínua permite sintetizar camadas de zeólitas. Várias membranas zeolíticas foram preparadas utilizando este método de semeadura. Alta reprodutibilidade na deposição e orientação dos cristais pode ser obtida com este método de semeadura (LIN et al., 2001).

A segunda etapa da síntese “ex situ” consiste no crescimento de cristais de zeólita por síntese hidrotérmica. A concentração necessária para o crescimento secundário é inferior ao exigido pela síntese hidrotérmica “in situ” já que o estágio de nucleação torna-se mais curto e quase todo o crescimento cristalino ocorre sobre os cristais já semeados na superfície do suporte (TITUS, 2006).

O controle da composição e concentração do gel de síntese reduz a cristalização de fases zeolíticas indesejadas e até certo ponto permite o controle do direcionamento e da taxa de crescimento dos cristais de zeólita sobre a superfície do suporte (TITUS, 2006).

Membranas microporosas de zeólitas tipo A, ZSM-5, mordenita e tipo Y, têm sido sintetizadas sobre suportes tubulares por síntese hidrotérmica otimizando as variáveis que interferem na síntese, como a natureza química e porosidade do

suporte, a composição química do gel (relação entre Si/OH, Si/Al, Si/agente direcionador da estrutura, etc.), volume do gel/volume da autoclave, tempo, temperatura, envelhecimento do gel precursor da síntese, método de aquecimento (convecção e/ou radiação por microondas), método de contato entre o gel e o suporte (síntese estática, rotatória, centrífuga, semicontínua) (ARRUEBO et al., 2006).

São utilizadas diferentes técnicas para caracterizar as membranas obtidas: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de raios X (EDX), Adsorção física de nitrogênio, Espectroscopia de infravermelho, separações específicas de gases e de líquidos, etc. Finalmente, com o objetivo de controlar o tamanho de poro das membranas obtidas ou de limitar seu número de defeitos inter cristalinos, são aplicadas técnicas de pós-tratamento, como deposição de Pd, deposição de coque, troca iônica, etc. O método de eliminação do agente estruturante também tem sido objeto de análise para controlar a qualidade das membranas resultantes (ARRUEBO et al., 2006).

As membranas zeolíticas apresentam dois mecanismos fundamentais de transporte seletivos: (i) peneira molecular e (ii) difusão superficial de espécies previamente adsorvidas. O primeiro deles implica em uma membrana contínua e livre de defeitos, enquanto que no segundo as interações das espécies que difundem com as paredes dos poros zeolíticos intracristalinos é que controlam o processo de separação de misturas, as espécies podem ser de compostos com diferentes propriedades de adsorção ou com tamanhos e coeficientes de difusão semelhantes (parafina-olefina, parafina-isoparafina) (CORONAS & SANTAMARÍA, 1999).

### ***2.6.3 Reatores de Membranas e Separação de gases com Membranas Zeolíticas***

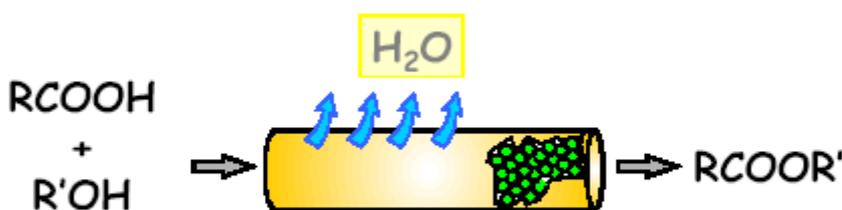
A reação química e a separação dos produtos resultantes são as duas etapas mais importantes e normalmente as mais custosas operações unitárias em um processo químico. A idéia original do uso de membranas inorgânicas como reatores foi utilizá-las para eliminar um produto de uma reação limitada pelo equilíbrio

químico, permitindo deste modo alcançar maiores conversões que em um reator convencional.

De acordo com a IUPAC, um reator de membrana é um dispositivo que combina a separação e a reação química em uma só unidade. Nos últimos anos, membranas inorgânicas baseadas em cerâmicas, zeólitas, ligas metálicas, carvão ou material híbrido vem sendo desenvolvidos para serem aplicadas como reator de membrana.

Há numerosos exemplos de reações limitadas pelo equilíbrio onde se aplicam reatores de membranas, como a remoção de água em esterificações, a remoção de água em condensações, remoção de hidrogênio na reforma do metano (autocombustão) e a oxidação parcial de hidrocarbonetos em reações cineticamente controladas (CARO, 2008).

A reação de esterificação de um ácido com um álcool é um exemplo típico de reação limitada pelo equilíbrio, já que à medida que se começa a formar água se produz a reação de hidrólise do éster até que as velocidades de ambas as reações se igualam, alcançando-se o equilíbrio. A eliminação da água do meio de reação mediante o uso de uma membrana zeolítica seletiva permitiria o deslocamento do equilíbrio da reação para a formação de produtos, tal como está esquematizado na Figura 16 (ARRUEBO et. al., 2006).



**Figura 16** - Esterificação com membrana hidrofílica.

Embora os reatores de membrana já tenham sido testados em várias reações, muitas das publicações relatam os problemas encontrados e alertam quanto à dificuldade de se usar, na prática, o conceito dos reatores de membranas. Pode-se, portanto, dizer que o estudo desses sistemas ainda encontra-se no estado da arte. As dificuldades residem não só na obtenção de membranas com características pré-determinadas e na configuração e modo de operação do reator, mas também em

problemas de permeabilidade seletiva e de deterioração da membrana, por depósito de coque (RANGEL, 1997).

A tecnologia de membranas aplicada à separação de gases tem alcançado notável expansão nos últimos 20 anos. A aplicação da tecnologia de membranas a separações do tipo parafina-olefina, parafina-isoparafina, H<sub>2</sub>-hidrocarbonetos ou componentes do gás natural, está condicionada por sua relevância nas indústrias de refino e petroquímica e pelo desenvolvimento de materiais seletivos com suficiente estabilidade térmica, química e mecânica (ARRUEBO et. al., 2006).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório 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 Y

##### Reagentes

- Silica amorfa ( $\text{SiO}_2$ , aerosil 200, Degussa)
- Hidróxido de sódio (Merck)
- Aluminato de sódio (Riedel-de Haen)
- Água destilada

##### Método da síntese hidrotérmica

A zeólita Y foi preparada utilizando o método de síntese hidrotérmica. Esta metodologia foi baseada em GUILLOU (2009).

Para a obtenção de 500g de gel de composição química:  $6\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 7\text{SiO}_2 : 165\text{H}_2\text{O}$ ; foram preparadas duas soluções, **A e B**. A solução A (fonte de silício) e a solução B (fonte de alumínio). Para a preparação da solução A, pesou-se 47,05g de NaOH, transferiu-se para um Becker, adicionou-se 279,47g de água destilada e deixou-se a solução em agitação até a completa dissolução, então acrescentou-se lentamente 54,41g de  $\text{SiO}_2$ . Deixou-se a amostra envelhecendo por 24 horas sob agitação constante. Para a preparação da solução B, pesou-se 4,69g de NaOH e dissolveu-se em 20mL de água sob agitação constante até a completa dissolução então adicionou-se na 21,21g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  (aluminato de sódio).

A **solução B** foi adicionada gota a gota na **solução A**, homogenizando-se por meio de agitação mecânica à temperatura ambiente por 24 horas, de forma a obter um gel (Figura 17) uniforme de coloração branca. O gel permaneceu em repouso por 24 horas, onde ocorreu o envelhecimento. Nesta etapa verificou-se o pH. Em seguida o gel foi colocado numa autoclave de aço inoxidável (Figura 18) e levado

para a estufa (Figura 19), onde permaneceu por 3 dias a uma temperatura de 95 °C (tratamento hidrotérmico).

Retirou-se a amostra da estufa, novamente verificou-se o pH e, em seguida filtrou-se a vácuo e lavou-se até pH neutro (utilizou-se água destilada para auxiliar na filtração). A amostra foi então levada à estufa para o processo de secagem a uma temperatura de 60 °C por um período de 24 horas. Após esse processo a amostra foi triturada em um almofariz e peneirada (malha L 200mesh) para posterior caracterização.



**Figura 17** - Gel de síntese

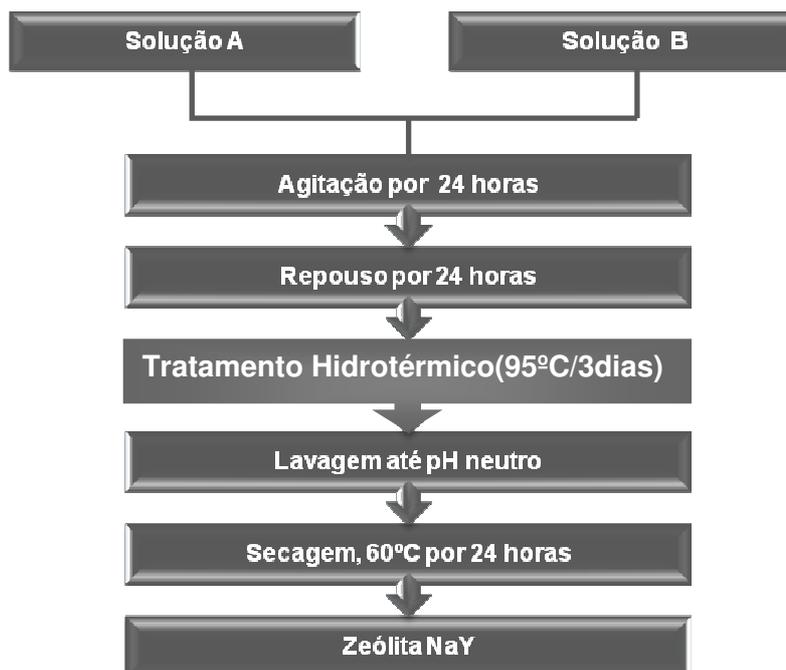


**Figura 18** – À direita autoclave de aço inoxidável e a esquerda cadinho de teflon



**Figura 19** – Estufa

A Figura 20 apresenta os procedimentos em etapas para a síntese da zeólita na forma sódica Y.



**Figura 20** – Fluxograma com as etapas de síntese da zeólita NaY

### 3.2 Preparação do Suporte Cerâmico ( $\alpha$ -Alumina)

#### Reagentes

- Alumina
- PABA (dispersante);
- Ácido oléico (lubrificante);
- Álcool etílico

#### Metodologia

#### Método de conformação de pós cerâmicos

Prepararam-se 200ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina; 0,2% de PABA (dissolvido em álcool); 0,5% de ácido oléico (lubrificante) e 59,3% de álcool etílico.

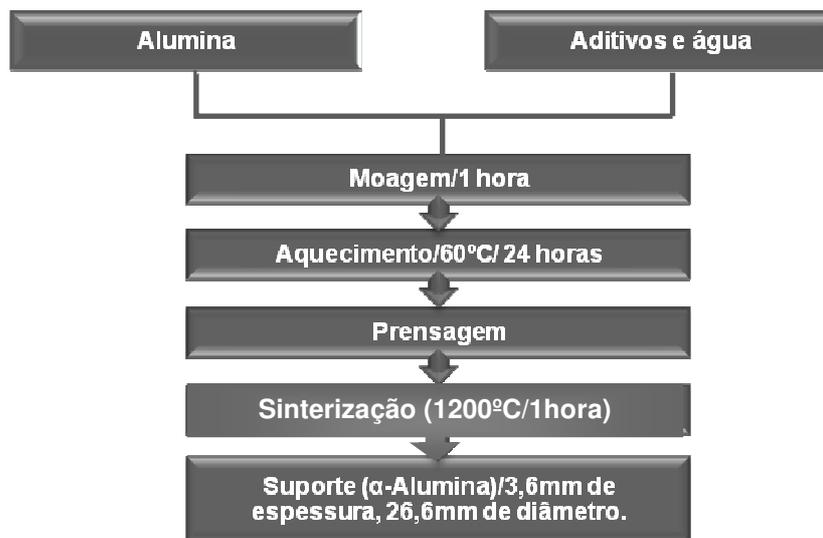
Moeu-se a mistura durante 1 hora em um moinho de bolas e então colocou-se na estufa por 24 horas a 60°C; umidificou-se com 7% de água, deixou-se descansar por um dia.

Pesou-se 3g do material e colocou-se no molde. A prensagem foi feita com 4 toneladas.

O material prensado foi submetido a sinterização a 1200°C por 1 hora.

O suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) obtido possuía a seguinte configuração: 3,6mm de espessura e 26,6mm de diâmetro.

A Figura 21 apresenta o fluxograma de preparação do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) e a Figura 22, apresenta o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) na forma de disco.



**Figura 21** – Fluxograma com as etapas de síntese preparação do suporte



**Figura 22** – Suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) sinterizado a 1200°C.

### 3.3 Preparação da Membrana Zeolítica Y

#### Metodo de síntese indireta (rubbing)

#### Materiais

- Zeólita Y (previamente preparada)
- Suporte Cerâmico ( $\alpha$ -alumina)

#### Metodologia

Foi utilizado o Método de Fricção (Rubbing) para obtenção da membrana zeolítica, baseado na literatura (TITUS, 2006). Neste método uma quantidade da zeólita Y (preparada na 1<sup>a</sup>. parte deste trabalho) foi friccionada no suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina). O suporte cerâmico friccionado com zeólita foi colocado em cadinhos de teflon contendo o gel de síntese, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 95°C por 24 horas (tratamento hidrotémico). O material obtido foi lavado com água destilada até pH neutro e submetido a secagem em estufa a 60°C por 24 horas.

O tempo total de síntese da membrana zeolítica Y foi de 8 dias, somando-se a 1<sup>o</sup> (preparação da zeólita Y) e 2<sup>o</sup> etapa (semeadura do suporte e síntese hidrotérmica) do processo.

A Figura 23 apresenta o fluxograma de preparação da membrana zeolítica (zeólita Y/ $\alpha$ -alumina).



**Figura 23** – Fluxograma de preparação da membrana zeolítica (zeólita Y/ $\alpha$ -alumina).

### 3.4 Caracterizações

#### **3.4.1 Análise Química através de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)**

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica que determina quantitativa ou semi-quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. (SHIMADZU DO BRASIL, 2007).

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 2. A análise foi realizada no Centro de Tecnologias do Gás Natural (CTGás), Natal - Rio Grande do Norte.

#### **3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a catálise. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes (DUARTE *et al.*, 2003).

As amostras em forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro, decorrente da grande condutividade de elétrons desse metal, por um metalizador, 65 fixado em um porta-amostra de alumina por uma fita adesivo de carbono. As micrografias para realização de estudos morfológicos e microestruturais das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, Quanta 200 FEG. Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, Recife - Pernambuco.

### **3.4.3 Difração de Raios X (DRX)**

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda  $\lambda$  e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância  $d_{(hkl)}$  funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem  $n$  para os ângulos de Bragg  $\theta$  que satisfaçam a Lei de Bragg (1) (SOUZA, 1989):

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen } \theta \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

$n$  = ordem de deflexão.

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada.

$d_{(hkl)}$  = distância entre os planos de índice  $(h k l)$ .

$\theta$  = ângulo de Bragg do plano cristalino  $(h k l)$ .

As amostras foram analisadas através do método do pó, empregando-se um difratômetro de raios X *Shimadzu* XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,02  $\Theta$  e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $5^\circ$  a  $45^\circ$  pertencente ao Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande.

#### **3.4.4 Porosimetria de Mercúrio**

A porosimetria por injeção de mercúrio tem sido extensivamente utilizada como uma técnica experimental para se caracterizar vários aspectos dos materiais porosos e dos pós. A técnica se baseia no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maior parte das substâncias. Por conseqüência, não penetra espontaneamente em pequenos furos ou fissuras destes materiais a menos que se aplique uma pressão sobre ele. Se uma amostra de um sólido poroso é encerrada num recipiente dotado de um capilar, sendo feito o vácuo sobre a mesma e sendo preenchido o recipiente e o capilar com mercúrio, ao se aumentar a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar. Registrando-se a redução do nível de mercúrio no capilar é juntamente com a pressão aplicada, uma curva porosimétrica é obtida informando que volume de poros do material foi penetrado pelo mercúrio a uma dada pressão. As análises foram realizadas na Brasken no Centro de Tecnologia e Inovação em Camaçari - BA.

## 4. RESULTADOS E DICUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos na parte experimental relacionados à síntese e caracterizações dos materiais: zeólita Y, suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) e membrana zeolítica (Filme zeolítico Y/ $\alpha$ -alumina).

### 4.1 Zeólita Y

#### 4.1.1 Análise Química através do Espectômetro de Fluorescência Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 3 apresenta a composição química, na forma de óxidos, da Zeólita Y sintetizada em laboratório.

**Tabela 2** – Composição química na forma de óxidos da zeólita Y sintetizada.

<b>Componentes</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Impurezas</b>	<b>SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Amostra</b>					
Zeólita Y Sintetizada	63,4	24,2	12,4	0,05	2,6

A interpretação das composições químicas (Tabela 3) para a zeólita Y sintetizada em laboratório conduz aos seguintes resultados: a zeólita Y apresentou um moderado teor de sílica (63,4 %) e um teor de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) (12,4 %) considerável, comprovando que a amostra encontra-se na forma sódica.

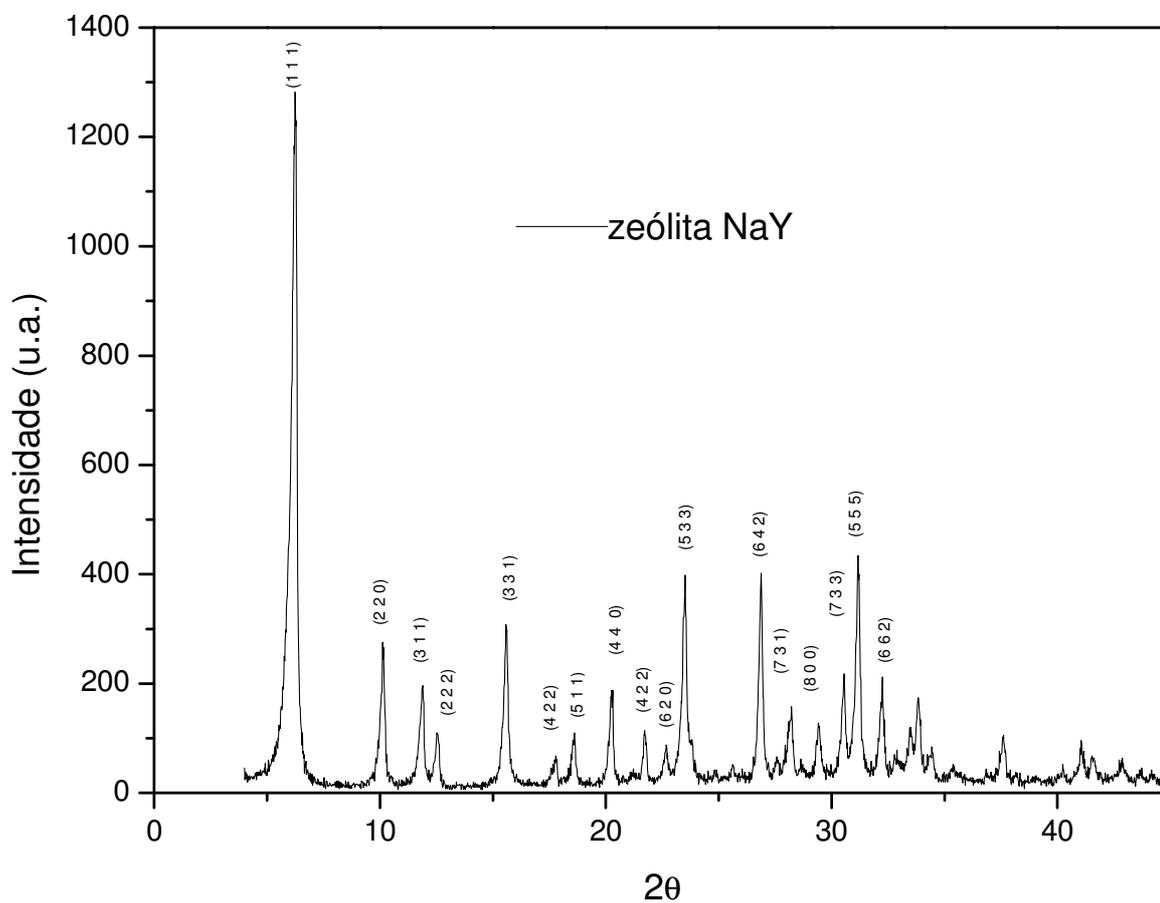
A razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> global da zeólita Y foi maior que 2, de acordo com a literatura, GIANNETTO (1989), esses dados são característicos da zeólita do tipo Y.

#### 4.1.2 Difração de Raios X

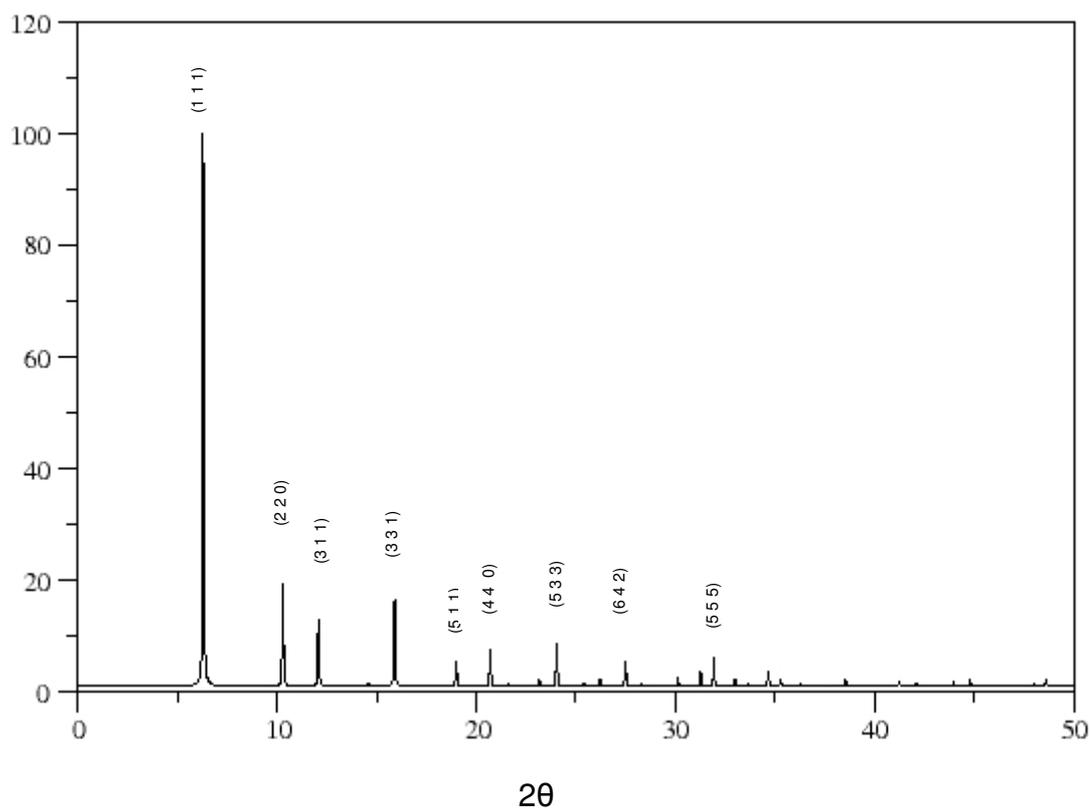
A técnica de difração de raios X foi utilizada com o objetivo de observar a cristalinidade do material sintetizado no laboratório, bem como proceder a sua identificação. A Figura 24 mostra o difratograma de raios X da zeólita Y na forma sódica sintetizada, onde estão identificados alguns de seus picos.

Para fins de comparação foi utilizado o padrão IZA – não hidratada considerada 100% pura e cristalina (Figura 25).

Observa-se que a zeólita sintetizada em laboratório apresentou picos característicos da estrutura zeolítica Y, no intervalo de  $2\theta = 5$  a  $35^\circ$ , confirmando a formação da zeólita Y.



**Figura 24** – Difratoograma de Raios X da zeólita sintetizada Y (forma sódica).



**Figura 25** – Difratoograma de Raios X padrão da zeólita Y (padrão IZA - forma sódica).

A Tabela 4 mostra os índices de Miller referentes aos valores de  $2\theta$  dos picos de difração característicos em relação a zeólita Y obtida e em relação ao padrão.

**Tabela 3** – Índices de Miller referentes aos valores de  $2\theta$  obtidos (a) a partir do difratograma da zeólita Y sintetizada em laboratório e (b) a partir do difratograma padrão, ambos com suas respectivas distâncias entre planos de reflexão

(a)					(b)				
h	k	l	$2\theta$	d	h	k	l	$2\theta$	d
1	1	1	6,24	14,00	1	1	1	6,30	14,00
2	2	0	10,31	8,60	2	2	0	10,30	8,57
3	1	1	12,09	7,31	3	1	1	12,09	7,31
3	3	1	15,91	5,56	3	3	1	15,91	5,56
5	1	1	18,99	4,67	5	1	1	18,99	4,67
4	4	0	20,70	4,29	4	4	0	20,70	4,29
6	2	0	23,17	3,83	6	2	0	23,17	3,83
5	3	3	24,07	3,70	5	3	3	24,04	3,70
6	4	2	27,49	3,24	6	4	2	27,49	3,24
7	3	3	30,13	2,96	7	3	3	30,13	2,96
5	5	5	31,92	2,80	5	5	5	31,92	2,80

Os dados resultantes do difratograma de Raios X das zeólita Y descrito na literatura (IZA - International Zeolite Association) (HRILJAC et al., 1993) e os obtidos neste trabalho, denominados zeólita Y, são comparados nas Tabelas 4a e 4b comprovando que o material obtido é correspondente a zeólita Y.

Através da equação 2 e utilizando os valores de d encontrados das tabelas 4a e 4b acima, pôde-se calcular os parâmetros de rede (a, b e c) e o volume (v) de cela unitária da zeólita Y sintetizada na forma sódica que são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 4** – Parâmetros cristalográficos da zeólita Y obtidos a partir do DRX.

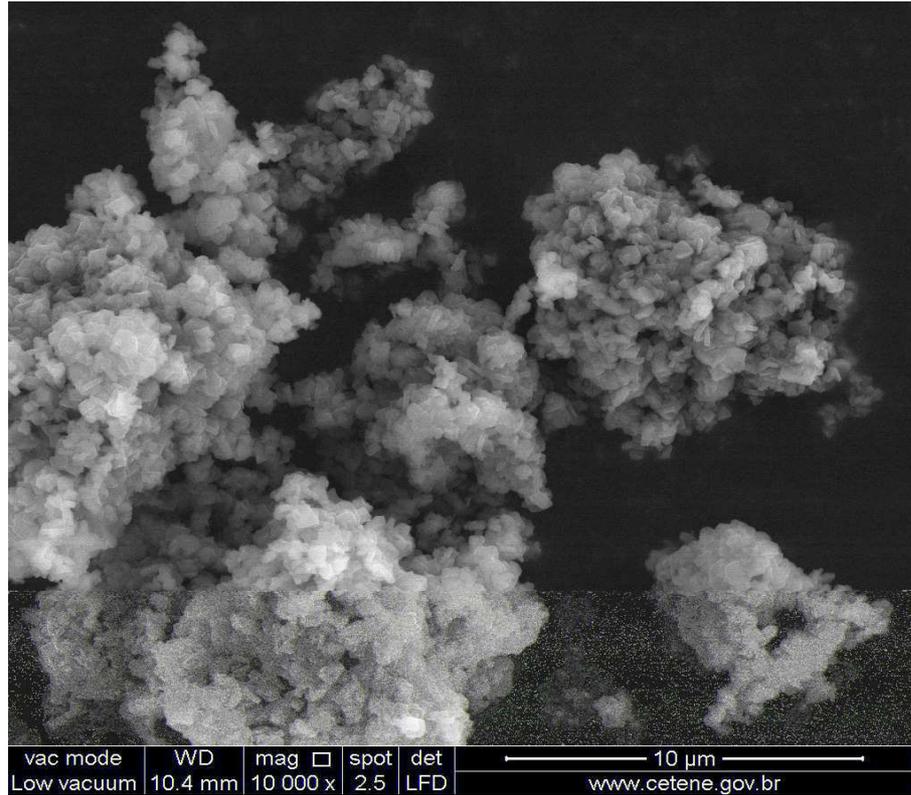
Parâmetros cristalográficos	Y (padão IZA – não hidratada)	Y sintetizada
Parâmetros de rede (nm)	a =b =c= 2,42	a=b=c=2,43
Volume de cela unitária (nm)	v= 14,26	v= 14,29

Os dados da Tabela 5 indicam que os valores dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária para a zeólita Y obtida são similares ao valor obtido a partir do padrão IZA. E de acordo com a literatura, GIANNETTO (1989), são dados característicos zeólita Y na forma sódica.

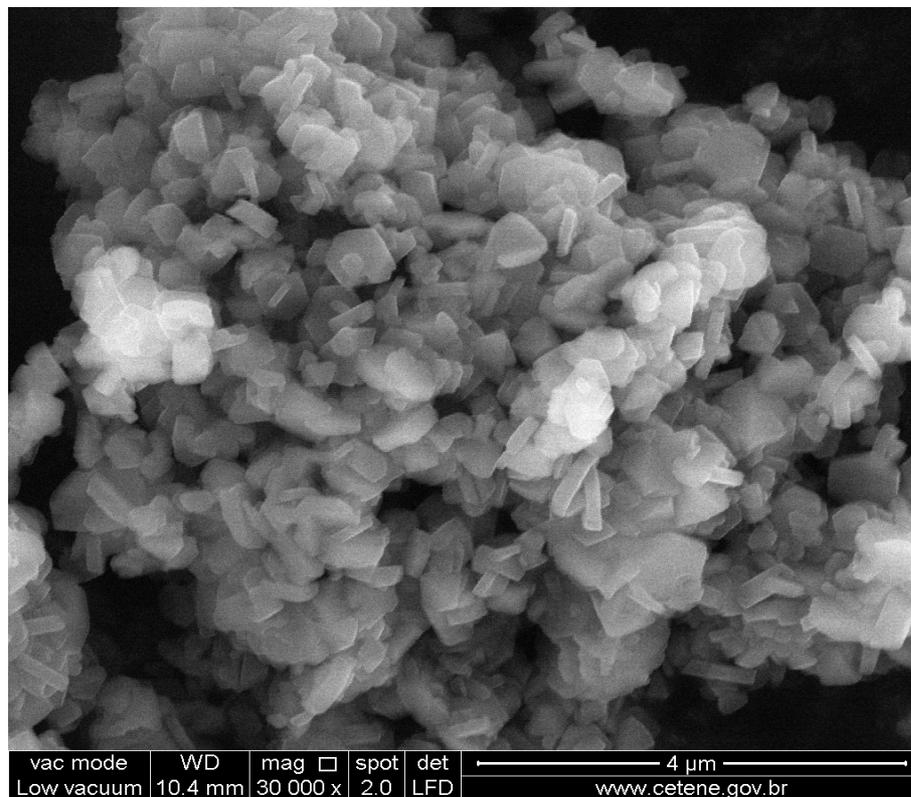
#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 25a mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da zeólita Y, com 10000 vezes de magnitude e a Figura 26b com 30000 vezes, sendo que em pontos diferentes da amostra.

As micrografias mostram que a amostra possui uma morfologia homogênea, onde as partículas estão aglomeradas, apresentando tamanho uniforme.



a



b

**Figuras 26** – Micrografias da zeólita Y nas magnitudes: (a) 1000 vezes e (b) 30000 vezes.

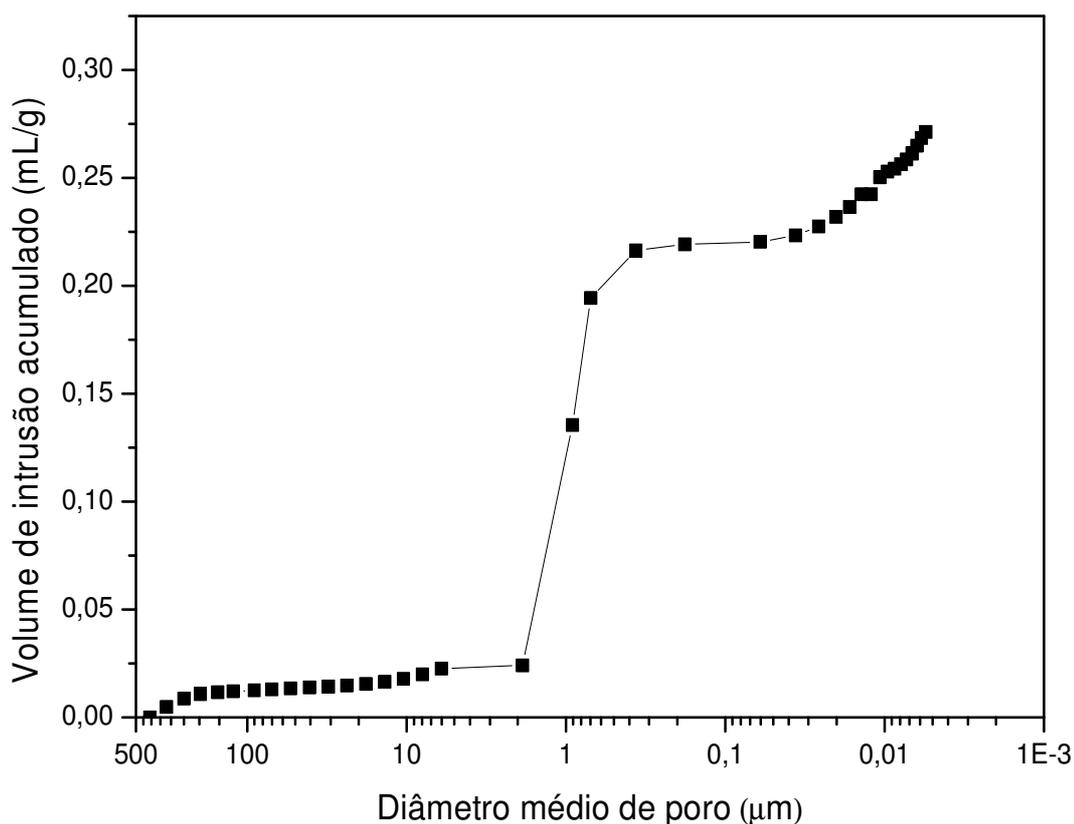
## 4.2 Suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina)

### 4.2.1 Porosimetria de Mercúrio

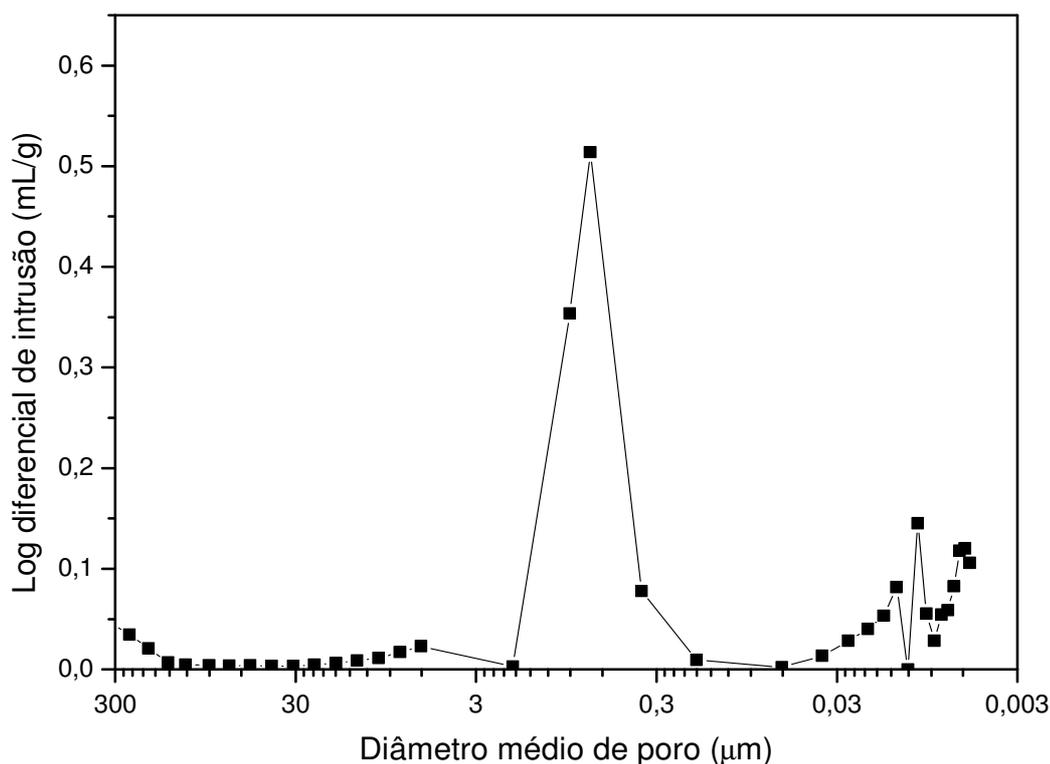
A Figura 27 apresenta o gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulada de mercúrio.

Observa-se que o suporte cerâmico apresenta a maioria de poros com diâmetro variando em torno de 0,71  $\mu\text{m}$ , como observado na inclinação da curva.

A Figura 28 apresenta o gráfico da distribuição dos diâmetros médios dos poros do suporte cerâmico. Verifica-se que o suporte apresenta uma estrutura unimodal e uma estreita distribuição de poros, sendo este um fator determinante para caracterizá-lo como altamente seletivo na faixa de 0,71  $\mu\text{m}$ .



**Figura 27** – Gráfico do diâmetro médio de poros do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte cerâmico.



**Figura 28** – Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte.

Os valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte cerâmico estão apresentados na Tabela 6.

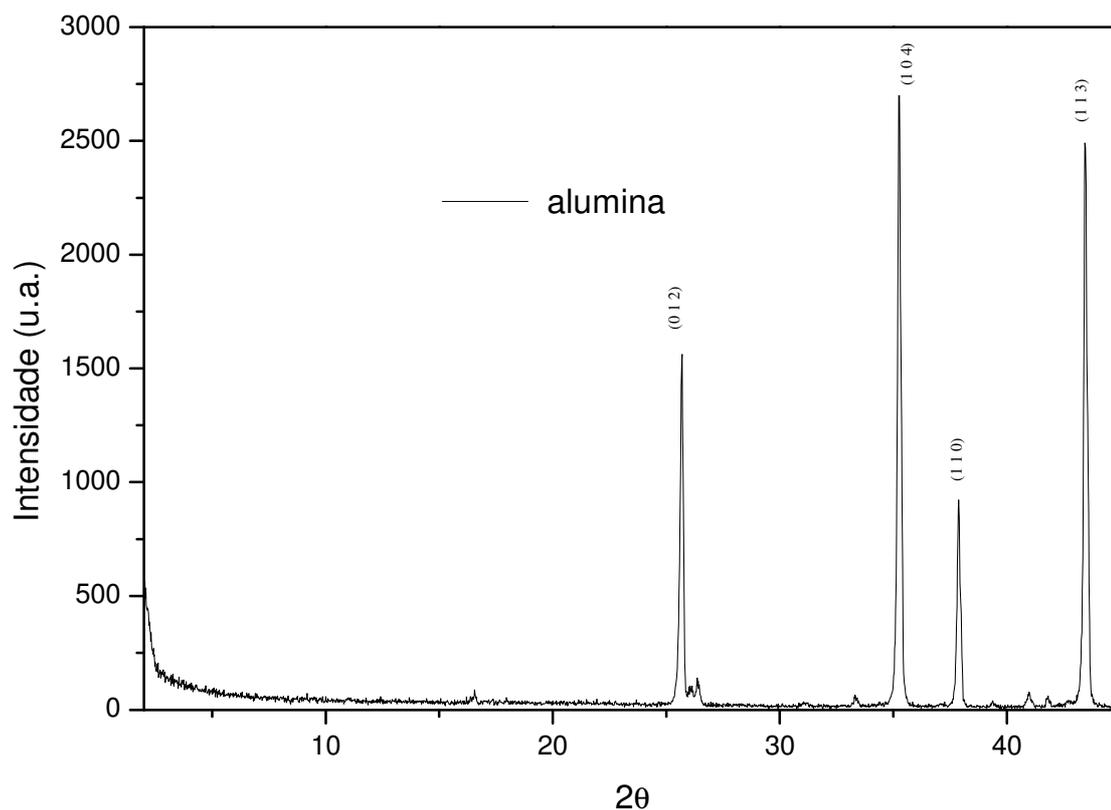
**Tabela 5** – Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte cerâmico.

	<b>Diâmetro médio dos poros (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Porosidade</b>
Suporte cerâmico	0,71	33,37

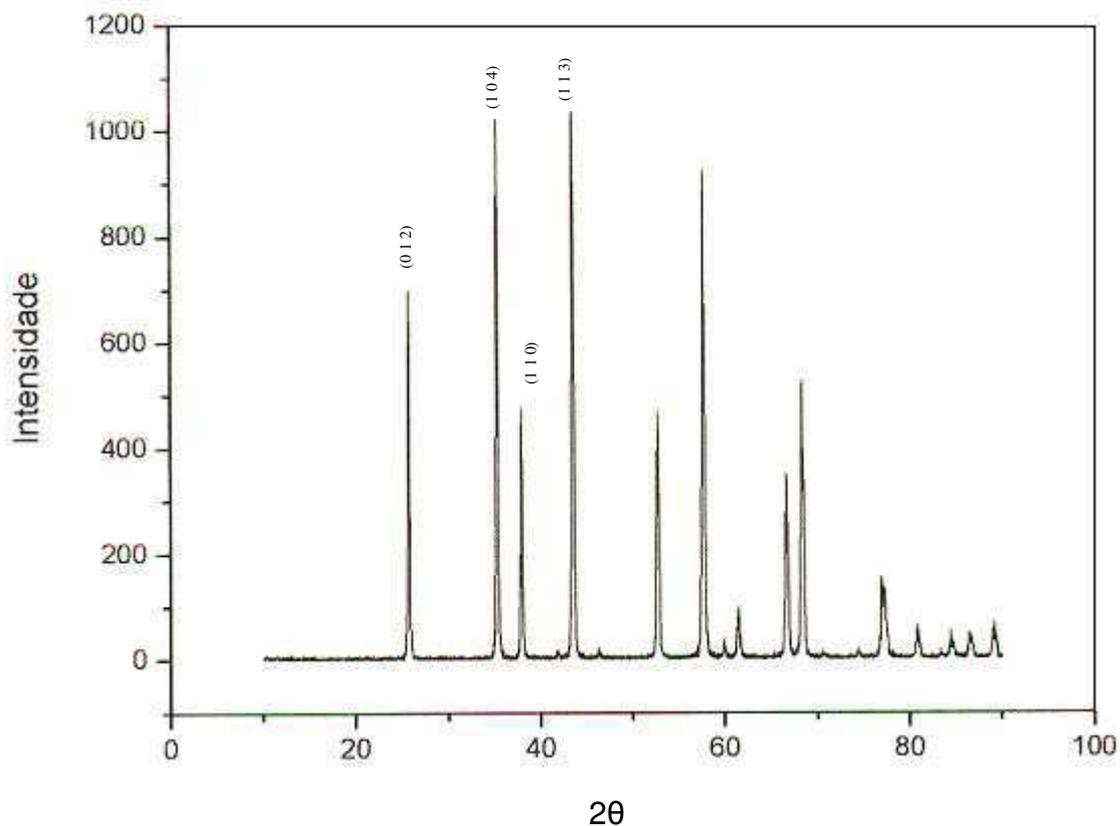
De acordo com os resultados pode-se observar pelo diâmetro médio dos poros que o suporte cerâmico pode ser classificado como suporte cerâmico de microfiltração. Em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros é muito provável que o suporte tenha alta seletividade.

#### 4.2.2 Difração de Raios X

Na Figura 29 é apresentado o difratograma de raios X do suporte poroso de  $\alpha$ -alumina. E na Figura 30 é apresentado o difratograma padrão da  $\alpha$ -alumina para fins de comparação, obtido de FREITAS et al., 2006 considerado puro e cristalino.



**Figura 29** – Difratograma de Raios X do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

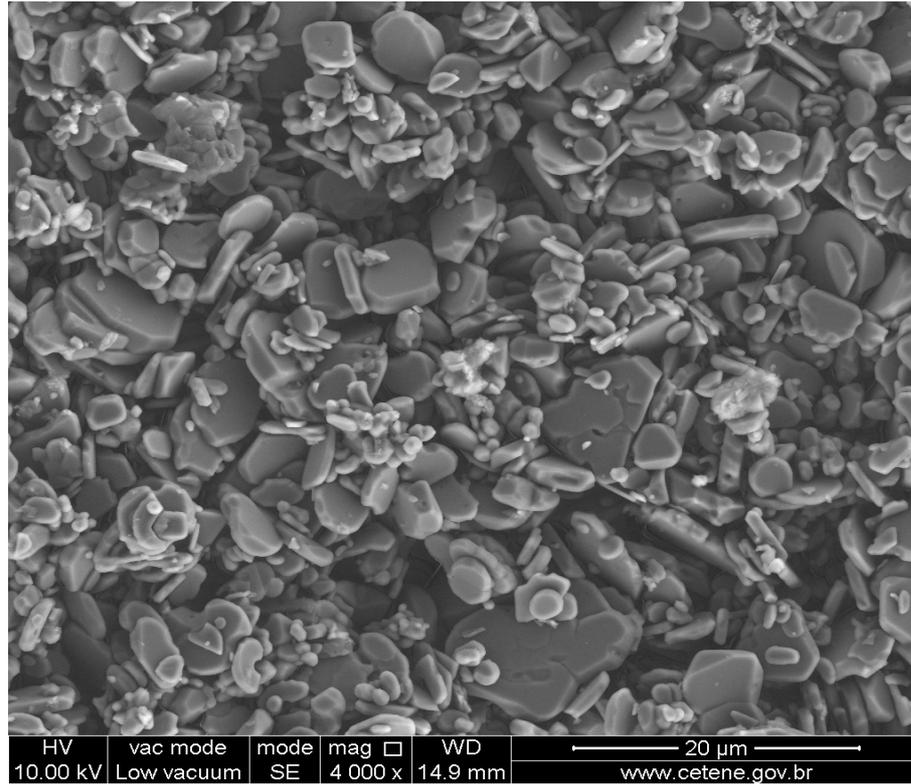


**Figura 30** – Difratograma padrão da alumina

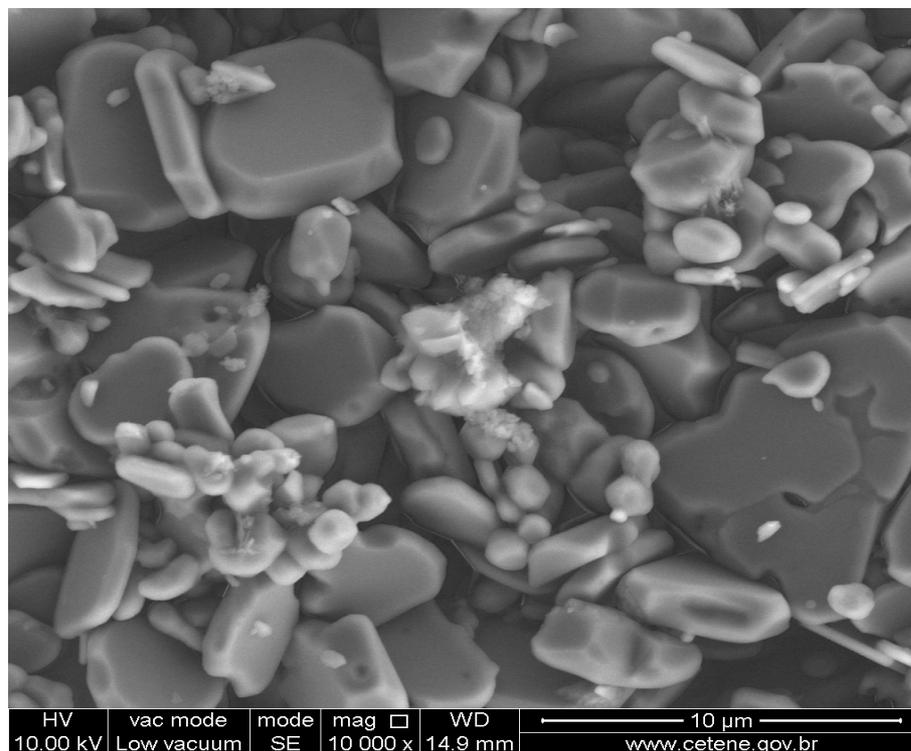
Comparando-se os difratogramas pode-se observar a formação dos picos característicos do óxido de alumínio na região correspondente a  $2\theta = 25 - 45^\circ$  e que os picos são coincidentes, mostrando que a amostra possui a estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina. Não foi observada a presença de picos adicionais.

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 31(a e b) apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do suporte poroso, em diferentes magnitudes.



a



b

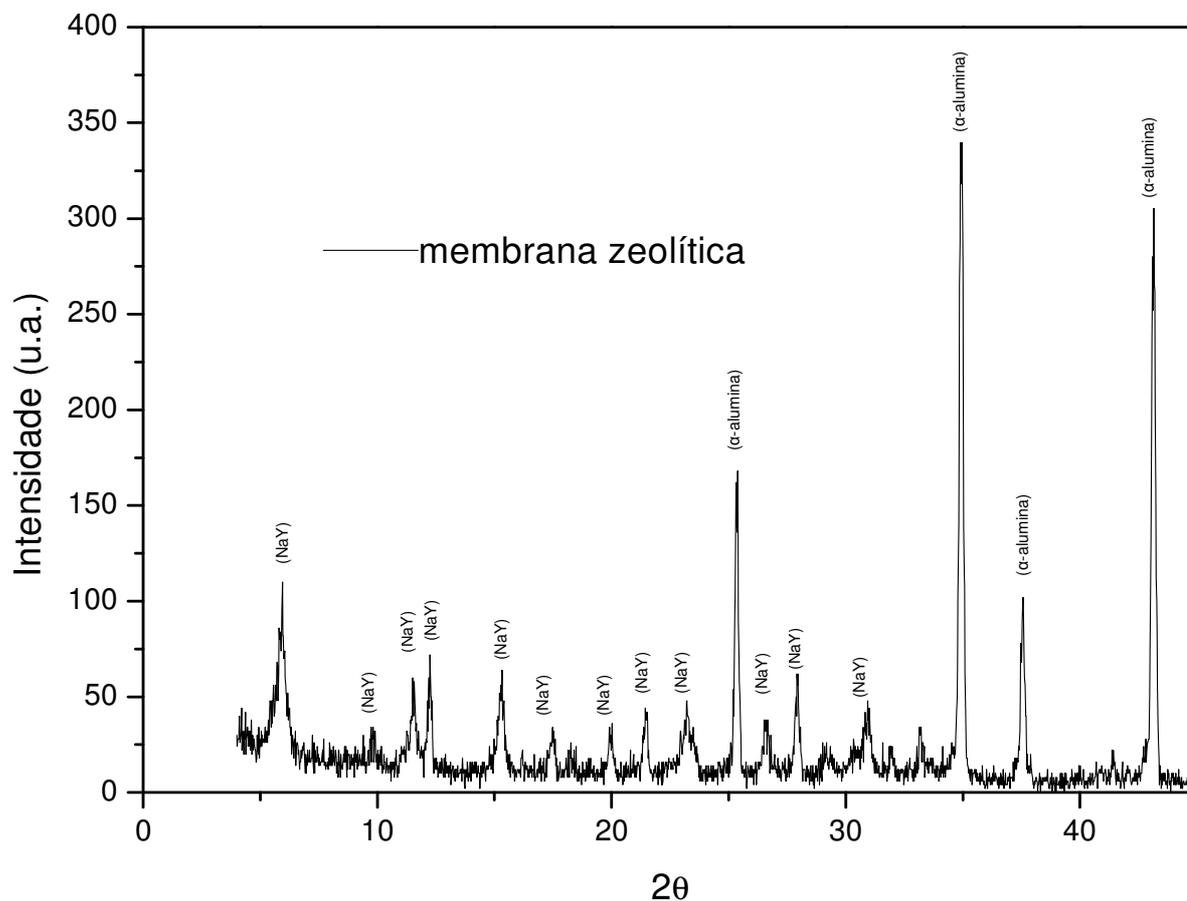
**Figura 31** – Micrografias do suporte ( $\alpha$ -alumina) nas magnitudes: (a) 4000 vezes e (b) 10000 vezes.

As micrografias mostram que o suporte cerâmico apresenta grãos distribuídos de forma heterogênea, mas sem fissuras sobre as camadas onde há a presença de poros intergranulares.

### 4.3 Membrana Zeolítica

#### 4.3.1 Difração de Raios X

A Figura 32 mostra a análise de raios X da membrana zeolítica, sintetizada mediante o método de síntese hidrotérmica com semente (crescimento secundário) - rubbing.



**Figura 32** – Difratograma de raios X da membrana zeolítica (zeólita Y/( $\alpha$ -alumina)).

Comparando os picos obtidos (Figura 32) com os da Zeólita Y (Figura 24) e suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) (Figura 29), observa-se que as fases cristalinas presentes são zeólita Y e suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina). Os principais picos estão assinalados.

Tem-se relatado na literatura (BOUDREAU, 1999) que na síntese de zeólitas crescem sementes de cristais a partir do início da síntese, enquanto um período de indução é observado para nucleação, ambos os processos de nucleação e crescimento tornam-se dissociados. Para o caso particular de filmes de zeólita, a semeadura do suporte é relatada por ser uma abordagem eficaz para melhorar a qualidade e a reprodutibilidade da síntese de membrana (BOUDREAU, 1999). Este método envolve duas etapas subseqüentes: (1) semeadura da superfície do suporte com sementes de cristais de zeólita e (2) o crescimento das sementes de zeólita por síntese hidrotérmica.

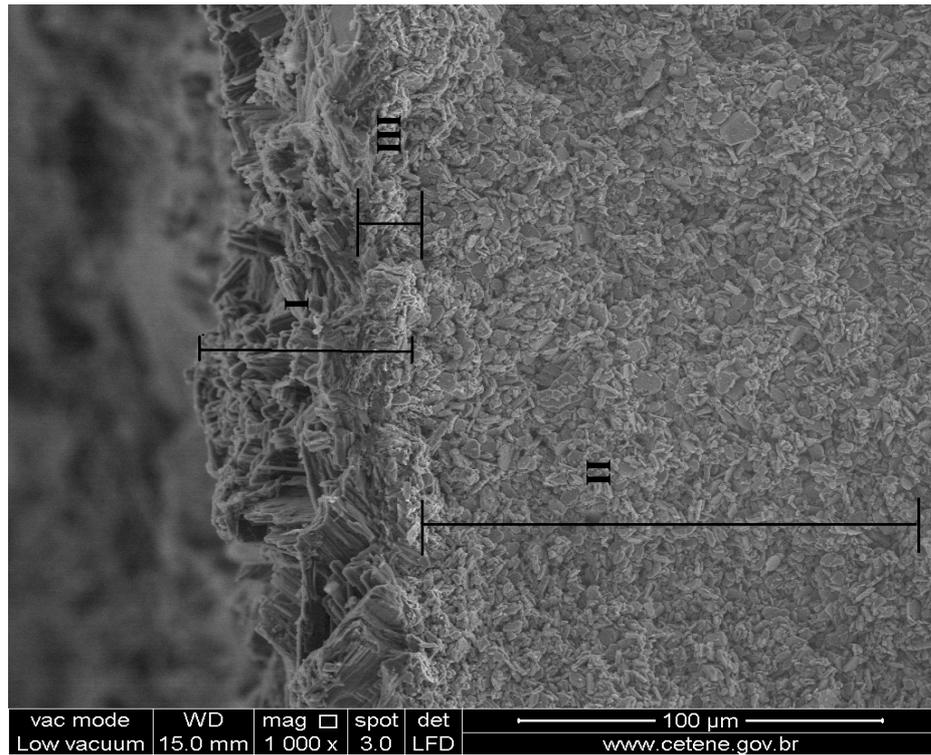
Do exposto acima, pode-se concluir que o método de Síntese hidrotérmica com semente (método do crescimento secundário) – rubbing foi bastante eficaz.

#### **4.3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

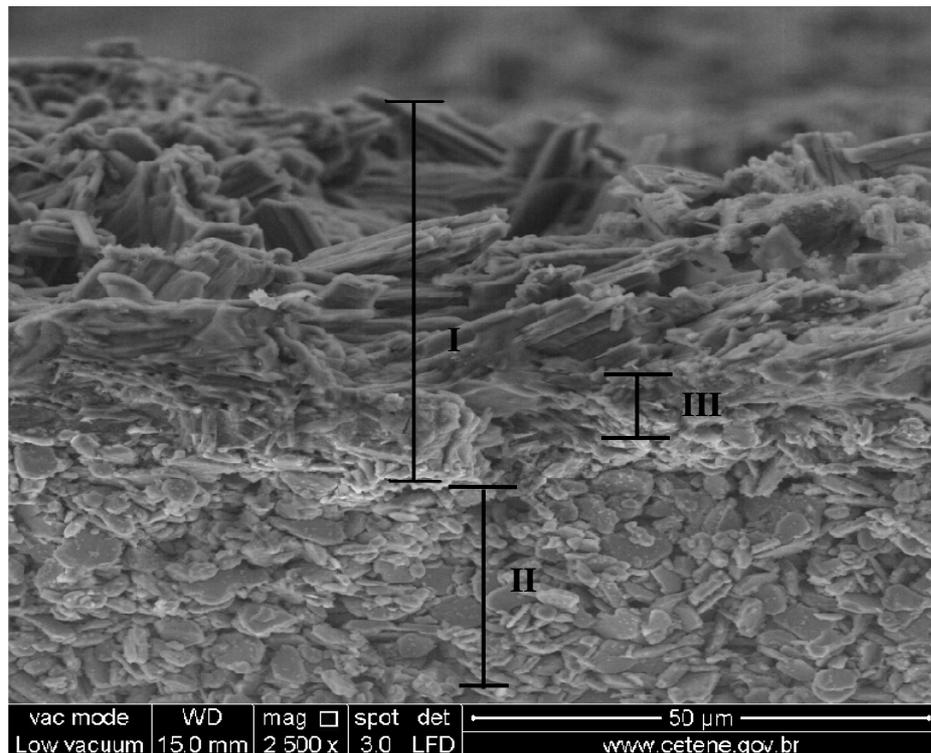
As Figuras 33(a e b) mostram imagens da secção transversal, em diferentes magnitudes da membrana zeolítica.

Existem 3 zonas na seção transversal. Na região (I), verifica-se a formação de um filme zeolítico homogêneo e uniforme, o qual é composto por policristalitos da zeólita Y. Na zona (II), verifica-se a morfologia do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina), pois ao confrontar a micrografia da Figura 33 com a micrografia da Figura 31, é possível identificar a morfologia do suporte cerâmico. Na região (III) observa-se a imagem da interface entre a zeólita Y e o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

Essas imagens corroboram com os resultados de Difração de Raios X da membrana zeolítica (Figura 32), onde é possível definir com nitidez distintas fases. As fases cristalinas da zeólita Y e do suporte poroso ( $\alpha$ -alumina) respectivamente.



a



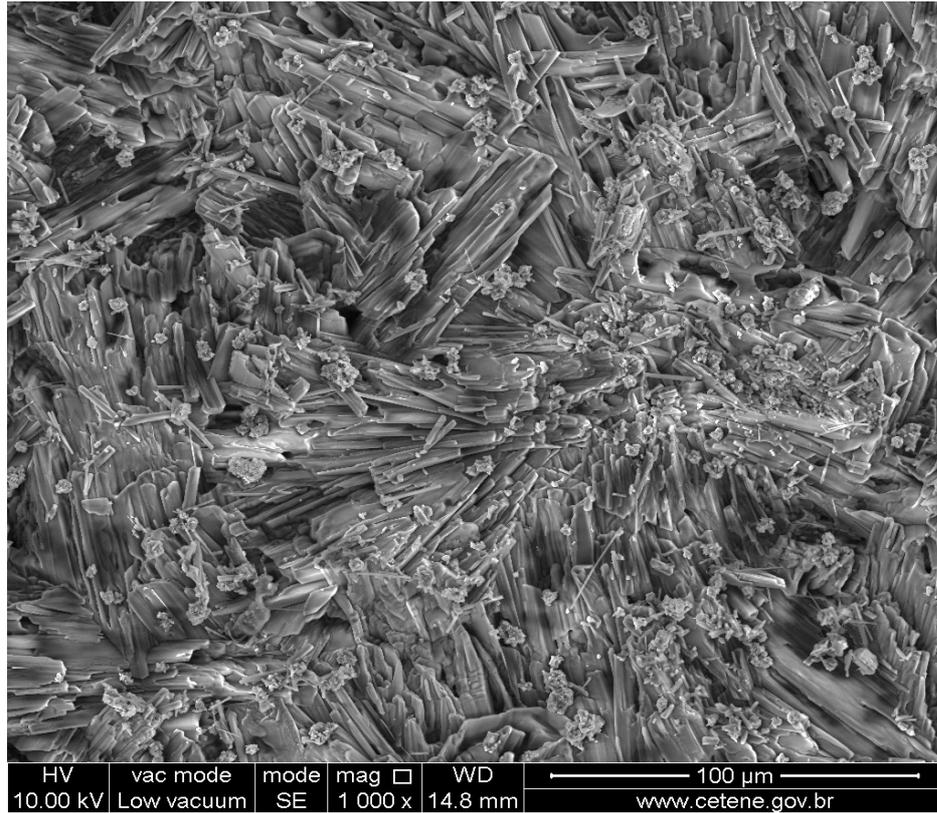
b

**Figura 33** – Micrografias da seção transversal da membrana zeolítica (Zeólita Y/( $\alpha$ -alumina) obtida por Síntese hidrotérmica com semente (método do crescimento secundário) – rubbing, nas magnitudes: (a) 1000 vezes e (b) 2500 vezes.

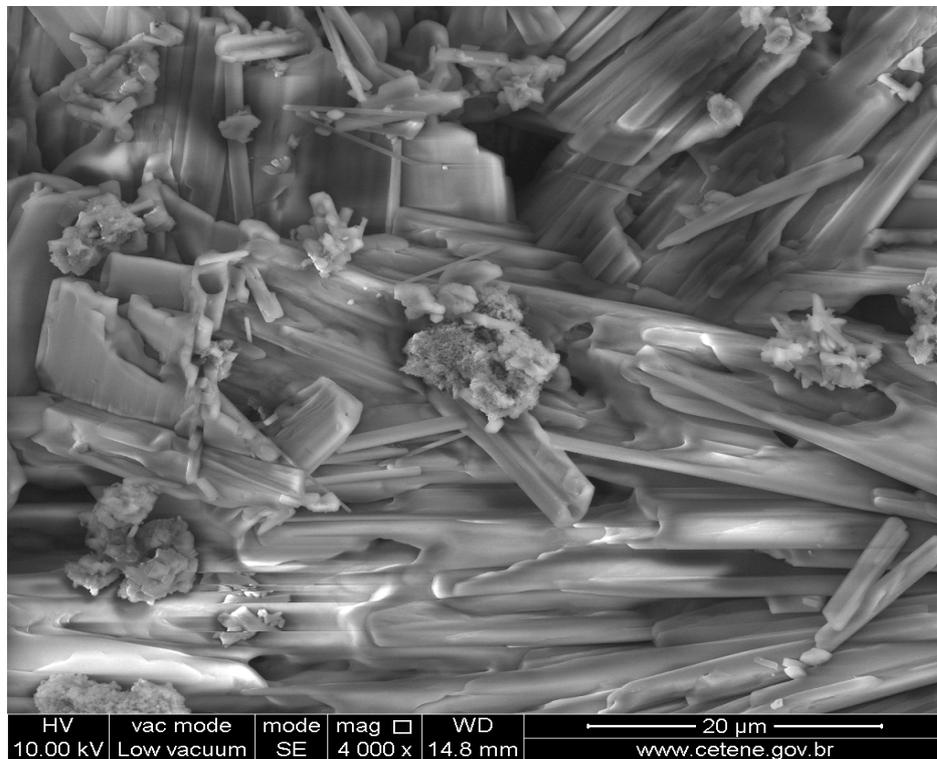
A partir das observações da micrografia eletrônica de varredura (Figuras 33), é possível verificar que a membrana zeolítica Y apresenta morfologia diferente da literatura (KUSAKABE, 1998). Esta evidência é em função do método de preparação da membrana zeolítica Y. Além das variáveis de composição da mistura reacional (fonte dos reagentes, quantidade de reagente,...) tem-se as variáveis físicas que diretamente agem sobre a formação da estrutura e conseqüentemente sobre a morfologia: tempo e temperatura de síntese e agitação do meio reacional na cristalização (NAGY, et al., 1998). O mecanismo de preparação, em geral, obedece às seguintes etapas: dissolução de reagentes, Formação de núcleos e Crescimento de cristais. As características do produto são funções dos parâmetros de síntese conforme foi explicado anteriormente.

Como o método utilizado na preparação das membranas foi o método de fricção de sementes de zeólita Y na superfície do suporte, provavelmente o crescimento dos cristais no interior dos poros do suporte foi limitado até certo ponto, mas já na superfície externa foi formada uma camada zeolítica uniforme, pois os cristais de zeólita Y que ali foram semeados cresceram em uma segunda etapa através da síntese hidrotérmica.

As figuras 34(a e b) exibem a superfície da membrana zeolítica (zeólita Y/  $\alpha$ -alumina), onde observa-se um alto nível de cristalização do filme zeolítico e ainda a presença de diversos poros intergranulares. O filme zeolítico encontra-se firmemente aderido à superfície do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).



a



b

**Figura 34** – Micrografias da superfície da membrana zeolítica (Zeólita Y/( $\alpha$ -alumina) nas magnitudes: (a) 1000 vezes e (b) 4000 vezes.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais permitem diversas conclusões a cerca do desenvolvimento dos materiais: zeólita Y, suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) e membrana zeolítica (zeólita Y/  $\alpha$ -alumina).

Os resultados de análise química, obtidos por espectroscopia de raios x, demonstraram que a composição química da amostra analisada é típica de uma zeólita Y.

Através da difração de raios x, foi possível verificar que o método de síntese empregado, método de síntese hidrotérmica, foi efetivo na obtenção da zeólita Y. O difratograma apresentou picos característicos de uma zeólita Y quando comparada ao padrão.

Os resultados obtidos por DRX para o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) demonstraram a formação de picos característicos do óxido de alumínio, os materiais são cristalinos e puros.

De acordo com os resultados de porosimetria de mercúrio pode-se concluir pelo diâmetro médio dos poros que o suporte pode ser classificado como suporte de microfiltração; atributo típico de membranas de  $\alpha$ -alumina.

Através da técnica de difração de raios x observou-se que a membrana zeolítica analisada apresentou picos de materiais cristalinos sendo tais picos característicos da alumina e da zeólita Y, demonstrando assim, que a zeólita Y está nos poros do suporte poroso de  $\alpha$ -alumina.

A análise das micrografias confirma a formação de microestruturas características da zeólita Y e da  $\alpha$ -alumina.

As análises para a caracterização dos materiais em questão (suporte poroso, zeólita NaY e membrana zeolítica) são complementares e a partir de uma avaliação seqüencial conclui-se que a técnica utilizada (síntese indireta) para preparação da membrana zeolítica foi eficaz e economicamente viável.

O período de síntese para obtenção das membranas zeolíticas foi relativamente curto e não foi necessário o uso de agentes direcionadores

Portanto chega-se a conclusão que é possível sintetizar a membrana zeolítica através de rotas mais econômicas como o procedimento proposto: método do

crescimento secundário – rubbing, que emprega menores quantidades de reagentes, tornando o processo de síntese desses materiais viável e econômico.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a qualidade das membranas confeccionadas pelo do método de crescimento secundário em relação ao fluxo através testes de separação de líquidos.

Avaliar a seletividade das membranas através de testes catalíticos.

Estudo da estabilidade das membranas após modificações químicas sofridas em relação ao fluxo permeado.

Estudo da Estabilidade Térmica e mecânica quando expostas a pressão e temperaturas mais elevadas.

Análise econômica da reprodutibilidade das membranas em maior escala.

Realizar testes de separação de gases  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ARRUEBO, M. IRUSTA, S., MALLABA, R., PINA, M. P., TÉLLEZ, C., CORONAS, J., HERGUIDO, J., MENÉNDEZ, M., SANTAMARÍA, J., **Investigacion sobre membranas inorgánicas**, grupo de catálises, separaciones moleculares e ingeniería do reator (CREG), Universidad de Zaragoza, (2006).

BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; **Atlas of Zeolite Framework Types**, Fifth Revised Edition, Elsevier: Amsterdam, (2001).

BARBOSA, A. S.; **Síntese e Caracterização dos Sólidos: Zeólita MCM-22 e Membrana Zeolítica (MCM-22/A-Alumina)**, Dissertação de Mestrado, Campina Grande, Brasil, (2009).

BARRER, R.M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. Londres: Academic Press, (1982).

BARSI, F. V., **Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al**, Dissertação de Mestrado. UFSCar, (2005).

BALL, P.; **Designing the Molecular World - Chemistry at the Frontier**, Princeton University Press, Princeton, (1994).

BENITO, J.M., CONESA, A., RODRÍGUEZ, M.A., Bol. Soc. Esp. Ceram. V., **Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización**, V.43, p. 829-842 (2004).

BERNAL, M. P., XOMERITAKIS, G., TSAPATSIS, M.; **Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth**, Catal. Today, v. 67, p.101-107, (2001).

BODDEKER, K. W. **Journal Membrane Science**. Commentary: tracing membrane science, 100 (1),p.65-68, (1995).

BORGES, C.P., **Separação da Mistura de Metano/Dióxido de Carbono por Permeação em Membranas de Poliuretano**. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, (1985).

BOUDREAU, L. C.; KUCK, J. A.; TSAPATSIS, M., **Deposition of oriented zeolite A films in situ and secondary growth**. Journal of Membrane Science. v. 152, p. 41 - 59, (1999).

BRECK, D. W.; **Zeolite Molecular Sieves**, Wiley, Nova Iorque, (1974).

CAOVILLA, M., **Síntese de zeólita ZSM-5 sobre suportes cerâmicos**, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), (2005).

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

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

CASADO, L.; MALLADA, R.; TELLEZ, C.; CORONAS, J.; MENENDEZ, M.; SANTAMARIA, J., **Preparation, characterization and pervaporation performance of mordenite membranes**. Journal of Membrane Science. v. 216, p. 135 – 147, (2003).

CASTEL, B., **Les Alumines et leurs applications**. Paris: Nathan. Communication, (1990).

CHERYAN, M., **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster: Technomic Publ., (1998).

CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**, Washington: Bureau of Mines, p. 21, (Information Circular; 9140), (1987).

CONSTANTINO, V.R.L., ARAKI, K., SILVA, D. O., OLIVEIRA, W. **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em alguns experimentos didáticos**. Química Nova, v. 25, p. 490-498, (2002).

CORONAS, J. FALCONER, J.L., NOBLE, R.D., **Preparation, Characterization and permeation properties of tubular ZSM-5 composite membranes**, Aiche J., V. 43, (1997).

CORONAS J., SANTAMARÍA J., **Separations using zeolite membranes**, *Separ. Purif. Method.*, p. 28-127, (1999).

COT, L., **Inorganic Membranes: Preparation, Characterization, and Specific Applications**. Industr. Ceramics, v.8, no1, (1988).

COT, L., BURGGRAAF, A. J., **Fundamentals of Inorganic Membranes Science and Technology**, 1<sup>st</sup> Ed., Elsevier, Amsterdam (1996).

COT, L., AYRAL, A., DURAND, J., GUIZARD, C., HVNANIAN, N., LABORT, A. J. A., **Inorganic membranes and solid state sciences**, Solid State Sci. v.2, p.313-334, (2000).

CRISPIM, A. C.; SILVA, V. J.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F., **Síntese e caracterização de membrana zeolítica (nazsm- 5/alumina)**, VI Congresso de Iniciação Científica da UFCG, Campina grande, (2009).

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, n. 2, p. 3-15, (2003).

FREITAS, N. L.; MELO, A. G. B.; ANDRADE, E. G.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M., **Alfa-Alumina Sintetizada por Reação de Combustão: Estudo do Tempo de Moagem**, 17<sup>o</sup> CBECIMat, Brasil, (2006).

GIANNETTO, G., **Zeolitas**, Edit - Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, (1989).

GONÇALVES, V. L. C., **Acidez de Brönsted de Sólidos Ácidos: Um Estudo de Correlação Linear de Energia Livre para Troca H/D**, Tese em Química Orgânica, (IQ-UFRJ), Rio de Janeiro, p. 22-26, (2006).

GONZAGA, A. C., **Desenvolvimento de nanocatalisadores (Fe/ZSM-5) destinados a reação de Fischer-Tropsch**, monografia, (UFCG), Campina grande, p. 67-77, (2007).

GUILLOU, F.; ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; VALTCHER, V.; **Synthesis of FAU-type zeolite membrane: An original in situ process focusing on the rheological control of gel-like precursor species**, Microporous and Mesoporous Materials v.119, p.1–8, (2009).

HABERT, A.C., BORGES C.P., NOBREGA, R., **Processos de Separação com Membranas**, Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ- Programa de Engenharia Química, (1997).

HABERT, A.C., BORGES C.P., NOBREGA, R., **Processos de Separação com Membranas**, Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ- Programa de Engenharia Química, (2006).

HAIYANG, J.; BAOQUAN, Z.; LIN, Y. S.; LI, Y.; **Synthesis of zeólita Membranes**, Chinese Science Bulletin, v. 49, No. 24, p.2547-2554, (2004).

HRILJAC, J.J., EDDY, M.M., CHEETHAM, A.K., DONOHUE, J.A., RAY, G.J., **Pattern xdr**, J. Solid State Chem., v.106, p. 66-72 (1993).

HSIEH, H. P., **General Characteristics of Inorganic Membranes**. In: Inorganic Membranes: Synthesis and Applications", R. R. Bhave (eds.), Chapman & Hall, London, (1991).

KARGE, H. G.; MAVRODINOVA, V., ZHENG, Z., BEYER, H., **Cracking of n-decane over Lanthanum Y catalysts. Comparison of Lanthanum Y catalysts obtained by solid-state ion exchange and ion exchange in solution**, Applied Catalysis, v.75, p.343-358, (1991).

KITA, H.; ASAMURA, H.; TANAKA, K.; OKAMOTO, K. I. **Preparation and pervaporation properties of X- and Y-type zeolite membranes.** ACS Symp. Ser. v. 744, p. 330 - 341, (2000).

KUSAKABE, K.; KURODA, T.; MOROOKA, S., **Separation of carbon dioxide from nitrogen using ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes formed on porous support tubes,** Journal of Membrane Scienc, v.148, p. 13-23, (1998).

LABORT, A., JULBE, A., RANDON, J., GUIZARD, C., COT, L., **First Int. Conf. Inorg. Membrane,** Montpellier, France, 381 (1989).

LEE, H.; DUTTA, P. K., **Synthesis of free-standing chabazite films.** Microporous and Mesoporous Materials. v. 38, p. 151 – 159, (2000).

LIN, X.; KITA, H.; OKAMOTO, K. I., **Silicate membrane preparation, characterization and separation performance.** Ind. Eng. Chem. Res. v. 40, p. 4069 – 4078, (2001).

LUNA, F. J., **Modificação de zeólitas para uso em catálise,** *Quim. Nova*, v. 24, No. 6, p. 885-892, (2001).

LUZ, A. B., **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais,** Série Tecnologia Mineral, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, (1994).

MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O., **Peneiras moleculares selecionando as moléculas pelo seu tamanho,** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial, (2001).

MÉIER, W.M., OLSON, D.H., **Atlas of Zeolites Structure Types;** 3. ed. rev. London, Butterworth; Heinemann, (1992).

MYATT, G. J.; BUDD, P.M.; PRINCE, C.; CARR, S. W., **Synthesis of a zeólita NaA membrane,** Journal of Materials Chemical, v. 2, p. 1103 – 1104, (1992).

MILTON, R. M., **Molecular Sieves,** Soc. Chem. Ind., London, p. 199 (1968).

MULDER, M., **Basic Principles of Membrane Technology,** Kluwer acad.Pub (1991).

MULDER, M., **Basic Principles of Membranes Technology,** second edition, Kluwer Academic Publishers Boston, p. 564, (2000).

NAGY, J.B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I., **Synthesis, Characterization and use of zeolitic microporous materials.** 1ed., Hungria, Ed. DecaGen Ltd., p.192, (1998).

NASCIMENTO, J. F., **Avaliação de Membranas de Osmose Reversa no Tratamento de Águas de Purga de Torres de Refrigeração de Industria**

**Petrolífera Com Finalidade de Reuso**, UFF, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química , UFF, (2004).

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; AGUIAR, E. F. S., **Troca Iônica no Estado Sólido de Európio em Zeolita Y: Influencia do Tempo de Reação**, QUÍMICA NOVA, 21(2) (1998).

NAVAJAS, A.; MALLADA, R.; TELLEZ, C.; CORONAS, J.; MENENDEZ, SANTAMARIA, J., **Preparation of mordenite membranes for pervaporation of water/ethanol mixtures**. Desalination, v. 148, p. 25 – 29, (2002).

NIKOLAKIZ, V.; XOMERITAKIS, G.; ABIBI, A.; DICKSON, M.; TSAPATSI, M.; VLACHOS, D. G., **Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures**, Journal of Membrane Science, v. 184, p.209-219, (2001).

NOBLE, R.D., STERN, S.A., **Membrane Separations Technology – Principles and Applications**. Edited by NOBLE, R.D., STERN, S.A., p. 718, (1995).

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

OKAMOTO, K., KITA, H., KORII, K., TANAKA, K.: **Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures**, Ind. Eng. Chem. Res, v.40, p.163-175, (2001).

REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, Inc., NY., (1995).

ROSA, D. S., SALVINI, V. R., PANDOLFELLI, V. C., **Processamento e avaliação das propriedades de tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões**, Cerâmica, v. 52, p.167-171 (2006).

RANGEL, M. C., **Membranas inorgânicas e reatores catalíticos**, Química nova, v.20, p.5, (1997).

SÁNCHEZ, A. G.; **Isomerización de Epóxidos Lineales en Fase Líquida Sobre Catalizadores Heterogéneos**, Tesis Doctoral, Móstoles/Espanha, (2005).

SANO, T., **International Workshop on Zeolitic Membranes and Films Post Conference of Icims**, Proceedings, p. 47-50, Gifu - Japan, (1998).

SOUZA, P. S., **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed., São Paulo: Edgard Blücher. v. 1, p. 408, (1989).

SANTOS, M. S. F., LIRA, H. L., RODRIGUES, M. G. F., **Preparação e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5**, 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Materiais, São Pedro, São Paulo, (2000).

SANTOS, M. S. F., SILVA, M. L. P., RODRIGUES, M. G. F., LIRA, H. L., RIOS, S. P. O., FERNADES, R., **Efeito da calcinação na preparação de membranas zeolíticas**, 45º Congresso de Cerâmica, Florianópolis, Santa Catarina, (2001).

SANTOS, M. S. F., LIRA, H. L., RODRIGUES, M. G. F., **Preparação e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5**, III congresso Ibero-Americano em ciências e Tecnologia de Membranas, Aveiro, Portugal, (2001).

SANTOS, M. S. F., LIRA, H. L., RODRIGUES, M. G. F., **Síntese de filmes de zeólitas ZSM-5 e Y sobre membranas cerâmicas**, 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, (2003).

SHIMADZU DO BRASIL. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva. Disponível em: <[http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/espectrometros/raios\\_x/eds/edx.aspx](http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/espectrometros/raios_x/eds/edx.aspx)>. Acesso em: 02 jan. 2009.

SIERRA, S. A., BAMALA A. C. P., CERESUELA, J. C., RAMIRO, J. S., **Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios**, Mapfre Seguridad. Nº 87 - Tercer Trimestre (2002).

SILVA, A.A., **Estudos de Membranas Cerâmicas na Separação de Água/Óleo**. Monografia, UFCG/PB, (2003).

SUTHERLAND, J.; FREE, M.J., **A method for monitoring leakage through membranes during ultrafiltration of milk**, Journal Dairy Technology, Austr, (1991).

TETTENHORST, R., HOFMANN, D. A., **Crystal chemistry of boehmite**, Clays and Clay Minerals, v. 28. p. 373-380, (1980).

TITUS, M. P., **Preparation, characterization and modeling of zeolite NA Membranes for the pervaporation dehydration for alcohol mixtures**, Tesi doctoral, Barcelona, 29 maig, (2006)

VERINGA, H. J.; TERPSTRA, R. A.; PHILIPSE, A. P. **Applications and design of porous ceramic structures**. In: DAVIDGE, R.W.; VAN DE VOORDE, M. H. Designing with structural ceramics. Londres: Elsevier Applied Science, p. 312-320. (1990).

WEBER, R.; CHMIEL H.; MAVROV, V., **Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes**, Desalination, V. 157, p. 113-125, (2003).

YANG, C., ZHANG, G., XU, N., SHI, J., **Preparation and application in oil-water separation of ZrO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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).

## **ANEXO**

### CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Fase 1: Curso de disciplinas do Mestrado.

Fase 2: Atualizações da Revisão Bibliográfica.

Fase 3: Planejamento dos experimentos de preparação da zeólita (Y).

Fase 4: Preparação e caracterização das zeólita Y.

Fase 5: Caracterização do suporte (membrana cerâmica).

Fase 6: Preparação das membranas zeolíticas (Y/membrana cerâmica).

Fase 7: Caracterização das membranas zeolíticas (Y/membrana cerâmica)

Fase 8: Redação Final e Defesa da Dissertação de mestrado.

Fase 9: Entrega de relatórios e apresentações parciais do trabalho de dissertação junto ao PRH-25.