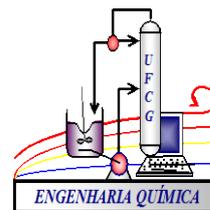




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA EM ENGENHARIA QUÍMICA



LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS: ZEÓLITA MCM-22 E MEMBRANA
ZEOLÍTICA (MCM-22/ α -ALUMINA)

Antonielly dos Santos Barbosa

Campina Grande – PB

2009

Antonielly dos Santos Barbosa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS: ZEÓLITA MCM-22 E MEMBRANA
ZEOLÍTICA (MCM-22/ α -ALUMINA)**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande - PB

2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B238s

2009 Barbosa, Antonielly dos Santos.

Síntese e caracterização dos sólidos: zeólita MCM-22 e membrana zeolítica (MCM-22/ α -ALUMINA) / Antonielly dos Santos Barbosa. — Campina Grande, 2009.

96 f.: il.

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

Referências.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

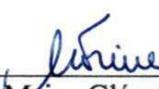
1. MCM-22. 2. Membranas Cerâmicas. 3. Membranas Zeolíticas. 4. Mistura Mecânica. 5. Rubbing. I. Título.

CDU – 661.183.6(043)

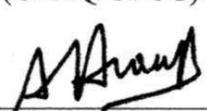
Antonielly dos Santos Barbosa

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS: ZEÓLITA MCM-22 E MEMBRANA
ZEOLÍTICA (MCM-22/ α -ALUMINA)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO aprovada em 29 / 09 / 2009, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:



Prof.^a Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
- Orientadora -
(UAEQ/UFCG)



Prof.^o Dr. Antonio Souza de Araújo
- Examinador Externo -
(DQ/UFRN)



Prof.^a Dra. Alfredina dos Santos Araújo
- Examinadora Externa -
(UAEQ/UFCG)

Campina Grande – PB

2009

UFCG/BIBLIOTECA

A **Deus**, pela dádiva da vida e por, em muitos momentos aflitivos, proporcionar-me a sua paz e a serenidade para enfrentar os obstáculos que me atravessavam e superar os desafios.

Aos meus pais, **Antonio e Severina**, por me darem a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade, não bastaria um obrigado. A vocês, que iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que os trilhassem sem medo e cheios de esperanças.

A minha orientadora, **Prof. Meiry Gláucia Freire Rodrigues**, quem admiro não só pela inteligência e intelectualidade, mas, especialmente, pela paixão e dedicação à atividade acadêmica. Agradeço não só pelo seu papel fundamental desempenhado para a realização desse trabalho, mas também pelo seu apoio e amizade.

A toda equipe do LABNOV, **Bianca, Everton, Liliane, Romulo, Simone, Valmir, Marcelo, Mariaugusta** pelo apoio, pelos momentos de descontração, pelo carinho e amizade fornecidos a mim em todo este tempo de convivência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o curso de mestrado nesta instituição.

A todos os funcionários desta Universidade, em especial aos do Departamento de Engenharia Química, **Maricé e Eranildo**, por seus serviços prestados com bom humor e alegria.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

BARBOSA, A. S. Síntese e Caracterização dos Sólidos: Zeólita MCM-22 e Membrana Zeolítica (MCM-22/ α -alumina). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver materiais do tipo: zeólita MCM-22, suporte cerâmico e membranas zeolíticas (MCM-22/ α -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 ATD/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/ α -alumina) foram preparadas através de três métodos: síntese hidrotérmica, crescimento secundário (Rubbing) e mistura mecânica e caracterizadas 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 esféricas. As curvas de ATD/TG mostraram que enquanto a MCM-22 cristaliza, a quantidade de material orgânico retida no sólido aumenta. Os resultados obtidos para o suporte cerâmico (α -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. Devido aos diâmetros médios 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/ α -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/ α -alumina). Através da microscopia eletrônica de varredura verifica-se na membrana zeolítica que cristais com formato esféricos encontram-se dispersos ao suporte cerâmico α -alumina.

Palavras-Chave: MCM-22, Membranas Cerâmicas, Membranas Zeolíticas, Mistura Mecânica, Rubbing.

BARBOSA, A. S. Synthesis and Characterization of Materials: Zeolite MCM-22 and zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina). Dissertation. Federal University of Campina Grande - UFCG. Advisor: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

Abstract

This study aimed to develop general-type materials: zeolite MCM-22, ceramic support membranes and zeolite (MCM-22 / α -alumina). The study was conducted in three parts described as follows: In Part 1 the preparation of zeolite MCM-22 was performed following the method of hydrothermal synthesis, varying the crystallization time (8 to 10 days). Several characterizations (XRD, EDX, SEM and DTA / TG) were performed. In Part 2 the ceramic support was prepared by molding technique and subsequently subjected to sintering temperature of 1400 ° C/1h and characterized (XRD, SEM and mercury porosimetry). In Part 3 zeolite membranes (MCM-22 / α -alumina) were prepared by three methods: (a) hydrothermal synthesis, (b) secondary growth (Rubbing) and (c) mechanical mixture and characterized by XRD and SEM. The achievement of zeolite MCM-22 could be confirmed by X-ray diffraction, but the material became more crystalline with increasing time of crystallization. From the images obtained by SEM, we could analyze the zeolites are composed of clusters of particles of spherical shape. The curves of DTA / TG showed that while the MCM-22 crystallized, the amount of organic material retained in the solid increases. The results obtained for the ceramic support (α -alumina) showed that it has characteristic peaks of aluminum oxide. Through the micrographs we observed a heterogeneous microstructure with a compact, without cracks on the layers. Because the average pore diameters obtained by mercury porosimetry, the media can be classified as microfiltration. Through the method of hydrothermal synthesis was not observed that the formation of crystals of zeolite MCM-22 zeolite in the membrane, being observed only peaks characteristic of alumina in the XRD. The micrographs confirmed the results observed in XRD, where it is observed that there was no layer formation of zeolite MCM-22 on the surface of the ceramic support. According to the XRD, for the method of secondary growth (Rubbing), we can observe that the zeolite MCM-22 synthesized on the ceramic support made crystal structure. The micrograph of the zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) showed the formation of a layer of zeolite on the ceramic support, where spherical-shaped crystals grew to the substrate. The diffractogram for mechanical mixing, showed characteristic peaks of zeolite MCM-22 and the ceramic support, confirming the formation of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina). By scanning electron microscopy it appears that the zeolite membrane crystals with spherical shape are dispersed to support ceramic α -alumina.

Keywords: MCM-22, Ceramic Membranes, Zeolite Membrane, Mechanical mixture, Rubbing.

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Condições de análises por EDX.	56
Tabela 2. Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996) e os obtidos neste trabalho.	58
Tabela 3. Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996) e os obtidos neste trabalho.	59
Tabela 4. Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996) e os obtidos neste trabalho.	59
Tabela 5. Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos por meio de difração de raios X das zeólitas MCM-22 correspondente ao oitavo, nono e décimo dia de cristalização.	63
Tabela 6. Composição química das amostras da zeólita MCM-22 com tempos de tratamento hidrotérmico de 8, 9 e 10 dias na forma de óxidos.	64
Tabela 7. Porcentagens de perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura, determinadas por ATG.	70
Tabela 8. Composição química do suporte cerâmico de α -alumina.	75
Tabela 9. Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte cerâmico.	78

LISTA DE FIGURA

Figura 1. Figura esquemática da rede de uma zeólita.	18
Figura 2. Tipos de seletividades com peneiras moleculares.	19
Figura 3. Estrutura da hexametilenoimina (HMI).	22
Figura 4. Representação esquemática da estrutura (MWW); (A) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si, (B) a grande cavidade MWW, no centro da representação (A) e (C) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos.	23
Figura 5. Representação esquemática estrutural da Zeólita MCM-22.	24
Figura 6. Estrutura lamelar individual da estrutura MWW.	25
Figura 7. Transporte de diferentes espécies através de uma membrana.	27
Figura 8. Quadro comparativo entre os processos clássicos e os processos com membranas.	28
Figura 9. Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas.	29
Figura 10. Diferentes formas do PSM (Filtração convencional e tangencial).	30
Figura 11. Representação esquemática de diferentes modelos de membranas.	38
Figura 12. Orientação esquemática de microcristais MFI em uma camada elevada da zeólita como um resultado de diferentes condições de síntese. (a) Cristalização direta in situ; (b) Cristalização suportada por sementes.	43
Figura 13. Comparação do mecanismo de formação da membrana zeolítica NaA sobre suporte poroso. a) sem e b) com a ajuda de sementes.	44
Figura 14. Diagrama de blocos da visão geral das etapas do trabalho de dissertação.	48
Figura 15. Diagrama de bloco das etapas de preparo da MCM-22 com variação no tempo de cristalização e desenvolvimento da membrana zeolítica MCM-22.	48
Figura 16. Sistema utilizado na síntese da zeólita.	49
Figura 17. Diagrama de blocos de preparação da zeólita MCM-22.	50
Figura 18. Suporte cerâmico sinterizado a 1400°C.	51
Figura 19. Diagrama de blocos do processo de obtenção do suporte cerâmico (- alumina).	51
Figura 20. Diagrama de blocos da síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) por síntese hidrotérmica.	53

Figura 21. Diagrama de blocos da síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - (<i>Rubbing</i>).	54
Figura 22. Diagrama de blocos da síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) através do método de mistura mecânica.	55
Figura 23. Difratoograma da zeólita MCM-22 obtido a partir da síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 8 dias.	60
Figura 24. Difratoograma da zeólita MCM-22 obtido a partir da síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 9 dias.	61
Figura 25. Difratoograma da zeólita MCM-22, obtido a partir da síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 10 dias.	62
Figura 26. Curva ATD da zeólita MCM-22 obtido com tempo de tratamento hidrotérmico de 8 dias.	66
Figura 27. Curva ATD da zeólita MCM-22 obtido com tempo de tratamento hidrotérmico de 9 dias.	66
Figura 28. Curva ATD da zeólita MCM-22 obtido com tempo de tratamento hidrotérmico de 10 dias.	67
Figura 29. Curva TG da zeólita MCM-22 obtida por síntese hidrotérmica com tempo de tratamento hidrotérmico de 8 dias.	68
Figura 30. Curva TG da zeólita MCM-22 obtida por síntese hidrotérmica com tempo de tratamento hidrotérmico de 9 dias.	68
Figura 31. Curva TG da zeólita MCM-22 obtida por síntese hidrotérmica com tempo de tratamento hidrotérmico de 10 dias.	69
Figura 32. Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 8 dias.	71
Figura 33. Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 9 dias.	72
Figura 34. Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 10 dias.	73
Figura 35. Difratoograma do suporte cerâmico α -alumina	74
Figura 36. Micrografias do suporte cerâmico α -alumina com: (a) aproximação de 5000 vezes e (b) aproximação de 10000 vezes obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura.	76

Figura 37. Gráfico do diâmetro médio de poros do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte cerâmico.	77
Figura 38. Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte.	78
Figura 39. Difrátogramas da: a) zeólita MCM-22 e b) membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) obtido a partir da síntese hidrotérmica.	79
Figura 40. Micrografia do corte transversal da membrana zeolítica MCM-22 obtida por síntese hidrotérmica.	80
Figura 41. Difrátograma da: a) zeólita MCM-22 e b) membrana zeolítica MCM-22 obtido através do método de crescimento secundário – <i>Rubbing</i> .	81
Figura 42. Micrografia do corte transversal da membrana zeolítica MCM-22 obtida por <i>Rubbing</i> .	82
Figura 43. Micrografia da superfície (camada ativa) da membrana zeolítica MCM-22 obtida por <i>Rubbing</i> .	83
Figura 44. Difrátograma da: a) zeólita MCM-22 e b) membrana zeolítica MCM-22 obtido a partir de uma mistura mecânica.	84
Figura 45. Micrografia da superfície (camada ativa) da membrana zeolítica MCM-22 obtida por mistura mecânica.	85

LISTA DE QUADRO

Quadro 1. Pesquisas desenvolvidas, referentes à preparação de membranas zeolíticas pelo grupo pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV).	15
Quadro 2. Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros e número de átomos de oxigênio.	21
Quadro 3. Vantagens e desvantagens das membranas inorgânicas, em comparação com membranas poliméricas.	34
Quadro 4. Número de artigos relacionados a membranas zeolíticas publicado entre os anos de 1985-2007.	38
Quadro 5. Distribuição dos artigos referente à Fig. 15 para 2001 e 2007 de acordo com o tipo e aplicação estudada.	39
Quadro 6. Número anual de publicações científicas em zeólita e membranas zeolíticas desde 1992 até 2007.	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. OBJETIVOS	16
1.1.1. Objetivo Geral	16
1.1.1. Objetivos específicos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. ZEÓLITAS – DEFINIÇÃO	17
2.1.1. Classificação das zeólitas	20
2.1.2. Propriedades das zeólitas	21
2.1.3. Zeólita MCM-22	21
2.1.4. Síntese da zeólita MCM-22	25
2.1.4.1. Tratamento Hidrotérmico	25
2.1.4.2. Adição de sementes	26
2.2. MEMBRANAS – DEFINIÇÃO	27
2.2.1. Membranas Inorgânicas	32
2.2.2. Membranas cerâmicas	34
2.2.3. Conformação dos suportes cerâmicos	35
2.2.4. Métodos de conformação dos suportes cerâmicos	36
2.2.4.1. Prensagem	36
2.2.4.2. Extrusão	37
2.3. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS - DEFINIÇÃO	37
2.3.1. Preparação de membranas zeolíticas	41
2.3.1.1. Membrana auto-suportada	42
2.3.1.2. Membranas composta ou suportadas	42
2.3.1.3. Síntese hidrotérmica	43
2.3.1.4. Cristalização direta <i>in situ</i>	44
2.3.1.5. Síntese hidrotérmica semeada (método do crescimento secundário)	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. MATERIAIS	47
3.2. MÉTODOS	47
3.2.1. Primeira Parte: Síntese da zeólita MCM-22	49
3.2.2. Segunda Parte: Confecção de suportes cerâmicos (α-alumina)	50
3.2.3. Terceira Parte: Síntese da membrana zeolítica (MCM-22/α-alumina)	52

3.2.3.1. Síntese Hidrotérmica	52
3.2.3.2. Método de crescimento secundário – (<i>Rubbing</i>)	53
3.2.3.3. Mistura Mecânica	54
3.3. CARACTERIZAÇÕES	55
3.3.1. Caracterização Química	55
3.3.1.1. Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	55
3.3.2. Caracterização Estrutural	56
3.3.2.1. Difração de Raios X (DRX)	56
3.3.3. Caracterizações Térmicas	56
3.3.3.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)	56
3.3.4. Caracterização Morfológica	57
3.3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
3.3.4.2. Porosimetria de mercúrio	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1. ZEÓLITA MCM-22	58
4.1.1. Difração de Raios X (DRX)	58
4.1.1.1. Avaliação dos parâmetros cristalográficos obtidos por DRX	63
4.1.3. Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	64
4.1.4. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	65
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.2. SUPORTE CERÂMICO	74
4.2.1. Difração de Raios X	74
4.2.2. Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	75
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
4.2.4. Porosimetria de mercúrio	77
4.3. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS	78
4.3.1. Síntese hidrotérmica	78
4.3.1.1. Difração de raios X	79
4.3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	80
4.3.2. Método de crescimento secundário – <i>Rubbing</i>	81

4.3.2.1. Difração de raios X	81
4.3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	82
4.3.2. Mistura mecânica	83
4.3.2.1. Difração de raios X	83
4.3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	85
5. CONCLUSÃO	86
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais de tecnologia avançada, como novas membranas e melhores estabilidades químicas e térmicas, tem se tornado de grande interesse, principalmente no que diz respeito às aplicações industriais. Um grande interesse tem sido demonstrado pelas membranas zeolíticas porque elas possuem características superiores a peneiras moleculares, estabilidade estrutural e grandes áreas superficiais. A combinação de catalise e técnicas de separação une a engenharia de membranas catalíticas e reatores com membrana. Na literatura, tem sido sintetizadas membranas microporosas do tipo LTA (zeólita A), tipo MFI (silicalita e ZSM-5), tipo MOR (Mordenita) e FAU (zeólita Y), sobre suportes tubulares por síntese hidrotérmica, otimizando as variáveis que interferem na síntese, como a natureza química dos reagentes, a porosidade do suporte, a composição química do gel (razão entre Si/OH, Si/Al, Si/agente direcionador, etc.), volume do gel/volume da autoclave, tempo, temperatura, envelhecimento do gel precursor da síntese, método de aquecimento, método de contato entre o gel e o suporte. A síntese hidrotérmica para a obtenção de membranas zeolíticas tem sido investigada seguindo as linhas gerais: síntese direta ou “*in situ*”, onde as etapas de nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente sobre o suporte ou a síntese indireta, onde ambas as etapas estão separadas. Atualmente existe um interesse crescente no estudo dos métodos de preparação de membranas zeolíticas devido a sua aplicação no “*design*” de reatores químicos que utilizam catalisadores estruturados.

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

Este trabalho faz parte de uma série que vem pesquisando a preparação e caracterização de membranas zeolíticas, visando seu uso na catálise. Levando-se em consideração que no Brasil não se produzem membranas zeolíticas e que não existem, do nosso conhecimento, estudos relacionado ao assunto faz com que o estudo proposto poderá ser considerado pioneiro no país.

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de se obter membranas zeolíticas. No Brasil, o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) iniciou as primeiras ações para desenvolver estudos sobre este assunto, conforme é mostrado no Quadro 1.

Quadro 1. Pesquisas desenvolvidas, referentes à preparação de membranas zeolíticas pelo grupo pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV).

Título do Trabalho	Autor (es)	Ano
Preparação e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5	SANTOS, RODRIGUES, LIRA	2000
Efeito da Calcinação na Preparação de Membranas Zeolíticas	DOS SANTOS <i>et al.</i> ,	2001
Síntese de filmes de zeólita ZSM-5 e Y sobre membranas Cerâmicas	SANTOS, RODRIGUES, LIRA	2003
Síntese e Caracterização de Membranas Zeolíticas ZSM-5 e Y	SANTOS <i>et al.</i> ,	2003

Está descrito a seguir, um resumo sobre síntese de membranas zeolíticas.

SANTOS (2003) teve como finalidade a Síntese de filmes de zeólitas ZSM-5 e Y sobre membranas cerâmicas, utilizando como suporte membrana de alumina anódica da whatman, com 0,02 micrômetros de poro e 25 milímetros de diâmetro. Após o estudo foi possível verificar que: Através do DRX, foi possível identificar as fases das zeólitas puras, da membrana pura e da membrana zeolítica. A partir do MEV observou-se a morfologia dos cristais e uma camada irregular das zeólitas sobre as membranas.

Este trabalho é uma continuação dos estudos que foram desenvolvidos no LABNOV e visa contribuir na síntese de membranas zeolíticas (MCM-22/ α -alumina).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O projeto tem como objetivo geral desenvolver materiais do tipo: zeólita MCM-22, suportes cerâmicos e membranas zeolíticas (MCM-22/ α -alumina).

1.1.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos englobam as seguintes atividades:

1. Preparação de zeólitas MCM-22 através do método de síntese hidrotérmica (sem agitação - método estático) razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e a hexametilenimina (HMI) como agente direcionador orgânico, com tempos de cristalização : 8°, 9° e 10° dias.
2. Caracterização de zeólitas MCM-22 através das técnicas: Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX); Difração de raios X (DRX); Análise Térmica Diferencial (ATD), Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
3. Preparação de suportes cerâmicos, através da técnica de conformação, a base de alumina, na forma de pastilha, com a temperatura de sinterização (1400°C).
4. Caracterização dos suportes cerâmicos utilizando as técnicas: Difração de raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Porosimetria de Mercúrio.
5. Preparação de membranas zeolíticas a partir dos métodos de síntese hidrotérmica, crescimento secundário (Rubbing) e mistura mecânica, utilizando os suportes cerâmicos preparados no item 3. As condições a serem utilizadas serão: Temperatura de cristalização de 150°C e tempo de cristalização de 10 dias.
6. Caracterizar as membranas zeolíticas (MCM-22/ α -alumina) segundo as técnicas: Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ZEÓLITAS – DEFINIÇÃO

As zeólitas são conhecidas em sua forma natural há alguns séculos, mas com o surgimento das formas sintéticas foi que as zeólitas deram origem a uma vasta gama de aplicações.

O termo "zeólita" foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades particulares como a troca iônica e a dessorção reversível de água. Atualmente, esse termo engloba um grande número de minerais naturais ou sintéticos que apresentam características estruturais comuns. O termo zeólita se origina das palavras gregas "zein" (ferver) e "lithos" (pedra) (GIANNETTO, 1990).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados e cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , como também a presença da H_2O . São compostas de uma rede tridimensional de tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ e $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ligados entre si pelos átomos de oxigênio (Figura 1), cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos originando assim uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4 são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. O fato dos átomos de oxigênio ser compartilhados com os átomos de Al ou Si vizinhos, faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos de Al ou Si. As mesmas apresentam ainda, propriedades de troca catiônica, adsorção/dessorção e elevada seletividade pelo íon NH_4^+ (SAWYER, 2000; DUMITRU, 1976; WILSON, 2002).

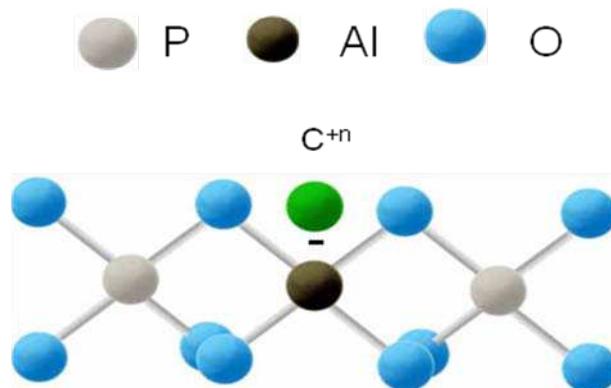


Figura 1. Figura esquemática da rede de uma zeólita.

Fonte: Adaptado de Rodrigues, 2008.

As zeólitas são as peneiras moleculares de maior importância comercial, com grande potencial como catalisadores ou como suportes catalíticos (DAVIS, 2003; MONTEIRO, 1995). O termo “peneira molecular” se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais (LUNA, 2001).

Uma característica muito importante das zeólitas é a sua alta porosidade, onde a estrutura é formada por canais e cavidades regulares e uniformes, com dimensões moleculares, permitindo que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não. Esse tipo de estrutura faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa (MONTEIRO, 1995; FOLLETO *et al.*, 2000).

Em 1968, a seletividade de forma nas zeólitas é descoberta, a “*selectoforming*” (MONTEIRO, 1995). O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser utilizado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas e indesejadas (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

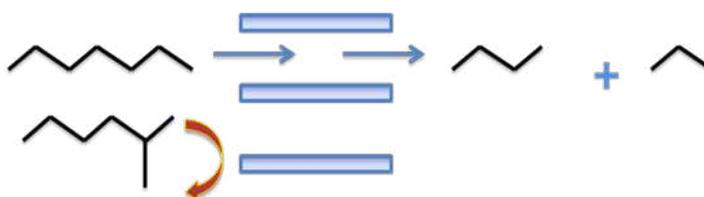
Uma das teorias referentes à seletividade de forma em peneiras moleculares relata a transferência de massa no interior dos poros da peneira molecular, enquanto outras possuem limitações no estado de transição sobre a superfície ou no interior dos poros (DEGNAN Jr., 2003).

Reações de seletividade de forma governada por transferência de massa no interior da peneira molecular envolvem o que Weisz intitulou “Difusão Configuracional” (WEISZ & FRILETTE, 1960 apud DEGNAN Jr., 2003). Difusão configuracional ocorre quando o

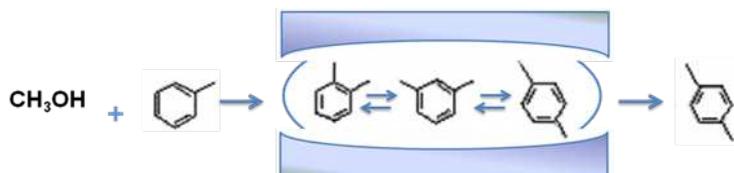
diâmetro das moléculas se aproxima das dimensões da estrutura dos poros intracristalinos (DEGNAN Jr., 2003).

Os principais tipos de seletividade com peneiras moleculares são: Seletividade de forma nos reagentes, Seletividade de forma nos produtos, Seletividade de forma no estado de transição, representados na Figura 2 (SMART & MOORE, 1992 apud LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Em contraste a seletividade de forma, imposta pelas dimensões físicas ou configuração dos poros, tem também o conceito de seletividade de forma secundária (SANTILLI & ZONES, 1990 apud DEGNAN Jr., 2003).

Seletividade de Reagente:



Seletividade de Produto:



Seletividade do Estado de Transição:

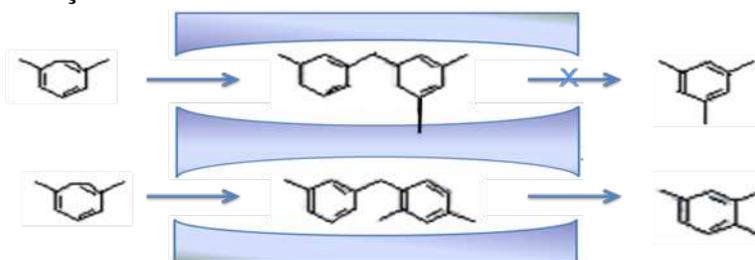


Figura 2. Tipos de seletividades com peneiras moleculares.

Fonte: Adaptado de SMART & MOORE, 1992 apud LUNA & SCHUCHARDT, 2001.

Seletividade de forma nos reagentes: distingue entre reagentes competidores sobre a base do tamanho de exclusão ou muito próximo da abertura do poro (WEISZ, 1980 apud DEGNAN Jr., 2003). Somente uma fração de reagentes pode facilmente alcançar os sítios ativos internos devido ao tamanho das aberturas dos poros. Esse tipo de seletividade depende da geometria da entrada do poro e das características da difusão intraporo das moléculas de reagentes (DEGNAN Jr., 2003).

Seletividade de forma nos produtos: refere-se à situação onde o tamanho do diâmetro de poro efetivamente discrimina entre produtos, existindo os poros sobre a base do tamanho das moléculas dos produtos (WEISZ, 1980 apud DEGNAN Jr., 2003). Dessa maneira, produtos que puderem ser formados dentro das amplas intersecções entre diversos poros podem difundir para fora da peneira molecular somente se eles forem pequenos o suficiente em relação ao diâmetro dos poros (DEGNAN Jr., 2003).

Seletividade de forma no estado de transição: relacionado a reações onde a geometria do poro ao redor dos sítios ativos impõe limitações estéricas sobre o estado de transição (CSIESERY, 1986 apud DEGNAN Jr., 2003). Dessa forma, o diâmetro efetivo dos poros ou as intersecções inibem fortemente a formação de estados de transição instáveis ou reações intermediárias (DEGNAN Jr., 2003). Um exemplo desse tipo de seletividade de forma é a inibição da formação de coque no interior de cristais de ZSM-5 (MFI) e o craqueamento de parafinas no interior dos poros de MFI (BUCHANAN, 2000 apud DEGNAN Jr., 2003).

Seletividade de forma secundária envolve as limitações associadas com a presença dentro dos poros de espécies fortemente adsorvidas, senão reagentes ou produtos. Por exemplo, reagentes podem competir mutuamente, baseado nas razões relativas de difusão deles. Um reagente mais volumoso pode reduzir a difusividade ou inibir estericamente à adsorção de um menor co-reagente (DEGNAN Jr., 2003).

2.1.1. Classificação das zeólitas

Atualmente, os minerais de zeólitas são classificados segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela *Structure Commission of the International Zeolite Association – IZA* (2004). Uma forma usual de se classificar as zeólitas leva em consideração a dimensão cristalográfica principal dos poros, a qual é determinada pelo número de átomos de oxigênio que formam os anéis através dos quais se penetra ao espaço intracristalino. O Quadro 2 apresenta alguns exemplos.

Quadro 2. Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros e número de átomos de oxigênio.

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

Fonte: GIANNETTO, 1990.

2.1.2. Propriedades das zeólitas

As zeólitas ainda possuem grandes vantagens, pois possuem uma série de propriedades (BARSI, 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 mantenha a temperatura e o pH adequados. Nessas condições, as zeólitas não são afetadas por grandes oscilações de temperatura, pressão, ou radiação ionizante.

2.1.3. Zeólita MCM-22

Em 1990 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram e patentearam um novo material zeolítico, denominado zeólita MCM-22 (MWW, código IZA - *International Zeolite Association*). De acordo com sua patente, este novo material pode ser sintetizado

numa faixa de razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 10 e 150. Todos os exemplos de síntese apresentados pela patente relatam a utilização do silício e do alumínio como átomos T, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e a hexametilenimina (HMI) como agente direcionador orgânico (Figura 3), resultando em um material dotado de uma área superficial superior a $420 \text{ m}^2/\text{g}$, bem como uma alta estabilidade térmica acima de 925°C (RUBIN; CHU, 1990).

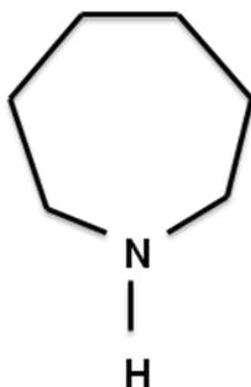


Figura 3. Estrutura da hexametilenimina (HMI).

Fonte: MASCARENHAS, 2004.

Sua estrutura consiste em dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 membros TO_4 ($\text{T}=\text{Si}$ ou Al). O primeiro sistema é constituído por canais senoidais bidimensionais de 10 membros, cujo diâmetro livre é de $0,40 \times 0,59 \text{ nm}$ e o outro sistema, tridimensional, são formados pelo empilhamento das camadas lamelares onde se encontram os canais sinusoidais, levando a formação das supercavidades cilíndricas de 12 membros, cujo diâmetro livre é de $0,71 \text{ nm}$ e altura de $1,82 \text{ nm}$ (Figura 4), onde seus enormes vácuos intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de 10 membros. Cada supercavidade se comunica com as supercavidades vizinhas por seis anéis de 10 membros, cujo diâmetro livre é de $0,40 \times 0,54 \text{ nm}$ (MASCARENHAS, 2004).

De acordo com a Comissão de Estrutura da *International Zeolite Association* (IZA-SC) essa topologia é denominada de MWW (Mobil tWenty tWo) e suas supercavidades encontradas na zeólita MCM-22 foram denominadas cavidades MWW. Abaixo encontra-se a representação esquemática da estrutura do MCM-22, da cavidade MWW e da pequena cavidade, através das quais a rede é construída.

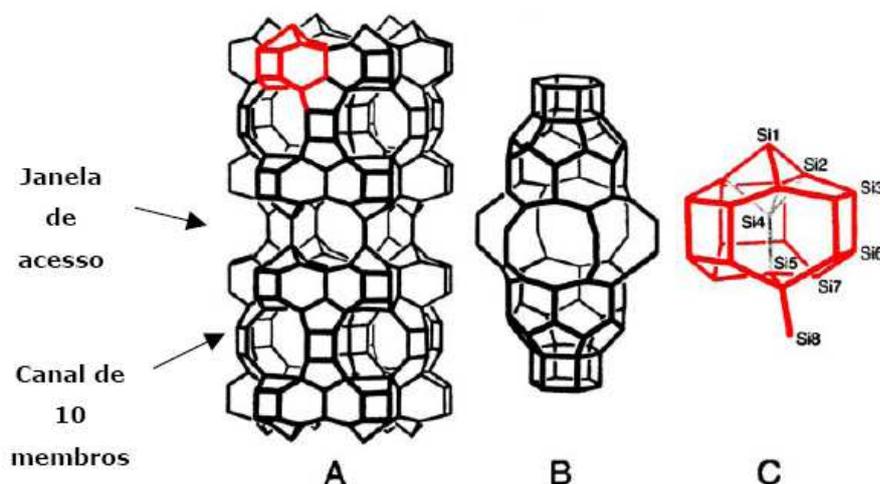


Figura 4. Representação esquemática da estrutura (MWW); (A) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si, (B) a grande cavidade MWW, no centro da representação (A) e (C) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos.

Fonte: (MASCARENHAS, 2004; ALBUQUERQUE, 2006).

Do ponto de vista estrutural a zeólita MCM-22 é caracterizada por sua porosidade complexa e incomum, devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes (BERLIER *et al.*, 2005).

Estudos sobre a estrutura da zeólita MCM-22 mostram que este sólido quando recém preparado apresenta uma estrutura constituída por camadas lamelares (espessura de 2,5 nm) ordenadas perpendicularmente ao eixo central c e intercaladas por moléculas do direcionador estrutural orgânico (hexametilenoimina (HMI)), originando o material precursor, denominado MCM-22 (P) (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006). A superfície externa destas lamelas é formada por grupos silanóis (Si-OH) (HE *et al.*, 1998).

Durante a calcinação a matéria orgânica constituinte do direcionador estrutural é eliminada dando lugar à condensação dos grupos silanóis presentes entre as camadas lamelares, com eliminação da água, formando assim a estrutura tridimensional MCM-22 (PERGHER *et al.*, 2003a; DÍAZ *et al.*, 2006), constituída por dois sistemas de poros independentes que não se cruzam conforme a ilustração da Figura 5 (PERGHER *et al.*, 2003a; HE *et al.*, 1998).

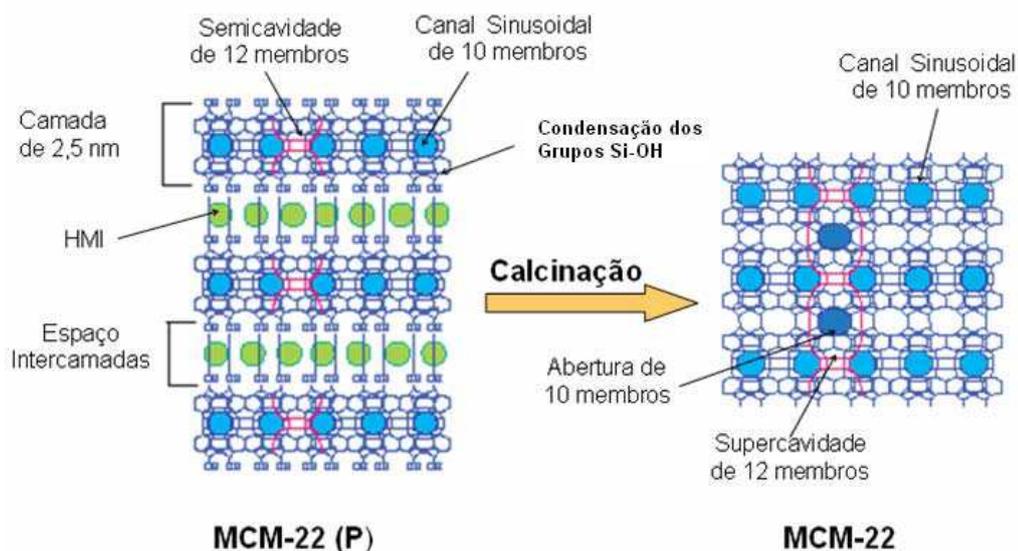


Figura 5. Representação esquemática estrutural da Zeólita MCM-22.

Fonte: Adaptado de DÍAZ *et al.* (2006).

Um destes sistemas de poros é formado por canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros (0,40 x 0,59 nm), já presente no material precursor (CEJKA *et al.*, 2002). O outro sistema, tridimensional, é formado pelo empilhamento das camadas lamelares onde se encontram os canais sinusoidais, levando a formação das supercavidades cilíndricas de 12 membros (TESTA *et al.*, 1999). Essas supercavidades apresentam um diâmetro interno livre de 0,71 nm circunscrito por anéis de 12 membros e uma altura de 1,82 nm, onde seus enormes vácuos intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de 10 membros (MELONI *et al.*, 2001; TESTA *et al.*, 1999). Os canais sinusoidais formam uma rede porosa da intracamada, enquanto as supercavidades vão situando-se entre as camadas (formando um sistema poroso de intercamada) (MARQUES *et al.*, 1999).

A estrutura hexagonal da MCM-22 é constituída em camadas de átomos ligados junto ao longo da linha central *c* da cela unitária por pontes de oxigênio (LAWTON *et al.*, 1996).

Adicionalmente, alguns autores propõem que a zeólita MCM-22 possui a particularidade de cristalizar-se na forma de um precursor com camadas lamelares finas com elevada área superficial contendo além do sistema de canais sinusoidais de 10 membros outro sistema composto por grandes cavidades externas de 12 membros, denominadas “*cups*” (0,71 x 0,70 nm). Esses “*cups*” são formados pelas semicavidades, e encontram-se localizados na superfície externa cristalina (001) ao longo de cada canal sinusoidal do precursor MCM-22 (P) (MELONI *et al.*, 2001; AYRAULT *et al.*, 2004; LAFORGE *et al.*, 2005; RIGOREAU *et*

al., 2005). Após a calcinação ($> 270\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorre à condensação das camadas lamelares criando o terceiro sistema de poros constituído pelas supercavidades (LAFORGE *et al.*, 2005). Os “cups”, conseqüentemente, correspondem à metade das supercavidades (LAFORGE *et al.*, 2003), e são representados esquematicamente na Figura 6.

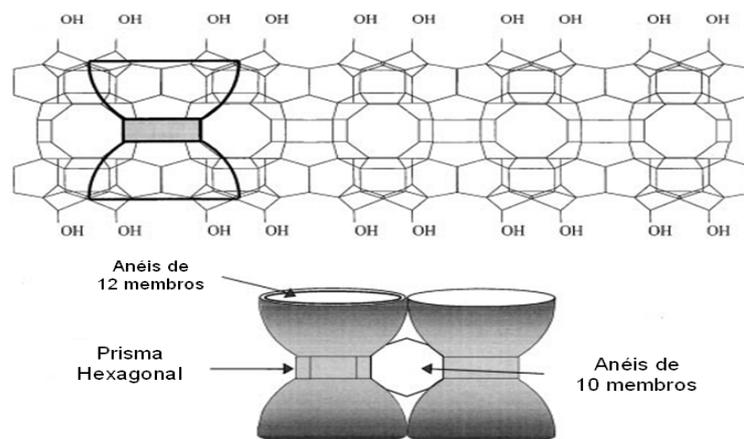


Figura 6. Estrutura lamelar individual da estrutura MWW.

Fonte: CORMA *et al.* (1999).

2.1.4. Síntese da zeólita MCM-22

As zeólitas podem ser sintetizadas por uma série de tratamentos, a MCM-22 pode ser sintetizada por dois diferentes métodos.

2.1.4.1. Tratamento Hidrotérmico

Alguns autores afirmam que uma síntese da zeólita MCM-22 de boa qualidade é possível somente com tratamento hidrotérmico sob agitação, em períodos de três a doze dias, entretanto, recentemente foram relatadas sínteses estáticas com tempo de duração bem menor que produziram materiais de boa cristalinidade. A fim de que a MCM-22 seja obtida em uma síntese estática, diversos parâmetros reacionais precisam ser controlados, tais como a natureza da fonte de sílica, tempo e temperatura de envelhecimento, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão molar Na/SiO_2 (ALBUQUERQUE, 2006).

A síntese da zeólita MCM-22 é baseada no mecanismo via *template*, onde um direcionador estrutural é utilizado, seguido da cristalização por técnicas hidrotérmicas dos géis hidrolíticos; outros métodos são disponíveis como reações de sinterização e

pneumatólise. O termo hidrotérmico se refere à recristalização a partir de sistemas aquosos em temperaturas superiores a 100°C, realizadas em sistemas fechados para manter a pressão de vapor de água (FRENHANI, 2002).

A síntese da zeólita MCM-22 é realizada através do precursor, MCM-22 (P), que após a calcinação resulta na obtenção da estrutura tridimensional MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996; HE *et al.*, 1998; DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006). Todavia, faz-se indispensável um estudo mais detalhado da síntese e da cristalização desta zeólita (GÜRAY *et al.*, 1999).

Para a síntese hidrotérmica da zeólita MCM-22 são requeridos: a hexametilenoimina (HMI), os cátions inorgânicos compensadores de cargas, a sílica, o aluminato de sódio, a água e o hidróxido de sódio (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).

De acordo com Yamamoto *et al.* (2002) são necessários tempos longos para uma completa cristalização da zeólita MCM-22, com crescimento gradual dos cristais: 5-7 dias para a síntese dinâmica e 10-14 dias para a síntese estática (HE *et al.*, 1998). Se os tempos reacionais de cristalização forem excessivos: respectivamente acima de 7 e 14 dias para as sínteses dinâmicas e estáticas, poderão conduzir à formação de espécies zeolíticas hidrotermicamente mais estáveis, devido à característica metaestável da zeólita MCM-22 (MOCHIDA *et al.*, 1997; TESTA *et al.*, 1999). Como fases contaminantes destacam-se a ferrierita, a mordenita e a ZSM-5 (MARQUES; PASTORE, 2000).

A razão $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ mais favorável, razão de reagente necessária para cristalização da zeólita MCM-22, encontra-se na faixa de 25-30. Exemplos de preparações da MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ alta (>30) resultou principalmente na formação de ZSM-12, ZSM-5, ou misturas destas zeólitas com a MCM-22. Quando a HMI é utilizada como agente direcionador, uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 7 e 25 pode ser encontrada (MOCHIDA *et al.*, 1997).

2.1.4.2. Adição de sementes

É comum a prática da adição de cristais de semente a uma solução da síntese da zeólita para promover a taxa de cristalização e para favorecer a síntese de uma fase cristalina desejada.

A síntese do MCM-22 pode ser feita com a adição de sementes. No caso apresentado, as sementes são materiais preparados com um tratamento hidrotérmico mais curto, e por isso é

um material menos cristalino. Nestas sínteses foi observada uma redução no tempo para a cristalização do MCM-22, e foram obtidos materiais mais cristalinos. O uso de sementes parece promover um maior controle no período de crescimento (MARQUES, 2000).

Foi observado um crescente desenvolvimento cristalino das sementes resultando inicialmente em folhas (lamelas) muito finas. Com a continuidade da cristalização essas camadas tornam-se mais grossas (espessas). Pelo fato da nucleação ser a etapa limitante do processo de cristalização da MCM-22, foi comprovado que a adição, até mesmo parcial, de sementes forma cristais em um menor tempo de síntese, aumentando a taxa de cristalização de forma substancial (MOCHIDA *et al.*, 1997).

2.2. MEMBRANAS - DEFINIÇÃO

Segundo Habert *et al.*, 1997, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

De acordo com a “European Membrane Society” (EMS), membrana pode ser definida como uma estrutura/barreira separando duas fases e ou atuando como uma barreira ativa ou passiva para o transporte de matéria entre as fases adjacentes a membrana. A Figura 7 mostra o transporte de diferentes espécies através de uma membrana.

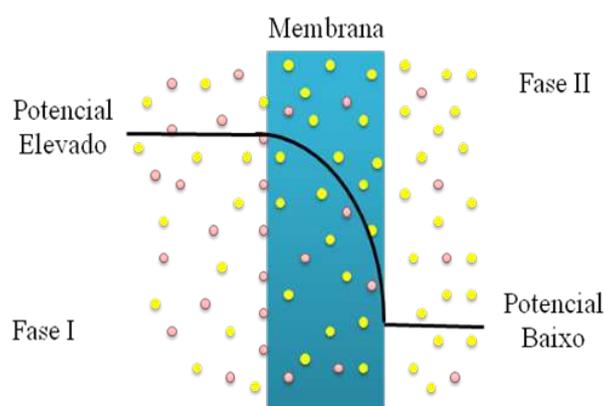


Figura 7. Transporte de diferentes espécies através de uma membrana.
Fonte: Adaptado de HABERT *et al.*, 2006.

Os processos de separação por membranas estão sendo muito usados na indústria química, substituindo as técnicas convencionais de separação (destilação, centrifugação, etc.) por apresentarem vantagens como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (BHAVE, 1991 e BODDEKER, 1995).

A faixa de aplicação dos diferentes processos com membranas, bem como alguns processos clássicos de separação são mostrados na Figura 8.

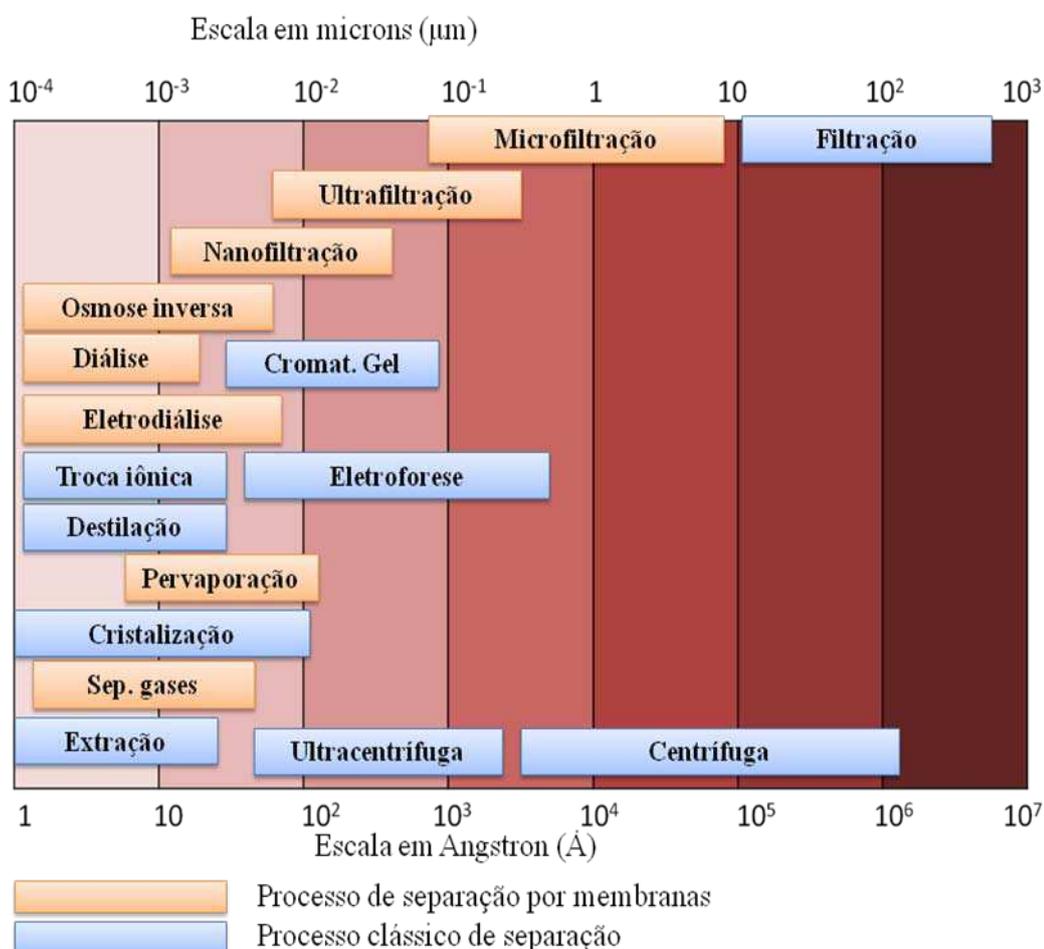


Figura 8. Quadro comparativo entre os processos clássicos e os processos com membranas.

Fonte: Adaptado de HABERT *et al.*, 1997

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana densa ou porosa (HABERT *et al.*, 1997).

As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana é denominada porosa quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana (HABERT *et al.*, 1997).

A seguinte classificação de poros foi recomendada pela IUPAC: macroporos $\varnothing > 50$ nm, mesoporos: $2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$ e microporos $\varnothing < 2 \text{ nm}$.

Na Figura 9, em todas as seções transversais esquematizadas, as regiões escuras representam a matriz sólida da membrana e as regiões claras representam os espaços livres, ou os poros presentes na membrana. São representadas as duas formas mais comum para membranas porosas isotrópicas. Em uma delas o tamanho dos poros ao longo da seção transversal é praticamente monodisperso, ou seja, pode-se considerar que a densidade média não varia ao longo da seção transversal. A outra situação consiste de poros praticamente cilíndricos, que atravessam toda a seção transversal da membrana. A membrana isotrópica densa é representada por uma região isenta de regiões claras (HABERT *et al.*, 1997).

No caso de membranas anisotrópicas, são representadas membranas com redução no tamanho de poros ao longo da seção transversal. A região danificada pode ser do mesmo material da parte porosa ou constituída de material distinto, representada por uma região de cor mais escura.

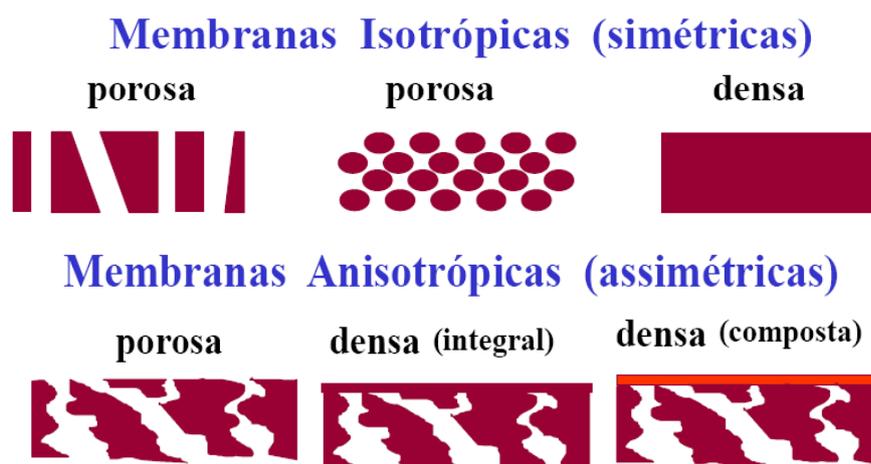


Figura 9. Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas.

Fonte: HABERT *et al.*, 1997.

Um largo espectro de membranas preparadas a partir de diferentes métodos pode ser encontrado na literatura. As membranas podem ser classificadas como simétricas ou

isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas dependendo se elas são sintetizadas sobre diferentes suportes de diferentes naturezas (membranas suportadas). As membranas isotrópicas ou anisotrópicas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de “pele”, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso maneiras diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

Uma das características dos processos de separação com membranas é que eles podem ser operados em fluxo cruzado ou tangencial (*cross flow filtration*), além da operação clássica do tipo *dead end filtration* Figura 10.

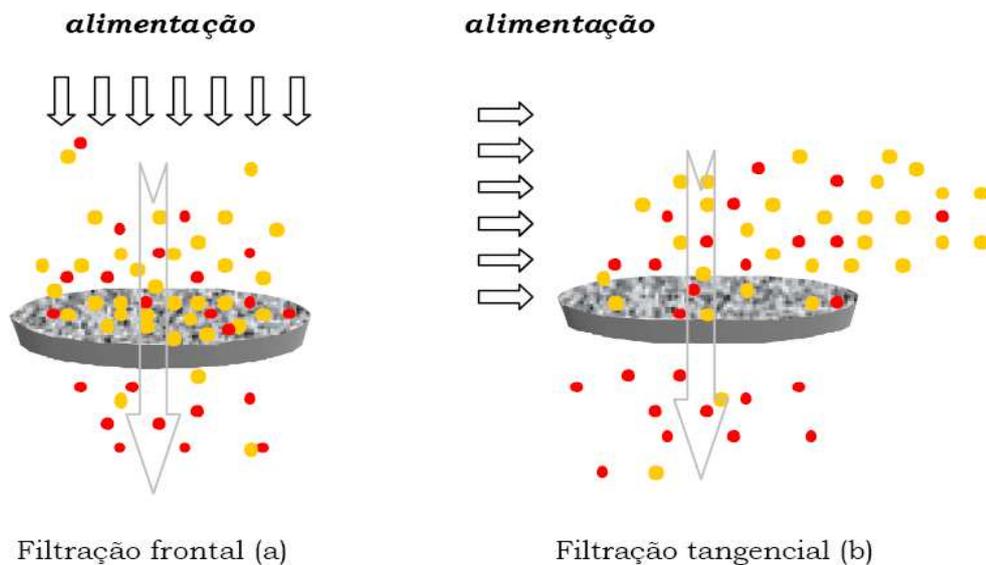


Figura 10. Diferentes formas do PSM (Filtração convencional e tangencial).

Fonte: PUC-Rio- Certificação Digital N° 0212186/CA.

Na filtração frontal a alimentação se dá perpendicularmente a posição do meio de separação (membrana) e, no decorrer do processo, observa-se uma variação do fluxo permeado. Geralmente, ocorre a formação de “torta”, isto é, deposição de material na superfície do meio filtrante e este fator contribui para o aumento da resistência à transferência de massa (CHEREMISINOFF, 1998).

Na filtração tangencial, ou em fluxo cruzado, a solução que será tratada (corrente de alimentação) é alimentada de forma paralela à superfície da membrana, esta ação minimiza o acúmulo de componentes na superfície e no interior do meio filtrante (MULDER, 1991).

Na operação de filtração em fluxo cruzado há produção de duas correntes de efluentes: permeado e concentrado. O permeado é a corrente que passa pela membrana, e nele são encontradas poucas ou nenhuma partícula maior que o tamanho médio de poros da membrana. O concentrado, por sua vez, é a corrente rica em partículas maiores, que são incapazes de permear a membrana (CHEREMISINOFF, 1998; MULDER, 1991).

Existe uma grande vantagem em se trabalhar com membranas, ao invés de filtros. No caso dos filtros, eles são saturados mais rapidamente, fazendo-se necessárias limpezas freqüentes. Caso estas limpezas não sejam realizadas, eles mesmos funcionam como fontes de contaminação. Já no caso de membranas, elas permitem uma eliminação contínua de contaminantes.

Como barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro, as membranas são capazes de promover separações em sistemas onde os filtros comuns não são eficientes. As membranas apresentam vantagens como:

- Processos energeticamente favoráveis;
- Tecnologia limpa;
- Opera em regime contínuo;
- Operação em condições brandas de temperatura e pressão;
- Separação de termolábeis;
- Equipamentos compactos e modulares;
- Facilidade de aumento da escala de produção;
- Simplicidade de operação e manutenção;
- Podem ser facilmente combinados com outros processos de separação
 - Pasteurização do leite e outras bebidas lácteas;
 - Recuperação de corantes;
 - Concentração de tintas;
 - Produção de água estéril para hospitais e aplicações farmacêuticas;
- Biotecnologia e Farmácia
 - Purificação bacteriológica de meios de cultura;

- Purificação bacteriológica de meios injetáveis (injeção e soros) - como garantia bacteriológica, antes do envase final do produto, ou antes, do uso, como no caso de soros;
- Purificação de Ar
 - Purificação de ar de processo em biotecnologia;
 - Melhoria da qualidade do ar em sistemas de ar condicionado;
 - Fornecimento de ar isento de bactérias para Centros Cirúrgicos e UTIs.
- Pré-Tratamento de Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa - protegem as membranas de nanofiltração e de osmose inversa, eliminando todo material em suspensão e aumentando a vida útil das membranas.

De acordo com FRANÇA, 2006. “Tanto no Brasil, como no exterior, prevalecem as membranas poliméricas, obtidas por reações químicas em cadeia, a exemplo do plástico”. As membranas cerâmicas apresentam diversas vantagens em relação às poliméricas, tais como produção mais simples e barata, maior resistência ao pH muito ácido ou muito básico, manutenção fácil e tempo de vida maior, de em média 15 anos.

2.2.1. Membranas Inorgânicas

O crescente interesse na produção de membranas inorgânicas está relacionado com a sua estabilidade térmica, química e mecânica. A taxa de crescimento anual do mercado associado às membranas inorgânicas é aproximadamente de 30% e a produção delas alcança 15% do presente volume de mercado de membrana (CARO *et al.*, 2000).

Com o avanço no desenvolvimento de membranas assimétricas para a dessalinização de água em 1960, uma série de aplicações com membranas foram atingidos, em primeiro lugar o desenvolvimento de membranas poliméricas sintéticas, em seguida, a utilização de técnicas avançadas com materiais cerâmicos.

A maioria dos polímeros industriais existentes foi aplicada a preparação de membrana. Uma evolução semelhante pode ser observada com membrana inorgânica incluindo materiais como óxidos metálicos e, mais recentemente zeólitas (COT *et al.*, 2000).

No processo de separação de membrana, a membrana é a chave do processo e as propriedades de transporte (permeação e eficiência de separação) dos sistemas de membranas

inorgânicas dependem, em grande medida, das características de microestrutura (forma de poros, tamanho, tortuosidade), bem como a arquitetura da membrana.

As membranas inorgânicas podem ser descritas como um material assimétrico poroso formado por macroporos com sucessivas camadas finas depositadas sobre o suporte. O suporte proporciona resistência mecânica ao médio. A estabilidade térmica destes materiais é um parâmetro fundamental para aplicações.

As propriedades das membranas inorgânicas abrangem a durabilidade a altas temperaturas, suficiente resistência mecânica, resistência a solventes orgânicos e características únicas de superfície. Elas podem ser facilmente limpas por processos químicos agressivos, utilizando-se calor e vapor, o que permite a limpeza em serviço sob condições de fluxo pulsado reverso. Permeabilidade e seletividade de membranas inorgânicas 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 (VERRIGA *et al.*, 1990).

Entre as membranas inorgânicas as membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora devido a seus potenciais de aplicações em processos de separação (CORONAS, SANTAMARIA, 2004). No Quadro 3 as vantagens e desvantagens de membranas inorgânicas são comparadas em relação à membrana polimérica.

Quadro 3. Vantagens e desvantagens das membranas inorgânicas, em comparação com membranas poliméricas.

	Membrana Inorgânica	Membrana Polimérica
Vida útil	Longo (> 5 anos)	Curto (< 3 meses)
Estabilidade térmica	Alta	Baixa
Estabilidade química	Estável: meio ácido e alcalino	Instável em baixo pH
Resistência a orgânicos	Excelente	Baixa
Rejeição de orgânicos	Muito boa	Muito ruim
Regeneração da membrana	Fácil	Difícil
Ativação catalítica	Fácil	Difícil
Limpeza após o uso	Fácil	Difícil
Degradação microbiológica	Inerte	Susceptível
Fluxo de água	~2,0 Kg/m ² h	> 5 Kg/m ² h
Pressão de operação	Acima de 10 MPa	5 MPa
Custo de produção	Alto	Baixo

Fonte: CARO *et al.*, 2000.

Entre as membranas inorgânicas, as membranas cerâmicas são as mais utilizadas no mercado sendo também o foco principal da pesquisa.

2.2.2. Membranas cerâmicas

Segundo Benfer *et al.*, (2001), membranas cerâmicas são de grande interesse em processos de separação em virtude de sua estabilidade química e térmica mais altas quando comparadas às membranas poliméricas. Com elas a filtração pode ocorrer em temperaturas superiores a 500°C e em valores de pH de 1 a 14 e podem ser limpas com substâncias químicas agressivas, solventes orgânicos ou vapor de água quente em refluxo.

A forma, tamanho e distribuição dos poros da membrana são parâmetros fundamentais na sua permeseletividade, que pode ser descrita pela restrição do movimento de um dos componentes dispersos através da membrana (BHAVE, 1991).

2.2.3. Conformação dos suportes cerâmicos

As características dos poros do suporte e da camada filtrante começam a ser definidas na operação de conformação, onde as partículas do pó com as características químicas desejadas de modo a dar ao conjunto de partículas a forma desejada. A esse conjunto de partículas chama-se corpo compacto. Nesse momento, pode-se dizer que as características dos poros são funções das características físicas das partículas do pó (principalmente forma e distribuição de tamanho das partículas) e do tipo de processamento cerâmico usado.

O corpo compacto é levado ao forno para obter através da sinterização, a resistência mecânica. Deve-se considerar que o processo de sinterização modifica as características dos poros.

Três métodos comuns tem sido usados na obtenção de suportes cerâmicos: sintetização clássica de pós de óxidos, lixiviação e processo sol-gel. Para o caso especial de membranas de alumina, utiliza-se também o método eletrolítico; oxidação anódica.

A técnica de sinterização clássica utiliza pós de óxidos para produção de membranas com poros de 10-100 μm . Muitos materiais porosos grosseiros também podem ser preparados por este método para serem usados, em seguida, no método sol-gel como um substrato servindo como suporte de outras na qual a camada ativa é tão fina quanto possível. Sabe-se que a permeabilidade operacional de qualquer membrana é inversamente proporcional a espessura da camada ativa de barreira onde ocorre a separação (FRANÇA, 2006).

As técnicas de lixiviação tem sido um sucesso particular na preparação de membranas microporosas de vidro. Nesta técnica uma mistura fundida de óxido é preparada e moldada como um vidro. Em seguida, um dos componentes óxidos é seletivamente removido por lixiviação produzindo uma estrutura microporosa. Tais vidros produzem superfícies extremamente reativas.

O processo sol-gel é uma dos mais adequados métodos para a preparação de camadas microporosa e mesoporosa. O método sol-gel é a técnica de preparação mais utilizada na obtenção de suportes cerâmicos com alto desempenho. Este método permite reproduzir

suportes cerâmicos com poros pequenos, entre 2-6 nm e uma estreita distribuição de tamanhos de poros.

A vantagem mais importante do processo sol-gel sobre as técnicas convencionais é a capacidade de controle da microestrutura depositada do filme, isto é, o volume de poros, tamanho do poro e área superficial, além disso, o método não requer altas temperaturas de sinterização do filme (BRINKER e SCHERER, 1990).

2.2.4. Métodos de conformação dos suportes cerâmicos

É possível obter cerâmica com grãos ultrafinos de alta densidade por sinterização, utilizando-se um compacto cerâmico de finos cristalitos, pequenos poros e com uma estreita distribuição de tamanho de poros (LEENAARS *et al.*, 1994).

A massa cerâmica é misturada com água e aditivos líquidos até se tornar bem homogênea e adequada ao processo de conformação. Essa etapa é muito importante, porque se deve garantir uma distribuição uniforme de todos os materiais dentro da massa cerâmica. Após esse estágio, procede-se à conformação da massa cerâmica, normalmente por prensagem ou extrusão.

2.2.4.1. Prensagem

Dentre as técnicas de conformação possíveis, a prensagem se destaca pela facilidade de processamento e baixo custo envolvido. As partículas das matérias-primas (aglomerados) são comprimidas até um menor volume possível, por meio de uma pressão exercida, obtendo-se um empacotamento e agregação destas partículas. O empacotamento vem a ser o preenchimento total ou parcial dos espaços. Após prensagem, os compactos são sinterizados em elevadas temperaturas, resultando em um material coeso e de elevada resistência mecânica. Mudanças na compactação do pó e condições de sinterização podem resultar em um material com diferentes características químicas e físicas, dentre elas a porosidade. A diminuição do volume da amostra ocorre em consequência da densificação da cerâmica durante a sinterização, a qual determina o nível de porosidade.

Na prensagem podem-se produzir peças uniformes de acordo com as dimensões e geometria pré-estabelecida e contribuir para a obtenção de microestruturas adequadas as

características finais desejadas. Tipicamente, a espessura dos suportes é aproximadamente 1-2 mm (LABORT, 1991). Defeitos e irregularidades no suporte usualmente provocam falhas nas camadas aplicadas sobre ele. Defeitos são, por exemplo, poros maiores do que o diâmetro médio de poros do suporte, como também grãos quebrados sobre a superfície.

2.2.4.2. Extrusão

Outra técnica de conformação que é bastante utilizada na indústria química é o processo de extrusão. O processo de extrusão consiste em compactar e forçar a massa por um pistão, numa câmara de alta pressão equipada com sistema de desaeração, através de um bocal com formato desejado. Este tipo de moldagem é feito num nível de umidade de 20 a 35% da água. Com o resultado obtém-se uma coluna “extrudada”, com seção transversal e com o formato e as dimensões desejadas.

2.3. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS - DEFINIÇÃO

Dentre membranas inorgânicas microporosas, membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora não só para processos de separação e reatores de membrana, mas também para campos mais incipientes (CORONAS and SANTAMARÍA, 1999).

Um forte interesse em membrana zeolíticas desenvolveu-se em 1980 quando Suzuki, 1987 patenteou um método para preparar membranas zeolíticas, abrindo o caminho para novas pesquisas.

Devido à sua estrutura microporosa regular, e às suas propriedades características (relacionados com a adsorção, de troca-iônica e atividade catalítica) o uso das membranas zeolíticas tem sido defendida por processos de separação, reatores de membranas, (CHIANG e CHAO, 2001).

Uma membrana zeolítica ideal combina as vantagens gerais das membranas inorgânicas (estabilidade térmica e resistência química) com uma perfeita seletividade de forma. Devido às suas características de “peneiras moleculares”, as membranas zeolíticas podem, principalmente, discriminar os componentes gasosos e líquidos dependentes do tamanho moleculares deles, sendo útil nos sistemas de separação água e álcool (CARO,

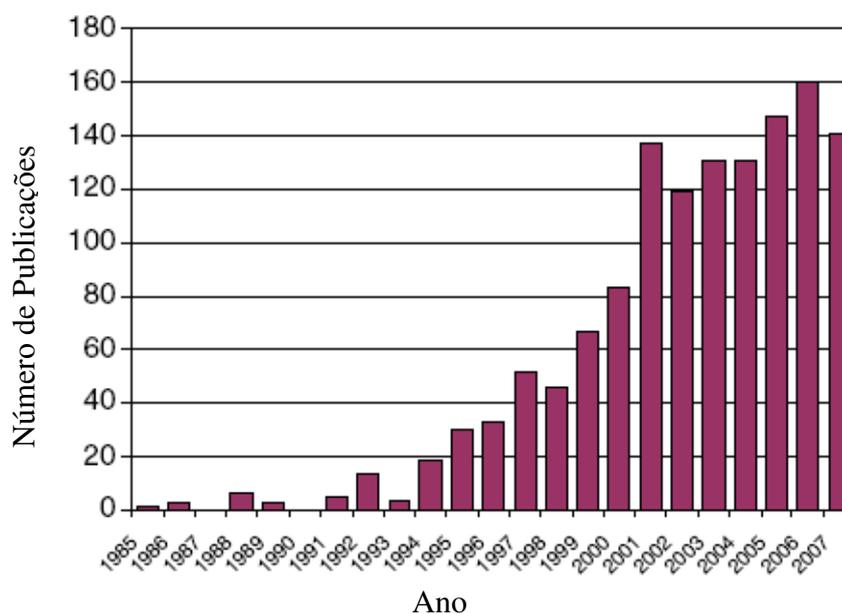
2000). A Figura 11 apresenta a representação esquemática de diferentes modelos de membranas.



Figura 11. Representação esquemática de diferentes modelos de membranas.

Fonte: Adaptado de Mierzwa 2007.

O campo de membranas zeolíticas e materiais relacionados tem se desenvolvido a um ritmo impressionante, como pode ser observado no Quadro 4, onde o número de artigos publicado quase aumentou exponencialmente durante os últimos anos.



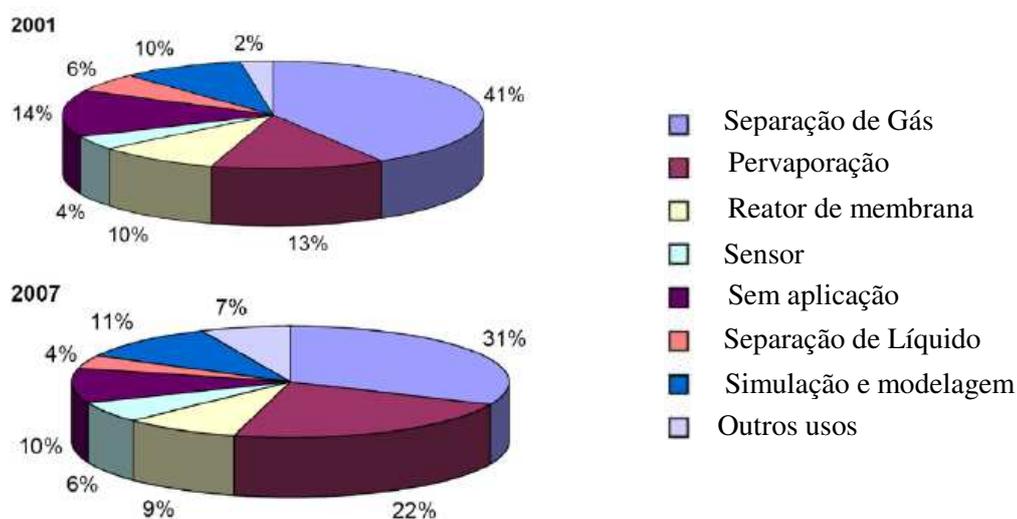
Quadro 4. Número de artigos relacionados a membranas zeolíticas publicado entre os anos de 1985-2007.

Fonte: ARRUEBO *et al.*, 2008.

A estrutura zeolítica mais estudada para a preparação de membranas são as do grupo MFI, porque elas são mais fáceis de serem sintetizadas em laboratório, e por causa do

tamanho de poros de aproximadamente 0,55 nm. As zeólitas MFI têm sido extensivamente estudadas para uso como recurso de separação. Além da zeólita ZSM-5, preparam-se membranas zeolíticas utilizando-se as zeólitas X, Y, Beta, SSZ, e de estrutura SAPO. Elas têm diferentes tamanhos de poros e propriedades de adsorção/separação.

O Quadro 5 apresenta a distribuição dos artigos referente ao Quadro 4, para 2001 e 2007 de acordo com o tipo e aplicação estudada. Em ambos os gráficos, a maior porção de aplicações corresponde à separação de gás.



Quadro 5. Distribuição dos artigos referente à Fig. 15 para 2001 e 2007 de acordo com o tipo e aplicação estudada.

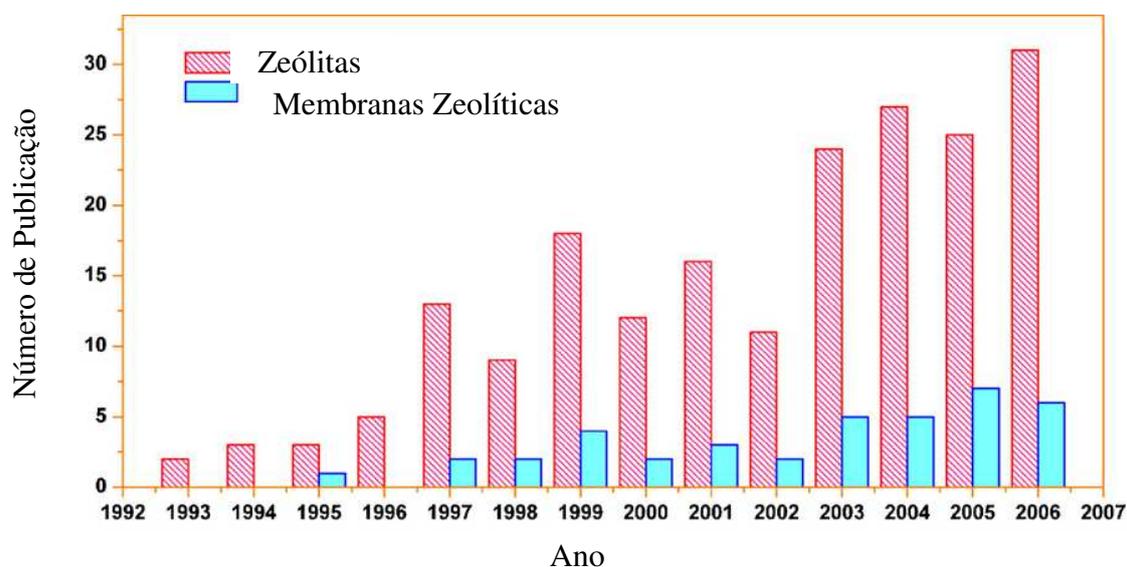
Fonte: ARRUEBO *et al.*, 2008.

Durante os últimos três anos, alguns grupos de pesquisa informaram a preparação de membranas zeolíticas com seletividade útil para separação de gás e pervaporação (ARRUEBO *et al.*, 2008). Todas estas preparações envolvem o crescimento de uma capa de zeólita em um disco poroso ou tubo que servem como um suporte mecânico. Na maioria dos casos, o suporte é de alfa alumina, mas gama alumina e aço poroso também foram usados. A cristalização da camada de zeólita sobre o suporte é realizada por uma variedade de procedimentos, inclusive cristalização hidrotérmica *in situ* e transporte de fase vapor sobre um suporte com o gel de síntese.

O sonho dos pesquisadores é produzir membranas que consigam separar moléculas a altas temperaturas e as membranas zeolíticas são fortes candidatas para atingirem este sonho.

Desde a década de 80 há estudos relacionados com membranas zeolíticas e o tipo de material mais utilizado na preparação das membranas possui estrutura MFI, decorrente, principalmente, do conhecimento acumulado na síntese da estrutura MFI, os poros apropriados de diâmetro de 0,55 nm, que é interessante para várias aplicações industriais, da relativa facilidade de preparação, possibilidade de modificações nas composições químicas incluindo-se troca de cátions, e por último, mas não o menor, uma estabilidade térmica relativamente alta e estabilidade química devido à alta razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na estrutura (CARO *et al.*, 2000).

O Quadro 6 apresenta um gráfico comparativo do número de publicações na área de zeólitas e membranas zeolíticas, desde 1992 até 2007.



Quadro 6. Número anual de publicações científicas em zeólita e membranas zeolíticas desde 1992 até 2007.

Fonte: LI e YANG, 2008.

A *Smart Chemical Company* do Reino Unido foi uma das primeiras a comercializar unidades de membranas zeolíticas para separação. A pequena unidade de membrana foi vendida para a recuperação e desidratação de solvente laboratorial. Membranas NaA foram testadas pela Mitsui para desidratação do etanol (MORIGAMI *et al.*, 2001). Outras experiências foram desenvolvidas incluindo recuperação e purificação de solventes isopropanol utilizados na produção lente (KONDO *et al.*, 2002). Apesar destes exemplos bem sucedidos, continua existindo um número significativo de viabilidade técnica e econômica à

comercialização de membranas zeolíticas. Dentre eles é a preparação de membranas com boas propriedades reprodutíveis. O uso de agentes orientando o crescimento controlado proporciona uma melhor cristalização da zeólita, mas o direcionador é encurralado no interior da zeólita na fase crescente, devem ser retirados dos poros da zeólita após a síntese. Alta temperatura, calcinação é o método mais comum utilizado para remoção do direcionador de zeólita. A remoção de direcionador nas zeólitas foi estudada por diversos autores. Pachtova *et al.*, 2002, relatou que na remoção de direcionador, geralmente são formadas fissuras durante a calcinação da zeólita (GEUS; BEKKUM, 1995). Este problema torna-se mais grave em membranas zeolíticas. Dong *et al.*, 2000, relatou que as térmicas provocadas por retração nos cristais da zeólita durante remoção do direcionador foi o principal fator contribuinte para formação de coque no suporte de membranas zeolíticas.

Durante os últimos 15 anos, a preparação de membranas zeolíticas livre de defeito foi o assunto de interesse de muitos grupos de pesquisa e fabricantes de membrana devido ao potencial de aplicações (CARO *et al.*, 2000 e CORONAS *et al.*, 2004). Embora fossem propostos métodos diferentes para melhorar a qualidade de membranas zeolíticas a síntese de membranas ainda enfrenta vários desafios.

2.3.1. Preparação de membranas zeolíticas

Membranas zeolíticas são preparadas comumente através da síntese hidrotérmica, conduzindo ao crescimento de um filme de zeólita sobre um suporte poroso. Neste caso, o suporte cerâmico entra em contato com o gel precursor da zeólita em uma autoclave a uma determinada temperatura e por certo tempo e em condições adequadas, os cristais crescem para formar uma camada relativamente contínua de zeólita.

Apesar do sucesso deste método para preparar membranas zeolíticas (CORONAS e SANTAMARÍA, 1999), existem duas principais desvantagens: em primeiro lugar, alguns cristais são nucleados e cresce na maioria do gel de síntese, a incorporação destes cristais na crescente camada zeolítica é difícil, e como conseqüências adicionais defeitos aparecem ao final da membrana. Em segundo lugar, um considerável excesso de água e outros reagentes (como fontes de silício e de alumínio, direcionador de estrutura) são empregados, orientado uma síntese mais cara.

O primeiro pedido de zeólitas na forma de uma membrana foi relatado por Kemp (1974) como membranas cheia de zeólitas e mais tarde por Gao (1996), onde cristais de zeólita foram incorporados em um suporte, normalmente poliméricos (KOLSCH, 1994).

Outra técnica utilizada frequentemente é a por semente, a síntese é precedida por um passo semeando, em que se conhece como o método secundário de crescimento, embora a síntese de membranas zeolíticas também possa ser realizada sem semear (síntese hidrotérmica).

A maior parte das membranas zeolíticas é preparada sobre suportes porosos ou num substrato (composto ou membranas suportadas). As diferentes estratégias de síntese utilizada até o momento para a preparação de membrana zeolítica podem ser listados como se segue:

2.3.1.1. Membrana auto-suportada

A membrana auto-suportada é preparada sem suporte ou sobre um suporte temporário (teflon, polietileno, vidro, celulose), 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, vários exemplos destas membranas foram relatados por Myatt 1992, e Lee e Dutta 2000.

2.3.1.2. Membranas composta ou suportadas

Neste caso, uma suspensão coloidal de zeólita, de tamanho de cristais sub- μm , é preparada. Essas sementes são atacadas pela superfície de uma cerâmica mesoporosa ou suporte metálico. Pode-se aplicar suporte de Al_2O_3 e sementes de SiO_2 , bem como aplicar polímeros catiônicos como suportes e as sementes serem atacadas pela superfície por forças eletrostáticas. A técnica da semente 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, Figura 12, (CARO, 2000).

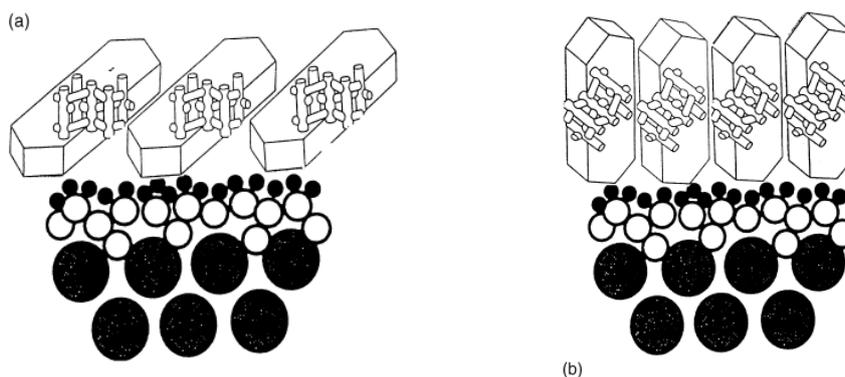


Figura 12. Orientação esquemática de microcristais MFI em uma camada elevada da zeólita como um resultado de diferentes condições de síntese. (a) Cristalização direta *in situ*; (b) Cristalização suportada por sementes.

Fonte: CARO, 2000.

O objetivo da síntese é a preparação de membranas composta livres de defeito, camadas de zeólita sobre o suporte com boas propriedades térmica, química e estrutural, capaz de controlar e limitar a permeação de espécies apenas sobre a razão das características de sua peneiração ou adsorção. Dois dos principais processos de síntese de membranas zeolíticas compostas foram relatados na literatura: conversão de gel seco e síntese hidrotérmica da fase líquida. Em termo geral, a concentração de síntese gel / solução é maior na conversão do gel seco e o método de crescimento em sementeira mais baixo. Assim, a taxa de nucleação é maior na conversão do gel seco.

2.3.1.3. Síntese hidrotérmica

Este método é o mais utilizado na preparação de membranas zeolíticas, no qual o suporte poroso está imerso em uma solução de síntese alcalina que contém sílica, alumina e sódio juntamente com um opcional agente direcionador de estrutura. Como pode ser visto na Figura 13, o método pode ser efetuado, com uma sementeira anterior do suporte com cristais de zeólita (síntese hidrotérmica semeada ou método crescimento secundário), ou sem uma etapa de sementeira (cristalização direta *in situ*).

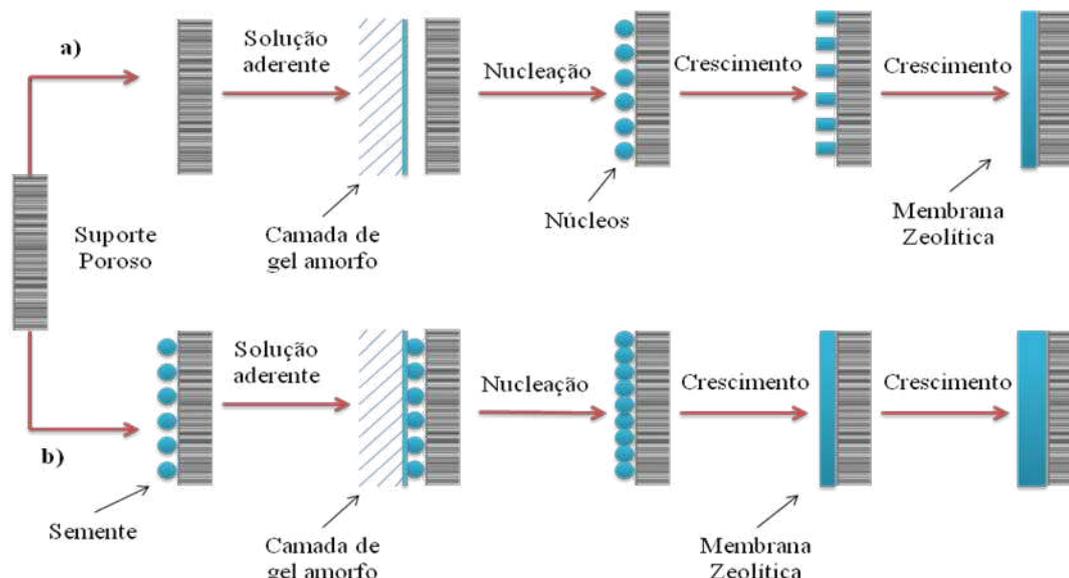


Figura 13. Comparação do mecanismo de formação da membrana zeolítica NaA sobre suporte poroso. a) sem e b) com a ajuda de sementes.

Fonte: Adaptado de PERA-TITUS, 2006.

2.3.1.4. Cristalização direta *in situ*

Dentre as diferentes estratégias existentes para a preparação de membranas zeolíticas, a técnica mais frequentemente utilizada e mais promissora é a preparação de membranas compostas. A camada fina da zeólita pode ser cristalizada hidrotermicamente em uma etapa sobre o suporte ou dentro dos poros do suporte. Esta técnica pode ser chamada de “cristalização direta *in situ*” (Figura 13 a). Se a camada da zeólita é formada por diversas etapas, incluindo adição de sementes, com uma síntese hidrotérmica subsequente denomina-se “cristalização suportada com sementes” (Figura 13 b) (CARO, 2000).

No processo de Cristalização direta *in situ* são cultivadas camadas de zeólita em um suporte poroso através da formação de uma camada amorfa de gel que promove espontânea nucleação heterogênea e ainda mais o crescimento de cristais de zeólita quando o suporte é mergulhado na solução de síntese (Figura 13 a). Em muitos casos, membranas zeolíticas são preparadas em condições semelhantes ao pó de zeólita.

As condições ideais para a síntese da membrana zeolítica são muito mais limitadas do que a síntese da zeólita pó, por isso, muitos esforços têm sido feitos para aumentar e otimizar

as condições de síntese. Nota-se que ambos os processos de nucleação e crescimento também pode ter função na fase homogênea. Como resultado, os núcleos sintetizados podem ser transferidos e mantidos sobre o suporte e, em seguida, a reprodutibilidade da camada pode ser reduzida. Além disso, a presença de um apoio (semeadura) introduz uma série de novos fatores que fazem a síntese mais difícil de ser reproduzida, entre os quais.

- Mudança no mecanismo de nucleação, devido à superfície do sólido fornecer sítios de nucleação que não estão presentes em síntese homogênea.
- O suporte pode dissolver na síntese do gel devido a sua alcalinidade e, por conseguinte, alterar a sua composição.

2.3.1.5. Síntese hidrotérmica semeada (método do crescimento secundário)

Sabe-se que na síntese de zeólita cresce sementes de cristais a partir do início da síntese, enquanto um período induzido é observado para nucleação, ambos os processos de nucleação e crescimento tornam-se dissociados. Para o caso particular de camadas de zeólita, a semeadura do suporte é relatada para ser uma abordagem eficaz para melhorar a qualidade e a reprodutibilidade da síntese de membrana (BOUDREAU, 1999). Este método envolve duas etapas subsequentes: (1) semeadura da superfície do suporte com sementes de cristais de zeólita e (2) o crescimento das sementes de zeólita por síntese hidrotérmica. Os mais populares processos de semeadura relatados na literatura são os seguintes:

- **Rubbing:** É baseado em uma deposição manual de cristais de zeólita na forma de pó sobre a superfície de suporte. O problema do método baseia-se na sua simplicidade: ela carece de reprodutibilidade, muitas vezes produzindo agregados de cristais, em vez de uma suave cobertura de sementes de partículas, e não podem ser utilizadas sementes na face interna da superfície do suporte tubular. Este método tem sido amplamente utilizado na preparação de membranas zeolíticas NaA e mordenite (CASADO *et al.*, 2000; NAVAJAS *et al.*, 2002).
- **Brush seeding of zeolite powder:** O processo é similar ao anterior, mas agora as sementes de zeólitas são esfregadas sobre o lado interior dos suportes tubulares usando uma escova. Essa técnica também carece de reprodutibilidade e dos rendimentos dos

agregados de cristais, Brush - seeding tem sido utilizado para a síntese de interiores - laterais tubulares 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 (LIN *et al.*, 2001). Alta reprodutibilidade na deposição e orientação dos cristais pode ser obtida com este método de semeadura. A escala - até do processo de suporte com grandes áreas pode ser facilmente feita. Suporte plano, juntamente com ambos os lados exteriores e interiores do suporte do tubo, pode ser semeado com este processo, em comparação com os outros métodos de semeadura.

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. MATERIAIS

- Hidróxido de sódio (NaOH - 97%, Merck)
- Água deionizada
- Aluminato de sódio (50-56% Al_2O_3 , máximo 0,05% Fe_2O_3 , 40-45% Na_2O , Riedel-deHaën)
- Hexametilenoimina (HMI) (99%, Aldrich)
- Sílica (SiO_2 - Aerosil 200, Degussa)
- Agitador mecânico (Kyma 713D)
- Mufla (Coel)
- Prensa de bancada (Marconi)

3.2. MÉTODO

No presente trabalho foram desenvolvidos três sólidos: zeólita MCM-22, suporte cerâmico (α -alumina) e membranas zeolíticas (MCM-22/ α -alumina).

As zeólitas MCM-22 foram preparadas utilizando o método de síntese hidrotérmica com variação do tempo de tratamento hidrotérmico (8, 9 e 10 dias).

Os suportes cerâmicos foram preparados através da técnica de conformação seguida por sinterização.

As membranas zeolíticas foram sintetizadas através de três técnicas: síntese hidrotérmica, crescimento secundário (*Rubbing*) e mistura mecânica. Todos os materiais foram caracterizados através de diversas técnicas.

A metodologia utilizada na elaboração desse trabalho está apresentada na Figura 14, a seguir.

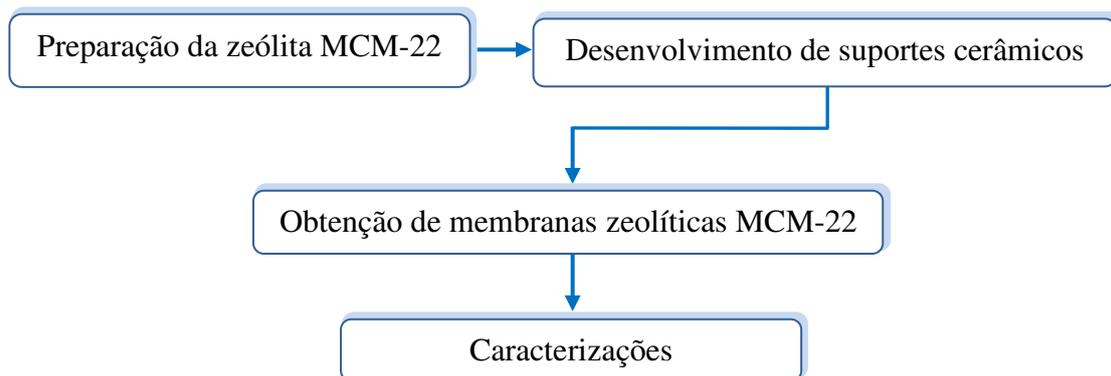


Figura 14. Diagrama de blocos da visão geral das etapas do trabalho de dissertação.

Com base na Figura 14, está apresentado na Figura 15 o desdobramento dos tratamentos hidrotérmicos realizados e a preparação das membranas zeolíticas MCM-22.

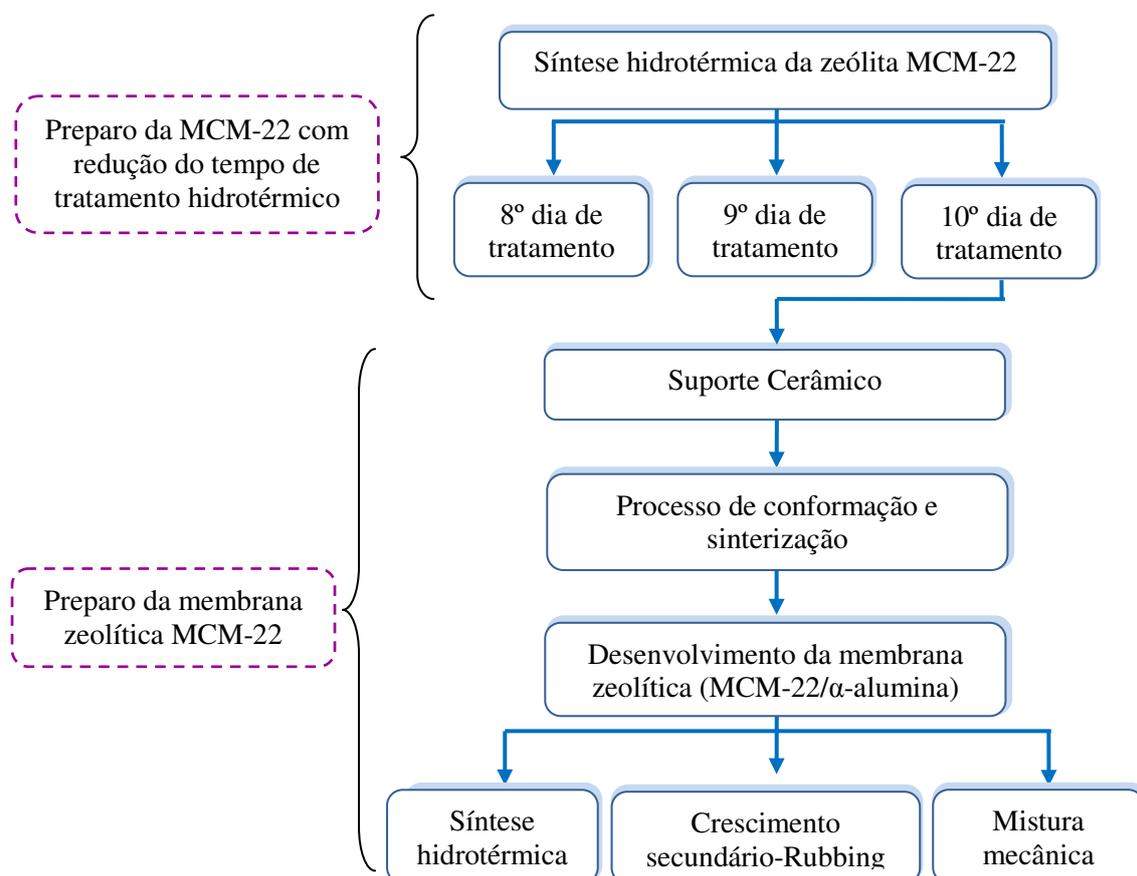


Figura 15. Diagrama de bloco das etapas de preparo da MCM-22 com variação no tempo de cristalização e desenvolvimento da membrana zeolítica MCM-22.

3.2.1. Primeira Parte: Síntese da zeólita MCM-22

A síntese estática da zeólita foi realizada por método baseado na metodologia relatada por ROULEAU (2008). Inicialmente formou-se uma solução de hidróxido de sódio (97%, Merck), onde 1,544g de NaOH foi dissolvida em 415mL de água deionizada, à temperatura ambiente. A esta solução adicionou-se 2,488g de aluminato de sódio, sob agitação mecânica por 20 minutos, para total dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se 25,4g da hexametilenoimina (HMI), gota a gota por 40 minutos e 30,7g da sílica. Este último reagente foi adicionado durante um período de 30 min.

O gel de síntese obtido foi envelhecido por 30 minutos sob agitação mecânica, à temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento, o gel com pH 13, foi transferido para cadinhos de teflon, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável (Figura 16). As autoclaves foram levadas à estufa, sem sistema de agitação mecânica, pré-aquecida a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico por um período de 8, 9 e 10 dias, respectivamente.

Após o tratamento hidrotérmico, separou-se a água-mãe do material e mediu-se seu pH, cujo valor obtido foi aproximadamente 12. Em seguida foi realizada uma centrifugação com aproximadamente 2 litros de água deionizada até atingir um valor de pH 9,0. O precipitado resultante foi transferido para uma placa de Petri e levado à estufa numa temperatura de 60 °C para secar, obtendo-se então o precursor MCM-22 (P) método estático. Logo após, este material foi submetido às caracterizações.



Figura 16. Sistema utilizado na síntese da zeólita.

O diagrama de blocos de preparação da zeólita MCM-22 está esquematizado na Figura 17.

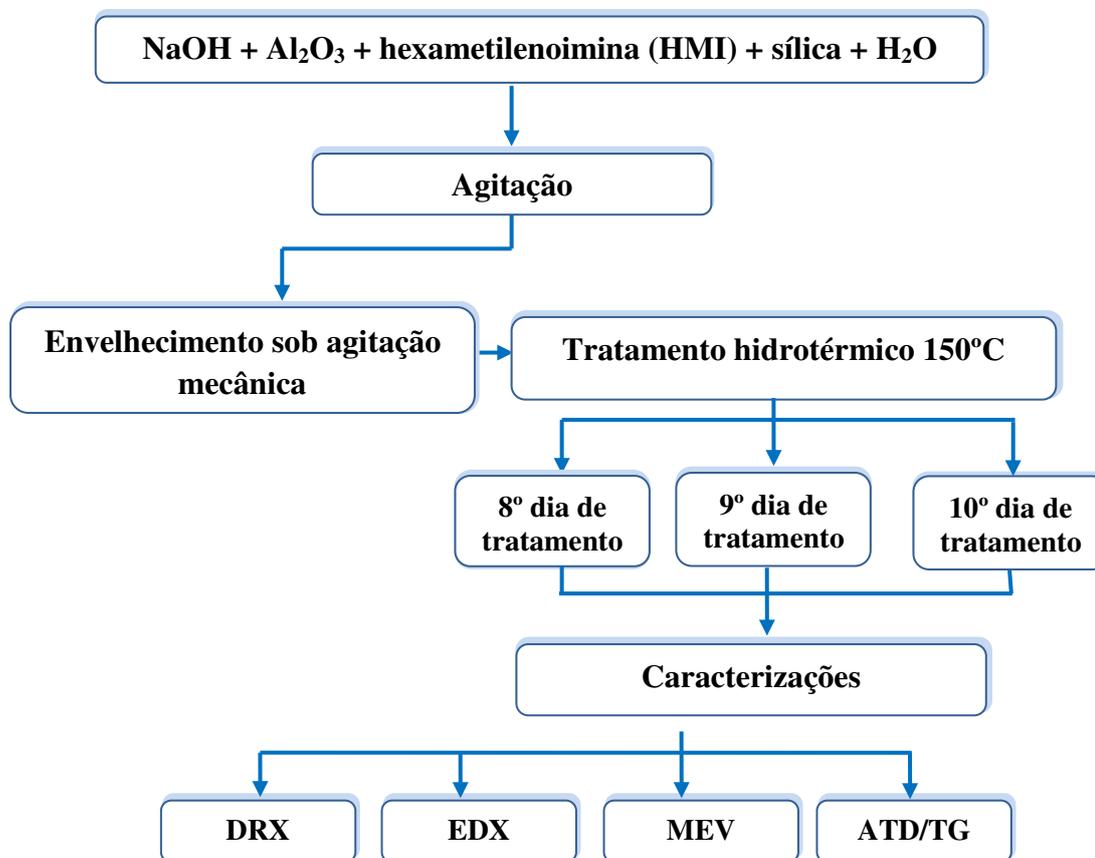


Figura 17. Diagrama de blocos de preparação da zeólita MCM-22.

3.2.2. Segunda Parte: Confeção de suportes cerâmicos (α -alumina)

A metodologia utilizada para confecção dos suportes cerâmicos se deu da seguinte forma: Inicialmente uma solução de alumina e álcool etílico foi preparada. Essa mistura foi preparada numa proporção em que 25 % do volume da solução foi de alumina e o restante completou-se com álcool etílico. Em seguida, a mistura preparada foi submetida à agitação num agitador mecânico à temperatura de 50°C por 2 horas. Após este procedimento, foi posta para secar numa estufa à temperatura de aproximadamente 110°C por 24 horas. A mistura foi desaglomerada num almofariz e posteriormente submetidas à prensagem mecânica. Os suportes apresentam diâmetro de 26,6 mm e espessura de 3,6 mm (Figura 18). Os suportes cerâmicos foram primeiramente submetidos à secagem natural, e após 24 h, foram secos em estufa com temperatura em 90°C onde permaneceram por 48h. A sinterização do suporte

cerâmico foi realizada em forno elétrico laboratorial (mufla) a 1400°C com taxa de aquecimento de 5°C/min durante 1 hora.



Figura 18. Suporte cerâmico sinterizado a 1400°C.

A metodologia desenvolvida para a preparação do suporte cerâmico (α -alumina) está apresentada na Figura 19 abaixo.

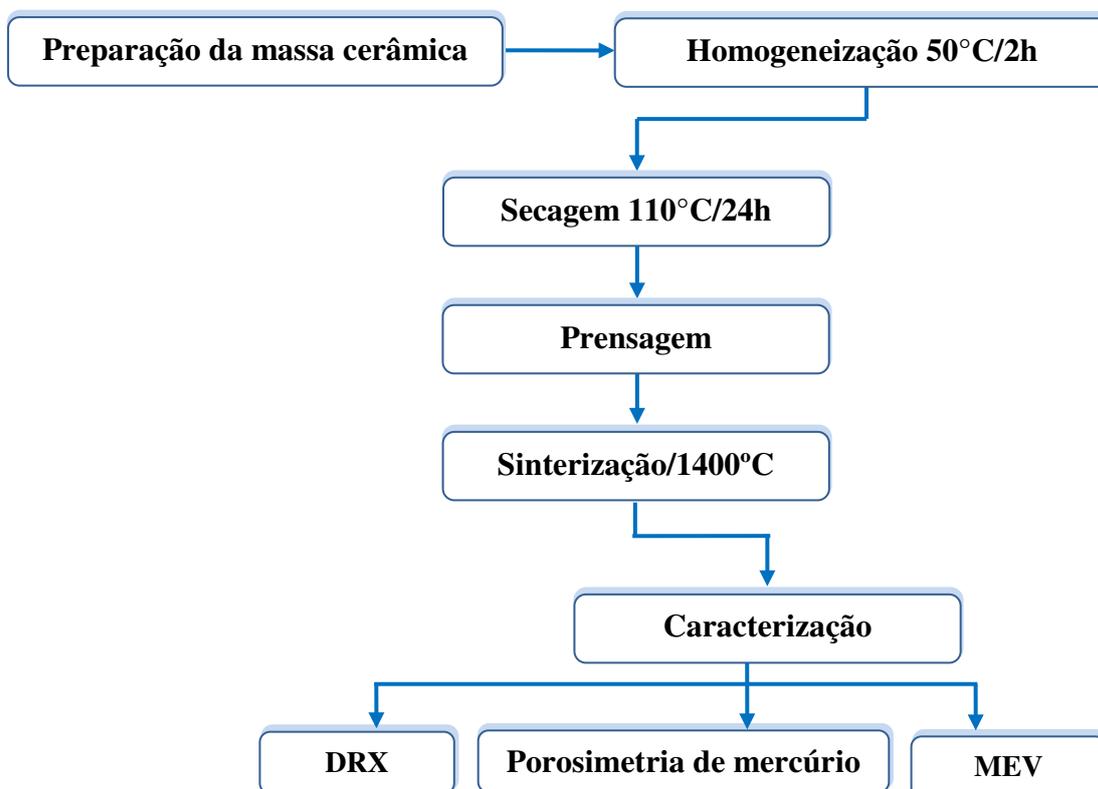


Figura 19. Diagrama de blocos do processo de obtenção do suporte cerâmico (α -alumina).

3.2.3. Terceira Parte: Síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina)

Foram utilizados três métodos na preparação das membranas zeolíticas: (a) síntese hidrotérmica, (b) crescimento secundário (Rubbing) e (3) mistura mecânica, descritos a seguir.

3.2.3.1. Síntese Hidrotérmica

Na preparação da membrana zeolítica uma solução clara (gel de síntese), conforme detalhado na seção 3.2.1, juntamente com o suporte cerâmico foram transferidos para cadinhos de teflon, os quais são inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa, pré-aquecida a 150°C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 10 dias.

Após o tratamento hidrotérmico, a autoclave foi retirada da estufa e sua temperatura foi baixada a temperatura ambiente. Os vasos de teflon foram retirados das autoclaves e verificou-se um sólido branco depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa branca.

A membrana zeolítica foi retirada do cadinho de teflon realizando-se a separação, com um funil de Büchner, da fase cristalina da solução aquosa. Os cristais foram lavados com água destilada. Em seguida os cristais foram secos a temperatura ambiente. A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica MCM-22/ α -alumina está apresentada na Figura 20 abaixo.

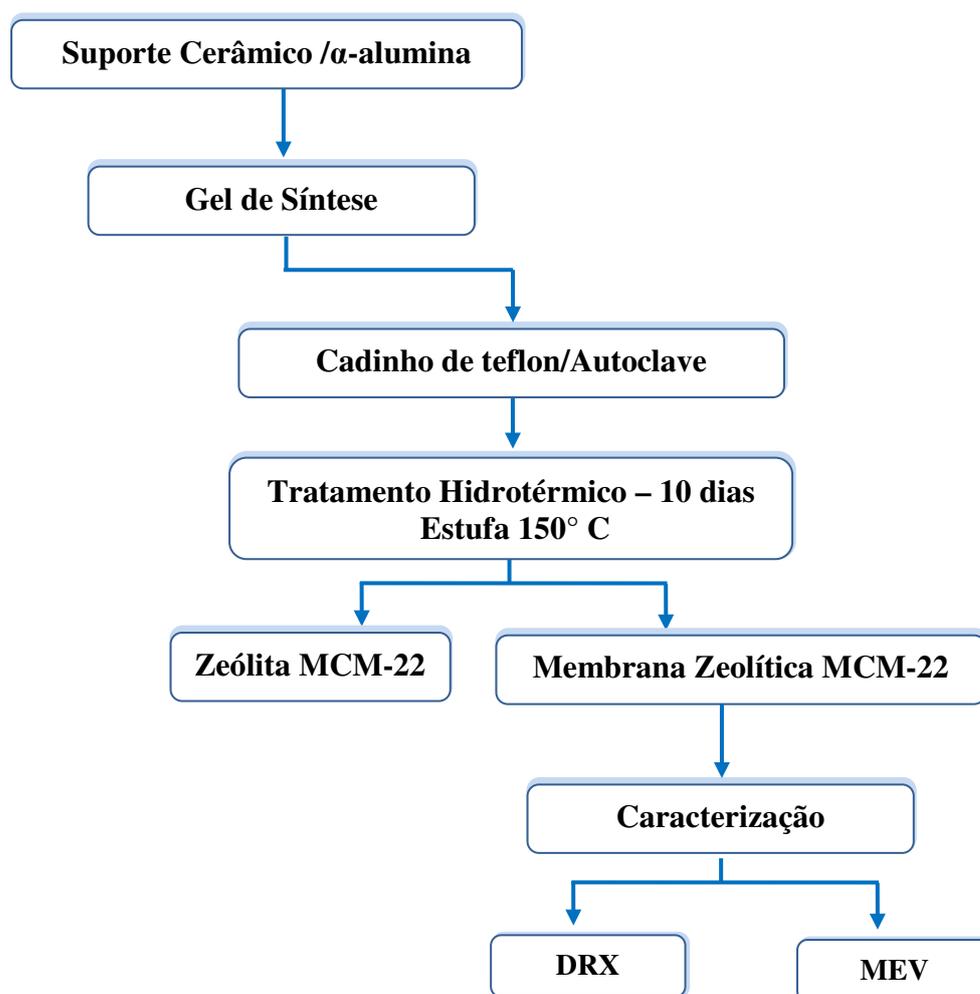


Figura 20. Diagrama de blocos da síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) por síntese hidrotérmica.

3.2.3.2. Método de crescimento secundário – (*Rubbing*)

A metodologia utilizada para obtenção da membrana zeolítica através do método de crescimento secundário – (*Rubbing*), baseia-se no método descrito por (PERA-TITUS, 2006). Neste método uma quantidade da zeólita MCM-22 foi friccionada no suporte cerâmico (α -alumina). O suporte cerâmico friccionado com zeólita foi colocado em cadinhos de teflon contendo o gel de síntese, os quais são inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 150°C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 10 dias. Após retirar a autoclave da estufa o procedimento realizado foi semelhante ao da síntese

hidrotérmica. A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica MCM-22/ α -alumina está apresentada na Figura 21 abaixo.

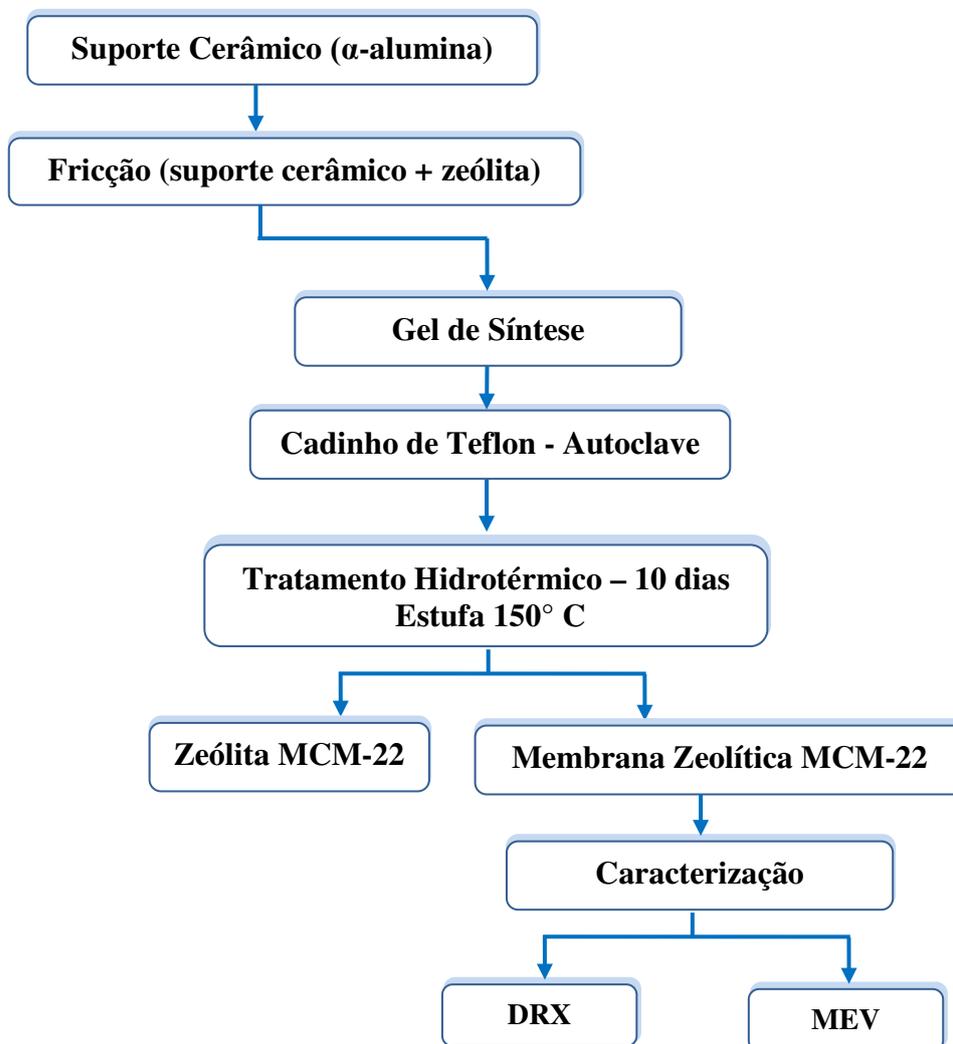


Figura 21. Diagrama de blocos da síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - (*Rubbing*).

3.2.3.3. Mistura Mecânica

Neste método foi realizada uma mistura mecânica (manualmente) dos dois sólidos: zeólita MCM-22 (sintetizada com 10 dias de tratamento hidrotérmico) e o suporte cerâmico (α -alumina).

Após a mistura mecânica foi realizada uma prensagem mecânica com 4 toneladas por 10 segundos e em seguida a membrana foi levada à mufla a 850°C com taxa de aquecimento de 5°C/min durante 1 hora.

A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) está apresentada na Figura 22 abaixo.

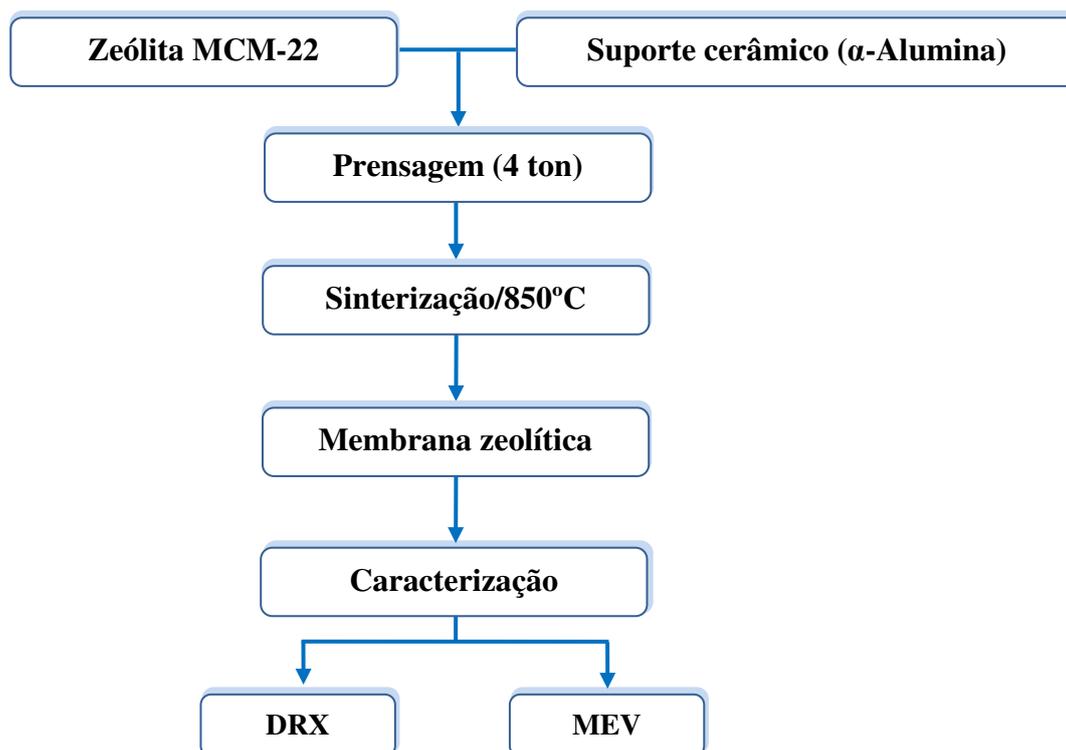


Figura 22. Diagrama de blocos da síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) através do método de mistura mecânica.

3.3. CARACTERIZAÇÕES

3.3.1. Caracterização Química

3.3.1.1. Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 1. A análise foi realizada no Centro de Tecnologias do Gás Natural (CTGás), Natal - Rio Grande do Norte.

Tabela 1. Condições de análises por EDX.

Método	Qual-Quant
Atmosfera:	He
Canais:	Na-Sc, Ti-U
Amostra:	Pó
Forma do Resultado:	Elemento

3.3.2. Caracterização Estrutural

3.3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,0202 tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2 θ 2 min, com ângulo 2 θ percorrido de 3 a 50°, pertencente ao Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande.

3.3.3. Caracterizações Térmicas

3.3.3.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)

No ensaio de termogravimetria foi utilizado um equipamento de análise térmica TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo *software* TA-60 *WS Collection Monitor*. No ensaio de Análise Termodiferencial foi utilizado um equipamento DTA-50 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo *software* Collection Monitor. As análises foram realizadas no Centro Tecnologia de Gás Natural (CTGás), Natal - Rio Grande do Norte.

3.3.4. Caracterização Morfológica

3.3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura 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.

3.3.4.2. Porosimetria de mercúrio

A porosimetria foi executada em um porosímetro de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.05. Este ensaio foi realizado na Braskem – Centro de Tecnologia e Inovação / Camaçari - BA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados relacionados às caracterizações da zeólita MCM-22, do suporte cerâmico e membranas zeolíticas.

4.1. ZEÓLITA MCM-22

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Os dados resultantes dos difratogramas de raios X das zeólita MCM-22 descrito na literatura (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho, denominados precursores MCM-22 (P), são comparados nas Tabelas 2, 3 e 4 comprovando que os materiais obtidos são correspondentes as zeólitas MCM-22.

Tabela 2. Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho.

Precursor da MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996)			Precursor da MCM-22 (P) Oitavo dia de Cristalização		
hkl	2 θ	d(Å)	hkl	2 θ	d(Å)
002	6,53	13,53	002	6,48	13,64
100	7,14	12,38	100	7,17	12,33
101	7,94	11,13	101	8,02	11,02
102	9,67	9,14	102	9,24	9,57
111	12,85	6,89	111	13,08	6,77
201	14,70	6,02	201	14,36	6,17
202	15,85	5,59	202	15,97	5,55
300	19,85	4,47	300	19,67	4,51
300	22,53	3,95	300	22,82	3,90
220	24,98	3,57	220	25,12	3,54
310	25,98	3,43	310	26,04	3,42
310	26,56	3,36	310	26,59	3,35

Fonte: Lawton *et al.*, 1996.

Tabela 3. Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho.

Precursor da MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996)			Precursor da MCM-22 (P) Nono dia de Cristalização		
hkl	2 θ	d(Å)	hkl	2 θ	d(Å)
002	6,53	13,53	002	6,50	13,60
100	7,14	12,38	100	7,22	12,24
101	7,94	11,13	101	8,16	10,83
102	9,67	9,14	102	9,35	9,46
111	12,85	6,89	111	13,15	6,74
201	14,70	6,02	201	14,62	6,06
202	15,85	5,59	202	15,74	5,63
300	19,85	4,47	300	19,93	4,45
300	22,53	3,95	300	22,64	3,92
220	24,98	3,57	220	22,05	3,55
310	25,98	3,43	310	26,04	3,42
310	26,56	3,36	310	26,52	3,36

Fonte: Lawton *et al.*, 1996.

Tabela 4. Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho.

Precursor da MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996)			Precursor MCM-22 (P) Décimo dia de Cristalização		
hkl	2 θ	d(Å)	hkl	2 θ	d(Å)
002	6,53	13,53	002	6,55	13,49
100	7,14	12,38	100	7,22	12,24
101	7,94	11,13	101	8,02	11,02
102	9,67	9,14	102	9,70	9,12
111	12,85	6,89	111	12,90	6,86
201	14,70	6,02	201	14,87	5,96
300	19,85	4,47	300	20,11	4,42
300	22,53	3,95	300	22,08	4,03
220	24,98	3,57	220	25,05	3,55
310	25,98	3,43	310	26,07	3,42
310	26,56	3,36	310	26,52	3,36
320	29,15	3,06	320	29,35	3,04

Fonte: Lawton *et al.*, 1996.

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X referente à amostra da zeólita MCM-22 obtida através do método de síntese hidrotérmica referente ao oitavo dia de cristalização.

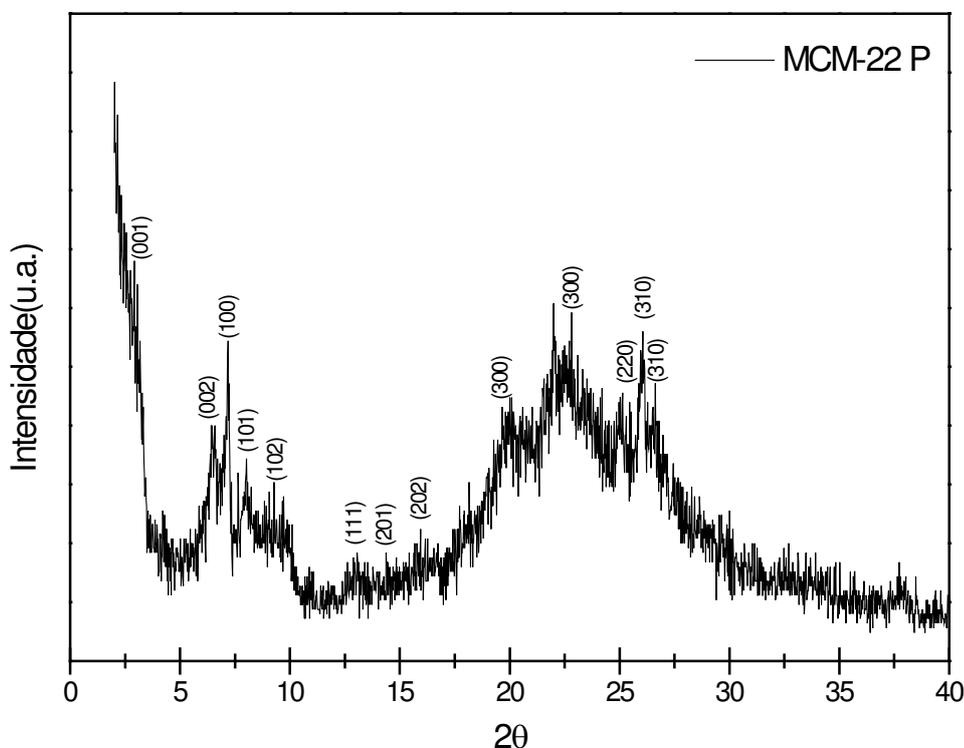


Figura 23. Difratograma da zeólita MCM-22 obtido a partir da síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 8 dias.

De acordo com o difratograma podemos observar que ocorre o início da formação da zeólita MCM-22 nas regiões correspondentes a $2\theta = 12-25^\circ$ e $2\theta = 26-29^\circ$, onde os picos característicos apresentam uma distância interplanar basal estreita e uma baixa intensidade, respectivamente.

He *et al.*, 1998, quando estudaram a Síntese, caracterização e atividade catalítica da peneira molecular MCM-36 também observaram a existência da região correspondente ao material MCM-22 (P), situada entre $2\theta = 12-25^\circ$. Na região entre $2\theta = 26-29^\circ$ foi observada por LAWTON *et al.*, 1996, quando investigaram Zeólita MCM-49: MCM-22 análogo tridimensional sintetizado por cristalização *in situ*.

A Figura 24 apresenta o difratograma de raios X referente à amostra da zeólita MCM-22 obtida através do método de síntese hidrotérmica referente ao nono dia de cristalização.

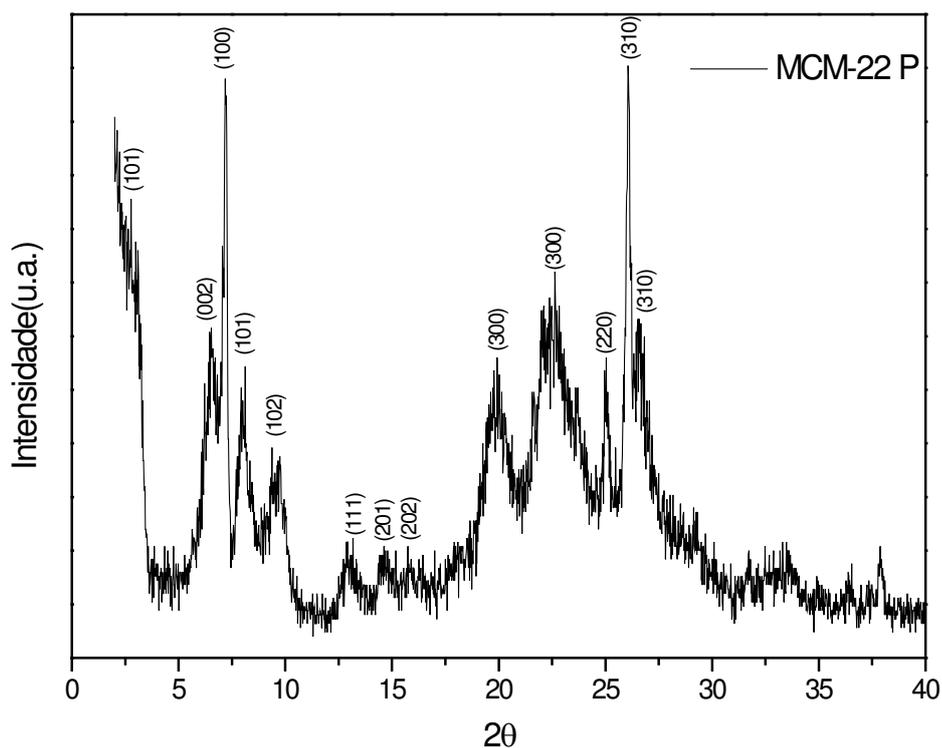


Figura 24. Difratoograma da zeólita MCM-22 obtido a partir da síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 9 dias.

Observou-se a partir do difratograma (Figura 24) um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração como também uma elevação na intensidade dos mesmos nas regiões entre $2\theta \approx 12 - 25^\circ$ e $2\theta = 26-29^\circ$, quando comparamos com o difratograma da zeólita MCM-22 oitavo dia.

A Figura 25 apresenta o difratograma de raios X referente à amostra da zeólita MCM-22 obtida através do método de síntese hidrotérmica referente ao décimo dia de cristalização.

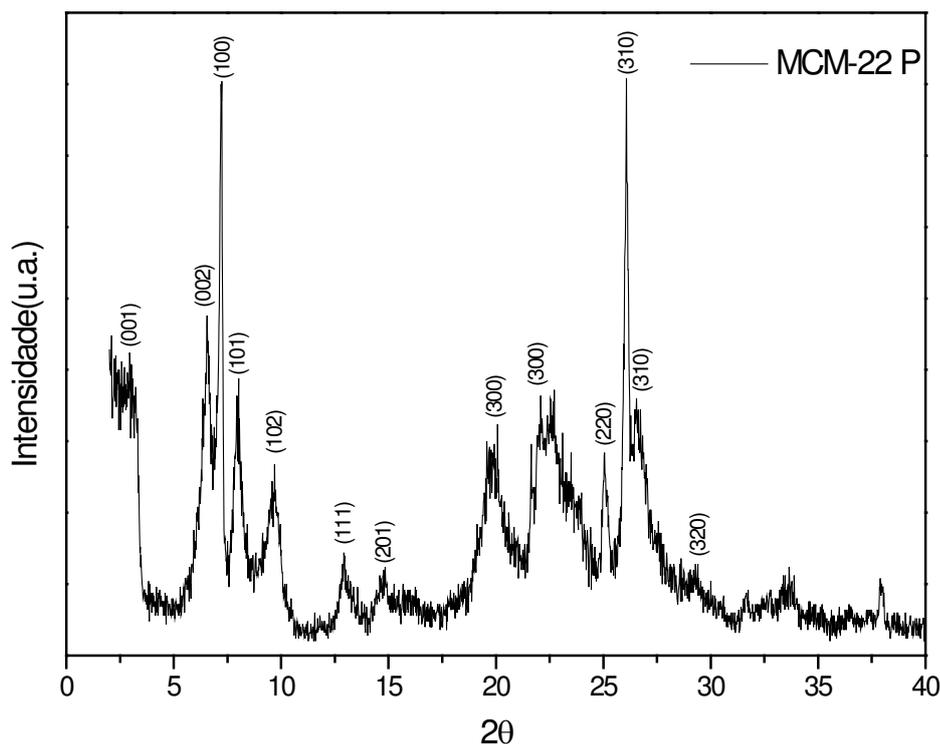


Figura 25. Difratoograma da zeólita MCM-22, obtido a partir da síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 10 dias.

De acordo com o difratograma (Figura 25) podemos observar um considerável alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração como também uma elevação na intensidade dos mesmos nas regiões entre $2\theta = 12-25^\circ$ e $2\theta = 26-29^\circ$, quando comparamos com o difratograma da zeólita MCM-22 nono dia.

Os difratogramas referentes às Figuras 23, 24 e 25 obtidas por tratamento hidrotérmico estão em concordância com os relatados na literatura, porém com tempos de cristalização menores (RUBIN; CHU, 1990; LAWTON *et al.*, 1996; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a; HE *et al.*, 1998; MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999) cujas características são correspondentes a materiais cristalinos e sem a presença de fases secundárias.

Foi possível observar, também, os picos indexados como (001) e (002) que são característicos da topologia **MWW** (CORMA *et al.*, 1999; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a). Os mesmos estão localizados em: $2\theta = 2,5 - 7,5^\circ$, cuja região é idêntica para o oitavo, nono e décimo dia de cristalização (MCM-22). A topologia **MWW** presente nas zeólitas MCM-22 corresponde a uma estrutura lamelar, composta por lamelas de 2,5 nm intercaladas por moléculas da HMI (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a).

A partir dos resultados analisados de DRX, observamos que à medida que o tempo de tratamento hidrotérmico aumenta a cristalinidade da zeólita MCM-22.

4.1.1.1. Avaliação dos parâmetros cristalográficos obtidos por DRX

A Tabela 5 mostra os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos por meio de difração de raios X, das zeólitas MCM-22, correspondente ao oitavo, nono e décimo dia de cristalização.

Tabela 5. Resultado dos parâmetros cristalográficos obtidos por meio de difração de raios X das zeólitas MCM-22 correspondente ao oitavo, nono e décimo dia de cristalização.

Precusores	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³
	a	b	C	
MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996)	1,4260	1,4260	2,6800	4,7194
MCM-22 Oitavo dia	1,4240	1,4240	2,7280	4,7905
MCM-22 Nono dia	1,4240	1,4240	2,7200	4,7765
MCM-22 Décimo dia	1,4240	1,4240	2,6980	4,7378

Fonte: Lawton *et al.*, 1996.

A zeólita MCM-22 apresenta uma camada bidimensional com estrutura porosa hexagonal (HE *et al.*, 1998). Esta simetria hexagonal caracteriza-se por possuir os parâmetros de cela unitária $a = b \neq c$. Este fato é confirmado pelos resultados apresentados acima, onde os valores para as zeólitas MCM-22 correspondente ao oitavo, nono e décimo dia de cristalização, respectivamente, $a = b = 1,4240$; $c = 2,7280$, $a = b = 1,4240$; $c = 2,7200$ e $a = b = 1,4240$; $c = 2,6980$.

As diferenças entre os valores dos parâmetros cristalográficos apresentados por Lawton *et al.* (1996) e os apresentados neste trabalho são de 0,14 %, para o parâmetro $a = b$

(nas três zeólitas). Em relação ao parâmetro c , a zeólita MCM-22 oitavo dia de cristalização apresenta uma diferença de 1,76 %, a zeólita MCM-22 nono dia de cristalização apresenta uma diferença de 1,47 % enquanto a zeólita MCM-22 décimo dia apresentou uma diferença um pouco maior, de 0,60 %. Estes erros relativamente pequenos indicam que os parâmetros da cela unitária para as zeólitas obtidas neste trabalho são praticamente similares as apresentadas por Lawton *et al.*, 1996.

Os valores dos volumes da cela unitária apresentados da Tabela 6 foram calculados através da equação (5.1) dada abaixo, que é específica para materiais com simetria hexagonal:

$$V = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$$

As diferenças entre os valores dos volumes da cela unitária calculados com o reportado por Lawton *et al.*, 1996 e os apresentados pelas zeólitas MCM-22 oitavo, nono e décimo dia é de 1,48%, 1,19% e 0,39%, respectivamente. Estes erros relativamente pequenos indicam que os valores dos volumes da cela unitária para as zeólitas obtidas são similares aos apresentados por Lawton *et al.*, 1996.

4.1.3. Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 6 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, da zeólita MCM-22 com tempos de tratamento hidrotérmico de 8, 9 e 10 dias.

Tabela 6. Composição química das amostras da zeólita MCM-22 com tempos de tratamento hidrotérmico de 8, 9 e 10 dias na forma de óxidos.

Componentes	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	Impurezas (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (%)
MCM-22/8 dias	91,47	7,02	1,46	0,04	13,03
MCM-22/9 dias	92,01	6,94	0,98	0,07	13,27
MCM-22/10 dias	94,02	5,88	- -	0,09	15,98

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 6, que as amostras em estudo apresentaram alto percentual de sílica (SiO₂) e baixo teor de alumina (Al₂O₃) na estrutura

zeolítica, o que lhes confere uma alta razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ característico da estrutura **MWW** (PERGHER *et al.*, 2003).

Observa-se que a razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta a medida que o tempo de tratamento hidrotérmico aumenta, evidenciando uma melhor cristalização.

4.1.4. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

As curvas de ATD das amostras da zeólita MCM-22 obtida com tempos de tratamento hidrotérmico de 8, 9 e 10 dias estão apresentadas na Figura 26, 27 e 28 respectivamente.

Analisando a curva de ATD da Figura 26, verifica-se um ombro entre 100 e 150°C correspondente a dessorção de água (MARQUES, MONTEIRO, PASTORE, 1999; PERGHER, 2003). Um pico endotérmico em 406°C referente à perda da matéria orgânica.

De acordo com a Figura 27 referente à curva termodiferencial da zeólita MCM-22 (9 dias) verificou-se as seguintes transformações térmicas: um ombro entre 115 e 150°C correspondente a dessorção de água (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE; 1999). Dois picos endotérmicos em 399°C e 473°C referentes à perda da matéria orgânica e água procedente da condensação dos grupos silanóis. E um pico endotérmico em 550°C associado à remoção da matéria orgânica residual.

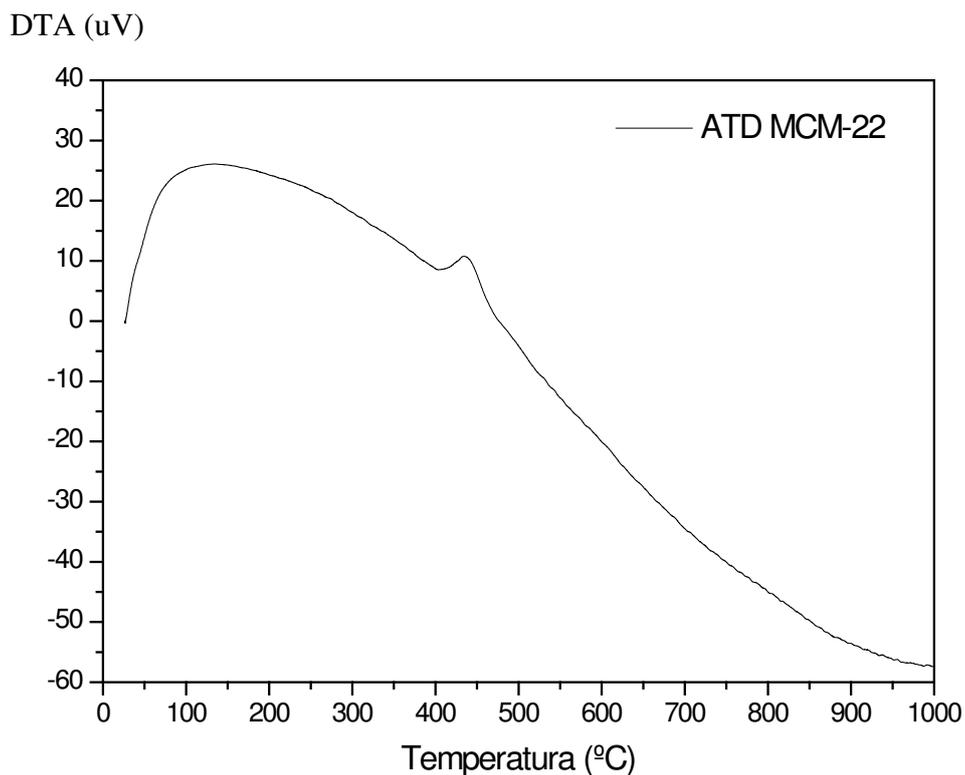


Figura 26. Curva ATD da zeólita MCM-22 obtido com tempo de tratamento hidrotérmico de 8 dias.

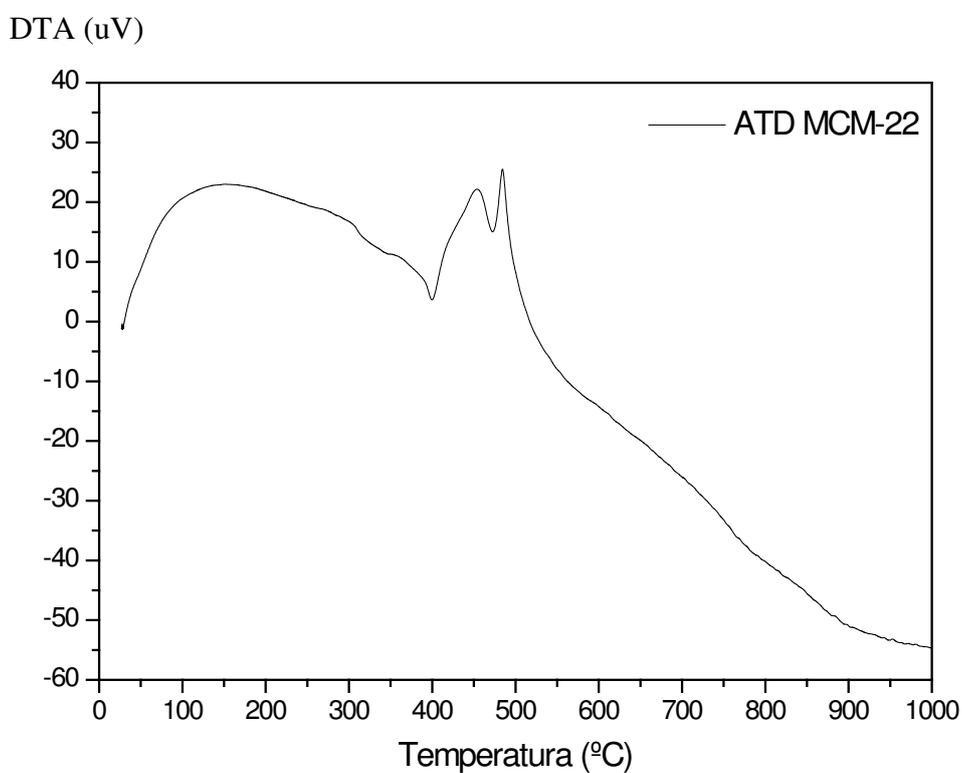


Figura 27. Curva ATD da zeólita MCM-22 obtido com tempo de tratamento hidrotérmico de 9 dias.

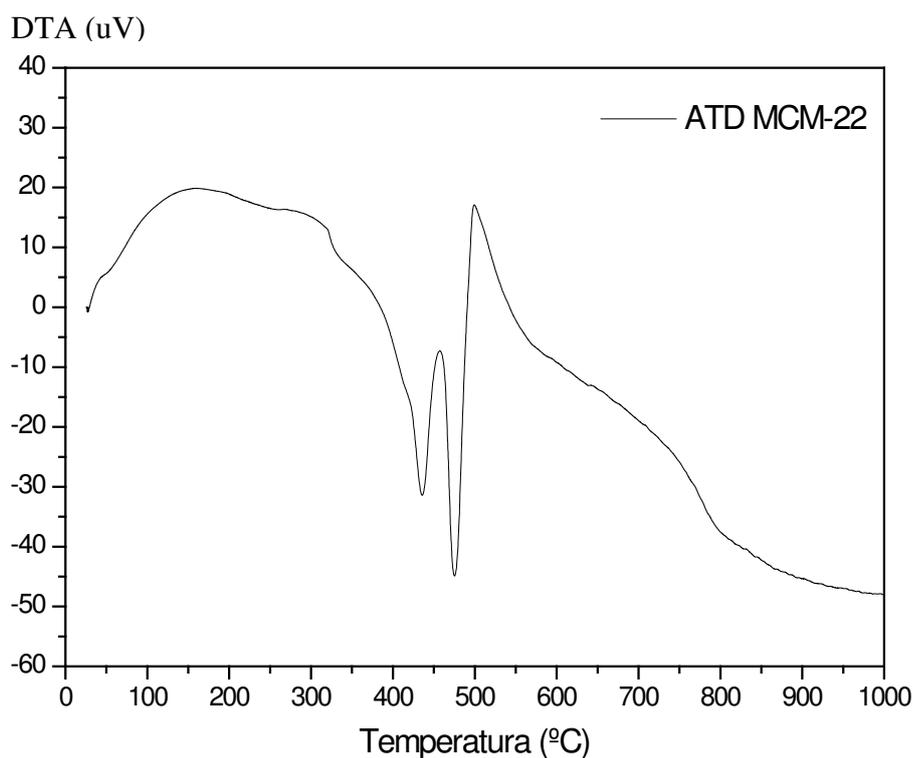


Figura 28. Curva ATD da zeólita MCM-22 obtido com tempo de tratamento hidrotérmico de 10 dias.

Através da curva termodiferencial da amostra: MCM-22 (10 dias) apresentada na Figura 28 verificou-se as seguintes transformações térmicas: um ombro entre 100 e 150°C correspondente a dessorção de água (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE; 1999). Dois picos endotérmicos em 434°C e 475°C referentes à perda da matéria orgânica e água procedente da condensação dos grupos silanóis. E um pico endotérmico em 570°C associado à remoção da matéria orgânica residual.

Os resultados de análise termogravimétrica das amostras da zeólita MCM-22 obtida com tempos de tratamento hidrotérmico de 8, 9 e 10 dias estão apresentados na Figura 29, 30 e 31 respectivamente.

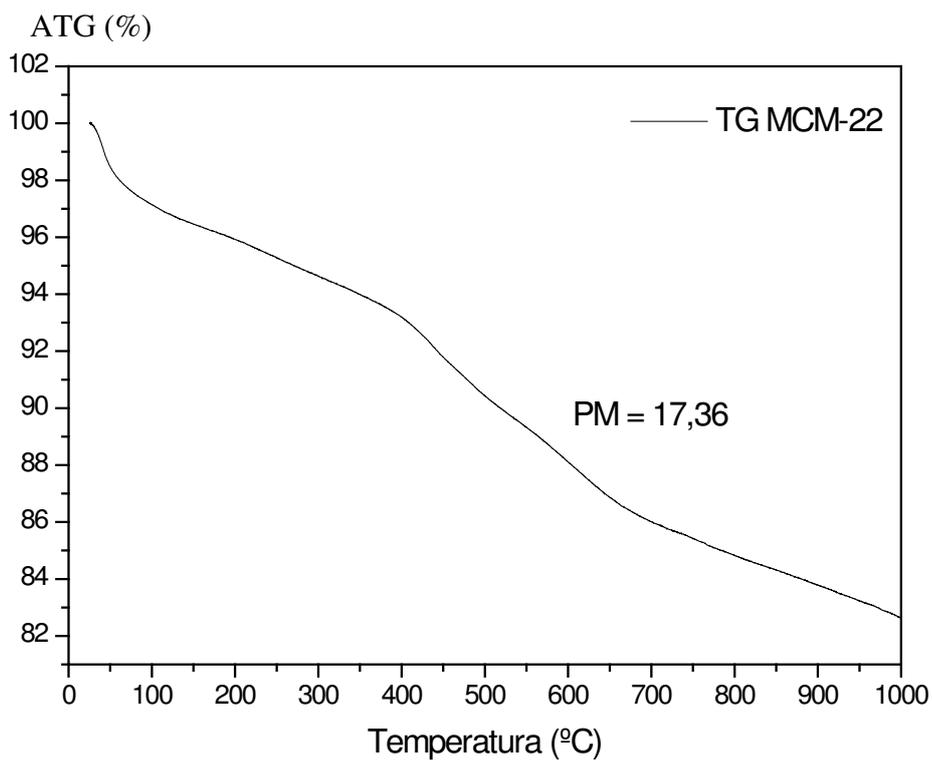


Figura 29. Curva TG da zeólita MCM-22 obtida por síntese hidrotérmica com tempo de tratamento hidrotérmico de 8 dias.

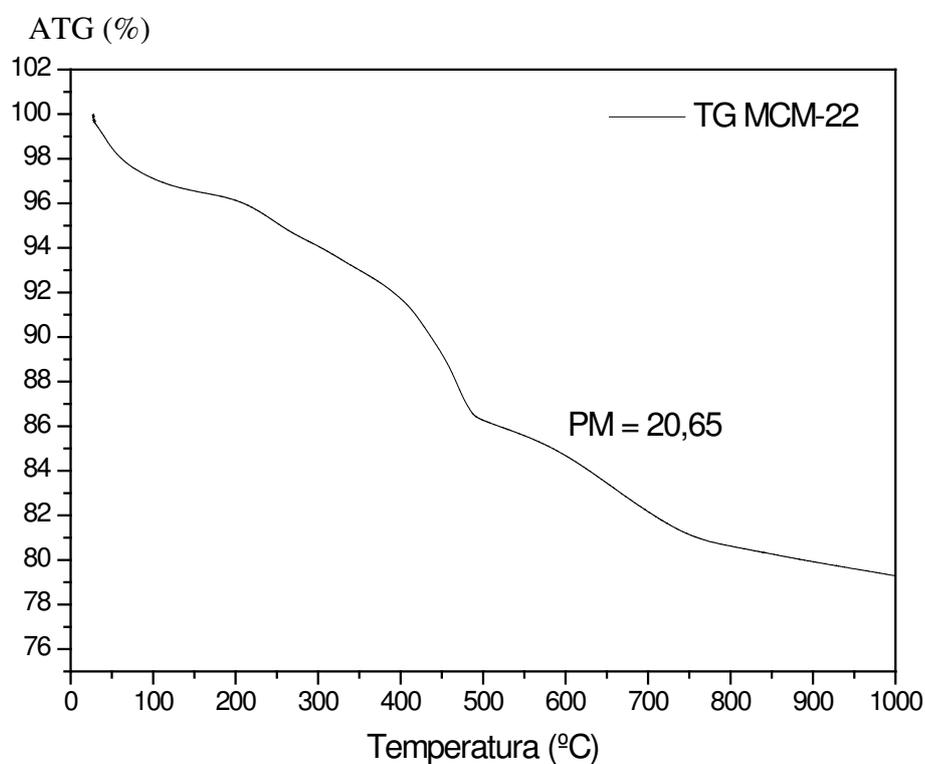


Figura 30. Curva TG da zeólita MCM-22 obtida por síntese hidrotérmica com tempo de tratamento hidrotérmico de 9 dias.

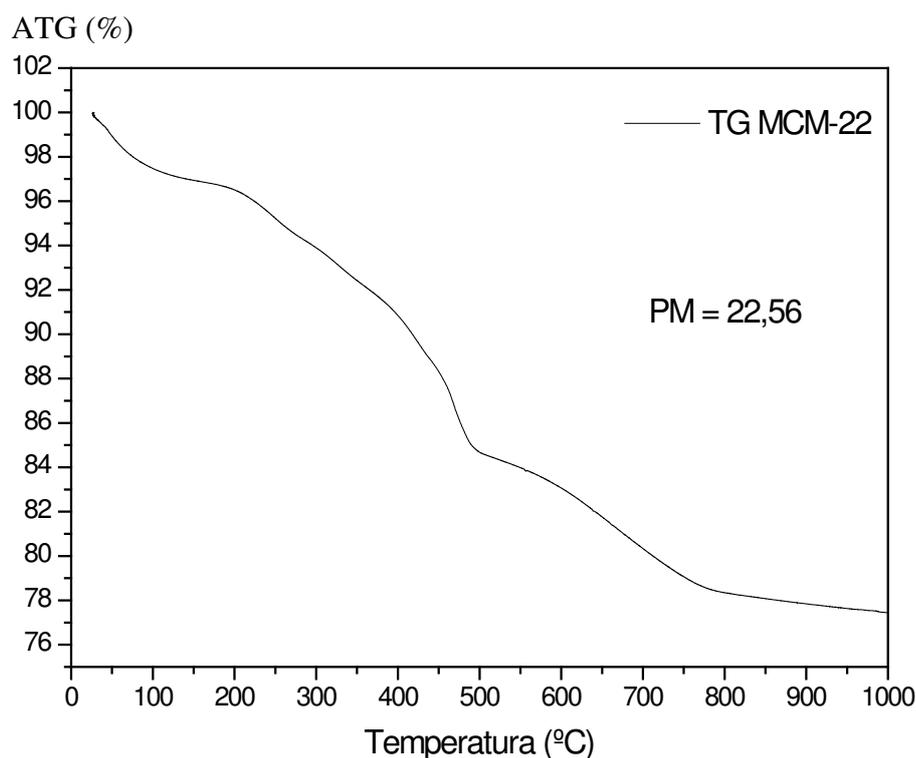


Figura 31. Curva TG da zeólita MCM-22 obtida por síntese hidrotérmica com tempo de tratamento hidrotérmico de 10 dias.

Através das curvas termogravimétricas (Figuras 29, 30 e 31) observaram-se as seguintes inflexões: até 150°C, ocorreu uma perda de massa de 3,6 %, 3,1 % e 2,9 % respectivamente, correspondente à perda de água adsorvida. Entre 150 e 370°C as perdas de massa são devidas à decomposição de HMI protonada (H^+ -HMI) e não protonada, localizadas provavelmente nas semicavidades superficiais e interlamelares de 12 membros e, entre 370 e 520°C, HMI e H^+ -HMI nos canais senoidais bidimensionais de 10 membros. Finalmente, acima de 520°C são observadas perdas de massa referentes à desidroxilação e/ou dessorção de resíduos produzidos pela fragmentação da HMI em altas temperaturas (ALBUQUERQUE, 2006).

Na Tabela 7 estão listadas as porcentagens de perdas de massa, determinadas por ATG, nos diversos intervalos de temperatura.

Tabela 7. Porcentagens de perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura, determinadas por ATG.

	30-150 °C (%)	150-370 °C (%)	370-520 °C (%)	520-1000 °C (%)	Total (%)
MCM-22 (8 dias)	3,6	2,7	3,7	7,3	17,3
MCM-22 (9 dias)	3,1	4,0	6,6	6,7	20,4
MCM-22 (10 dias)	2,9	4,9	7,7	6,9	22,4

A partir dos resultados da Tabela 7 e das Figuras 31, 32 e 33, a observação geral é que, enquanto a MCM-22 cristaliza, a quantidade de material orgânico retida no sólido aumenta. Simultaneamente, a quantidade de água liberada dos sólidos diminui enquanto a estrutura se forma. Este fato indica que o gel é mais hidrofílico que a MCM-22 e/ou que o número de sítios de adsorção de água diminui com a cristalização, uma vez que os grupos Si-OH se transformam em pontes siloxano, Si-O-Si. A quantidade de água adsorvida decresce paralelamente com o aumento de material orgânico retido, porque sítios específicos da zeólita estão sendo formados e porque a HMI protonada substitui o íon sódio, tornando o material mais hidrofóbico (ALBUQUERQUE, 2006). Estes resultados corroboram com os resultados de DRX e EDX.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 32, 33 e 34 mostram as imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura das amostras de MCM-22 com tempos de tratamento hidrotérmico de 8, 9 e 10 dias, nas magnitudes de 4000x, 6000x e 10000x, respectivamente.

De acordo com os resultados, para a zeólita MCM-22 obtida com tempo de tratamento de 8 dias (Figura 32), é possível observar a formação de aglomerados de partículas variando na ordem de 3,6 μ m – 46,2 μ m, considerando a magnitude de 4000x.

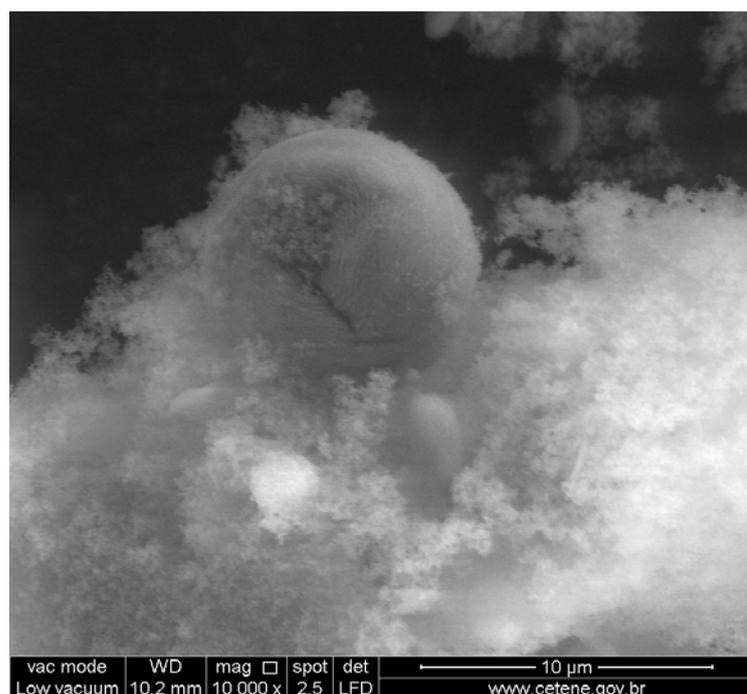
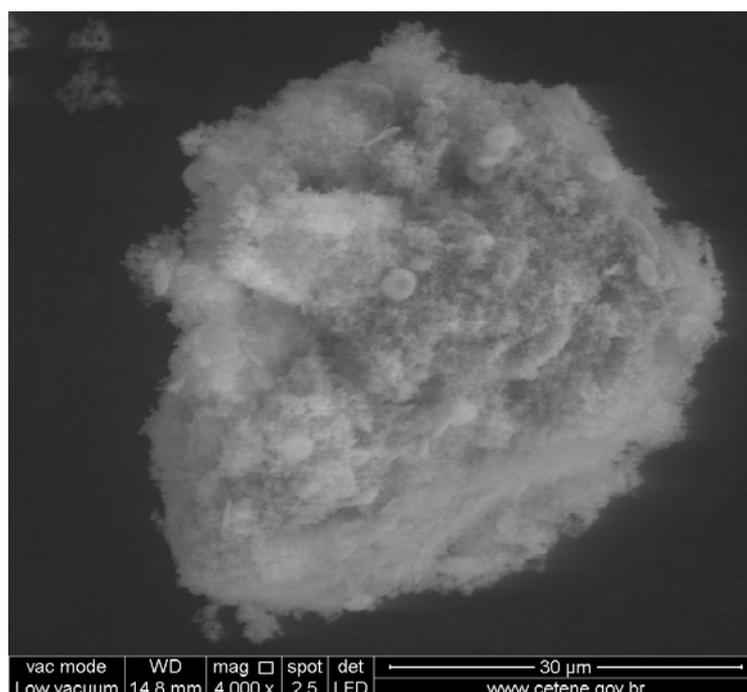


Figura 32. Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 8 dias.

Os resultados referente à Figura 33, para a zeólita MCM-22 obtida com tempo de tratamento de 9 dias, mostra uma estrutura formada por aglomerados de partículas, com

melhor definição quando comparadas com a Figura 32 variando na ordem de $14,4\mu\text{m}$ – $15,6\mu\text{m}$, considerando a magnitude de $4000\times$.

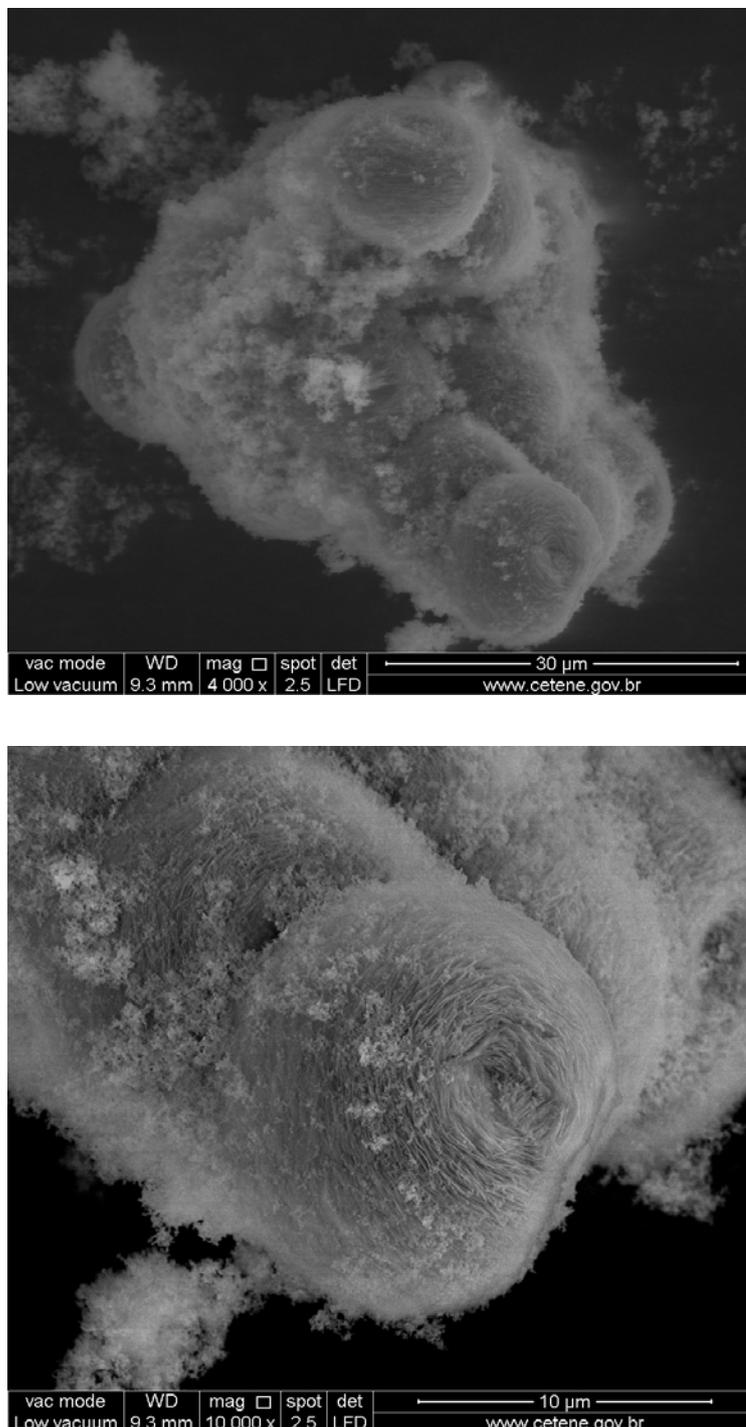


Figura 33. Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 9 dias.

Observou-se a partir da Figura 34, para a zeólita MCM-22 obtida com tempo de tratamento de 10 dias, uma estrutura formada por aglomerados de partículas esféricas, variando na ordem de $4,4\mu\text{m}$ – $14,4\mu\text{m}$, considerando a magnitude de 6000x.

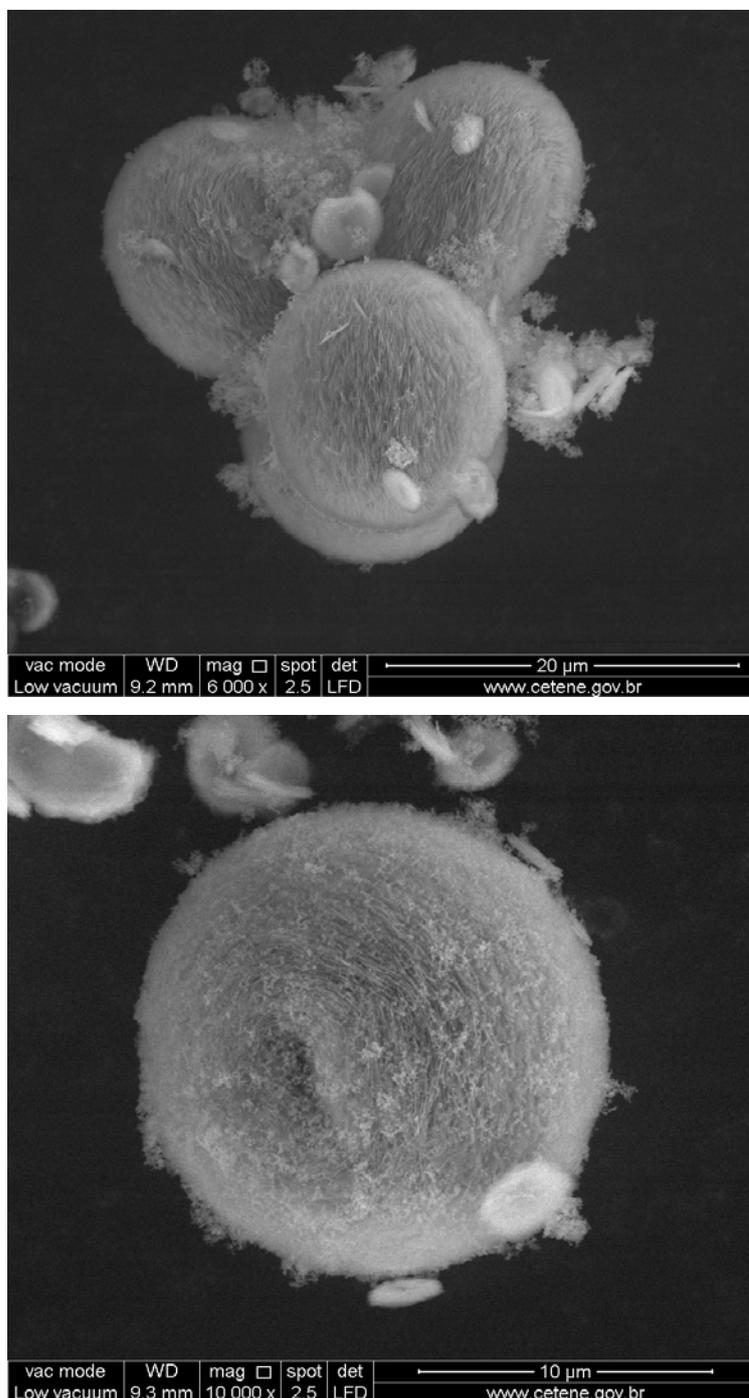


Figura 34. Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica com tempo de tratamento de 10 dias.

Ao comparar as 3 amostras: zeólita MCM-22 com tempo de tratamento hidrotérmico de 8, 9 e 10 dias, verifica-se que a zeólita vai se formando a medida que aumenta o período de cristalização, confirmando os resultados já mencionados por DRX, EDX e análises térmicas.

4.2. SUPORTE CERÂMICO

4.2.1. Difração de Raios X

A Figura 35 apresenta o difratograma de raios X referentes à amostra do suporte cerâmico, obtido em laboratório.

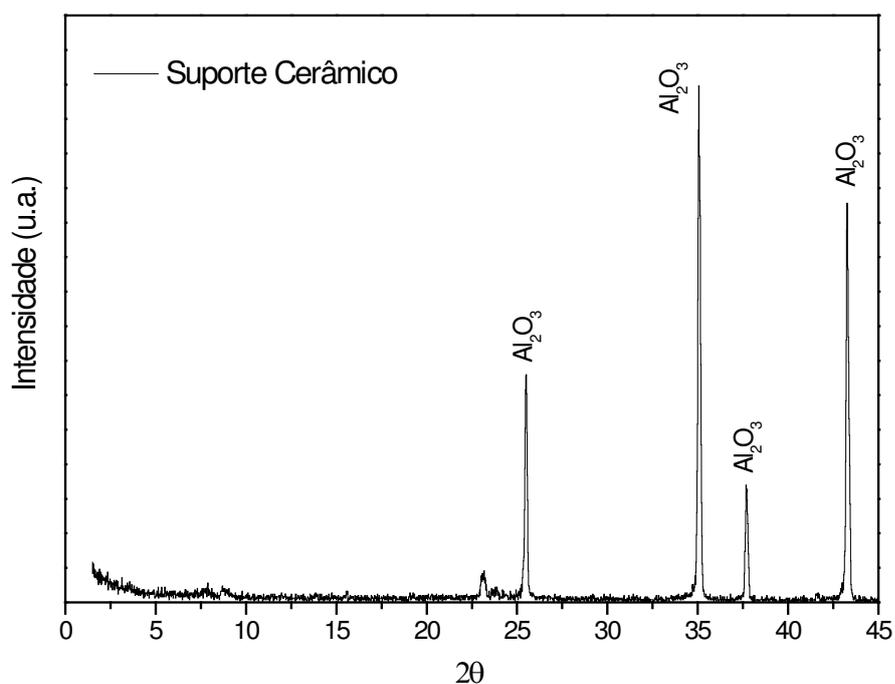


Figura 35. Difratograma do suporte cerâmico α -alumina

De acordo com o difratograma da Figura 35 observa-se a formação dos picos característicos do óxido de alumínio na região correspondente a $2\theta = 25 - 45^\circ$. O difratograma do suporte de α -alumina encontra-se em concordância com os relatados pela literatura (DONG *et al.*, 2000) sendo considerado característico de materiais cristalinos e puros. São picos característicos da alumina.

4.2.2. Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

O EDX analisa a composição química da amostra em questão e a percentagem de cada espécie dentro dela. A Tabela 8 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, das amostras da zeólita MCM-22 com oito, nove e dez dias de cristalização.

Tabela 8. Composição química do suporte cerâmico de α -alumina.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Impurezas (%)
Suporte cerâmico	1,85	96,64	0,52

De acordo com a Tabela 8, observou-se que o suporte cerâmico é constituído basicamente de alumina (Al₂O₃).

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia, obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura, referentes ao suporte cerâmico, está apresentada na Figura 36 em diferentes resoluções. De acordo com a micrografia da membrana cerâmica obtida a 1400°C, observa-se uma microestrutura heterogênea com regiões de grãos grandes e regiões de grãos pequenos de formas irregulares e presença de poros intergranulares.

De uma forma geral o suporte cerâmico mostra-se de forma compacta sem apresentar fissuras sobre as camadas. Zhao *et al.*, 2008, quando estudaram, Preparação de membrana MFI com alta permeação utilizando o método de crescimento secundário modificado nos macroporos - suporte de alumina tubular, também observaram uma microestrutura com forma compacta e sem fissuras sobre as camadas, porém com uma melhor homogeneidade na distribuição de tamanho de grãos.

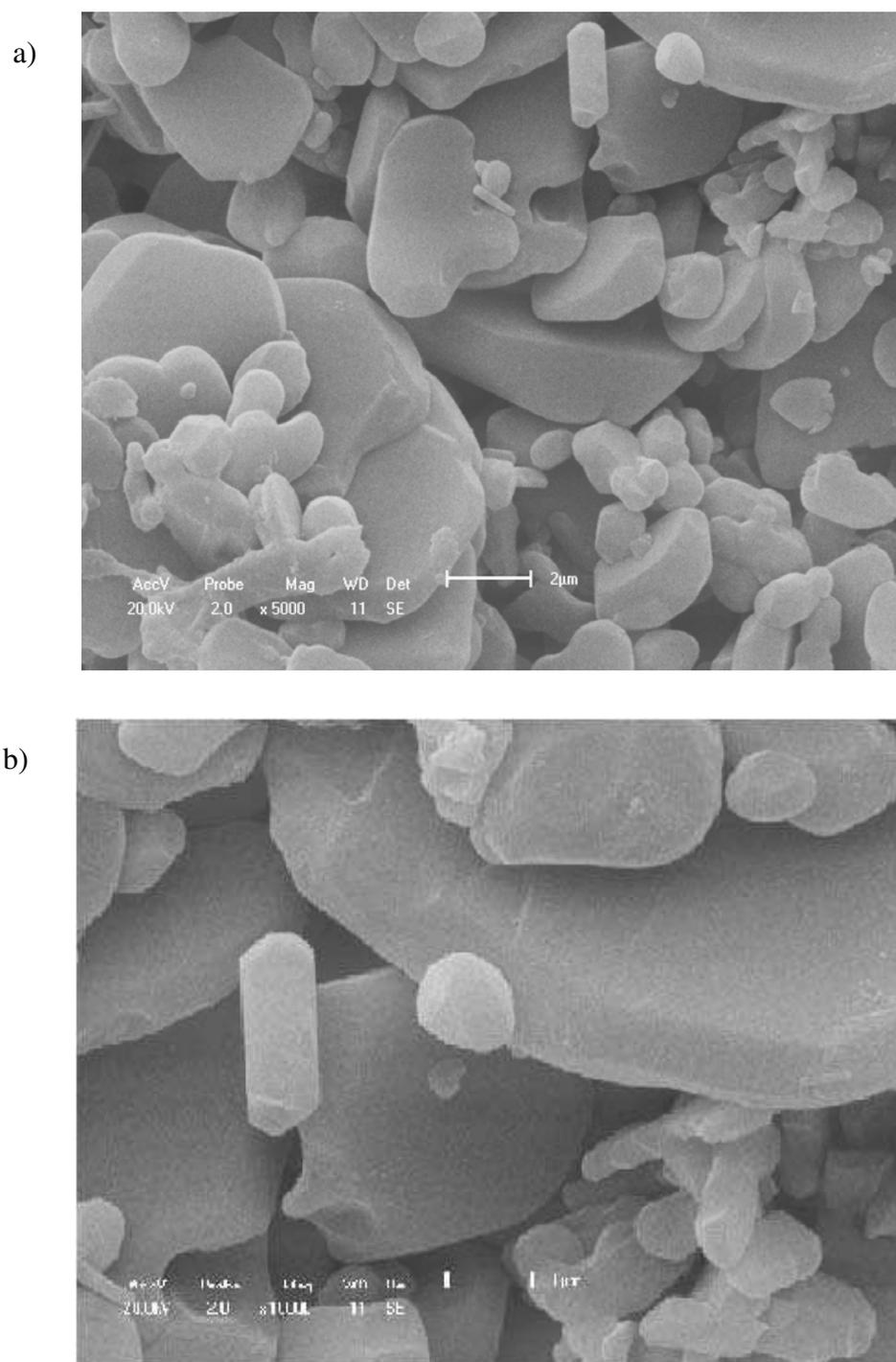


Figura 36. Micrografias do suporte cerâmico de α -alumina com: (a) aproximação de 5000 vezes e (b) aproximação de 10000 vezes obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.2.4. Porosimetria de mercúrio

A Figura 37 apresenta os gráficos 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 variando em torno do diâmetro de 0,71 μm , como pode ser observado na inclinação da curva nesta faixa.

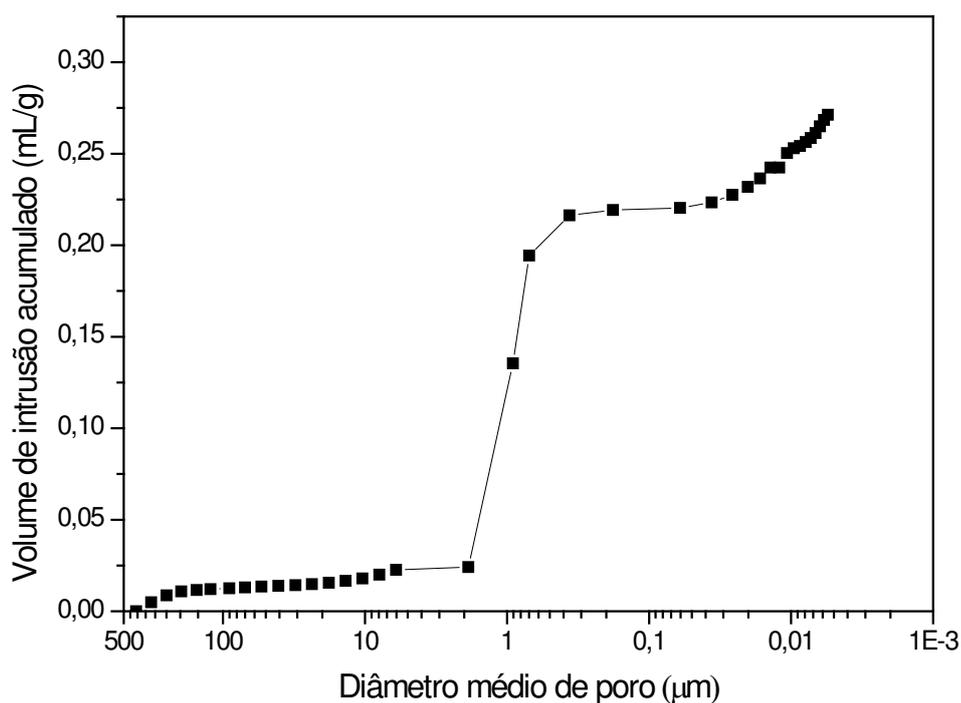


Figura 37. Gráfico do diâmetro médio de poros do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte cerâmico.

A Figura 38 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 μm (FRANÇA, 2006).

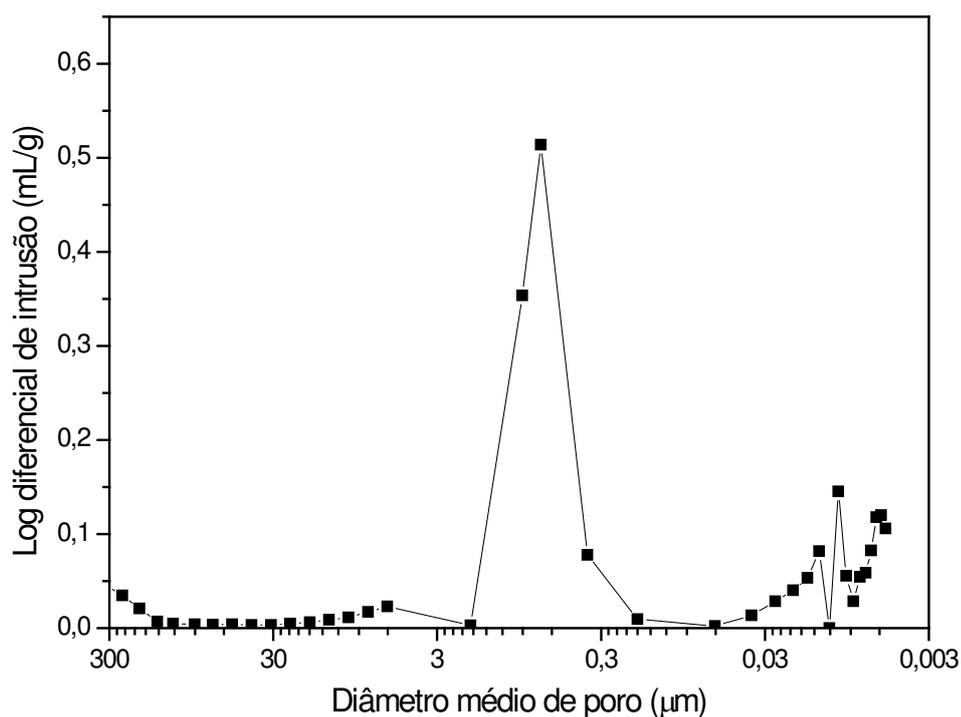


Figura 38. Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte.

Os valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte cerâmico estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte cerâmico.

	Diâmetro médio dos poros (μm)	Porosidade (%)
Suporte Cerâmico	0,71	33,37

De acordo com o diâmetro médio dos poros, os suportes cerâmicos podem ser classificados como membranas de microfiltração e em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros é muito provável que o suporte tenha alta seletividade.

4.3. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS

4.3.1. Síntese hidrotérmica

4.3.1.1. Difração de raios X

A Figura 39 apresenta os difratogramas de raios X referentes às amostras: zeólita MCM-22 e membrana zeolítica, obtida através do método da síntese hidrotérmica.

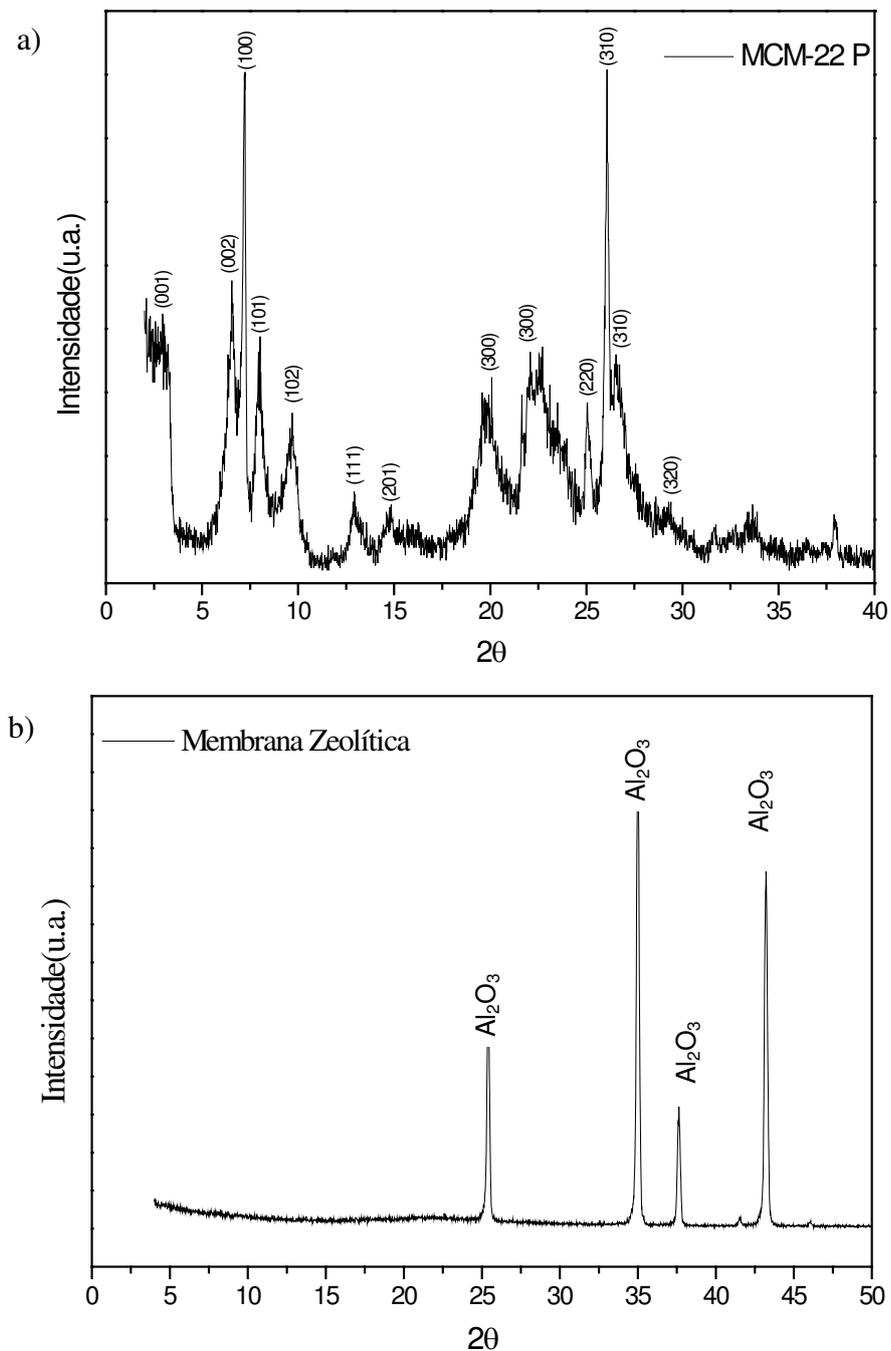


Figura 39. Difratogramas da: a) zeólita MCM-22 e b) membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina) obtido a partir da síntese hidrotérmica.

De acordo com os difratogramas da Figura 39 observa-se:

- (1) Os picos característicos da zeólita MCM-22 estão bem definidos, conforme foi bem detalhado na seção 4.1.
- (2) Só é possível identificar os picos do suporte cerâmico (α -alumina) na membrana zeolítica. Este fato indica que a zeólita MCM-22 provavelmente entrou nos picos da α -alumina, porém estas observações não são conclusivas.

4.3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 40 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referente ao corte transversal mostrando a interface entre o suporte e a camada ativa da membrana zeolítica MCM-22, obtida por síntese hidrotérmica.

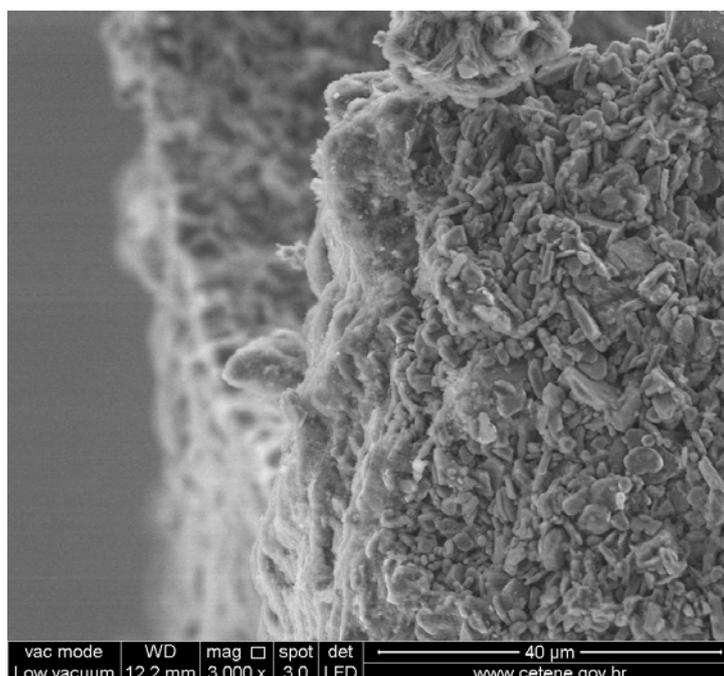


Figura 40. Micrografia do corte transversal da membrana zeolítica MCM-22 obtida por síntese hidrotérmica.

De acordo com a micrografia, observa-se uma microestrutura heterogênea com regiões de grãos grandes e regiões de grãos pequenos de formas irregulares e presença de poros intergranulares.

Não foi possível observar a formação da camada ativa na superfície da membrana zeolítica MCM-22. Esta observação confirma o resultado obtido por DRX.

4.3.2. Método de crescimento secundário - *Rubbing*

4.3.2.1. Difração de raios X

Os difratogramas das amostras: zeólita MCM-22 e membrana zeolítica MCM-22 obtida pelo método de crescimento secundário – *Rubbing* são apresentados na Figura 41.

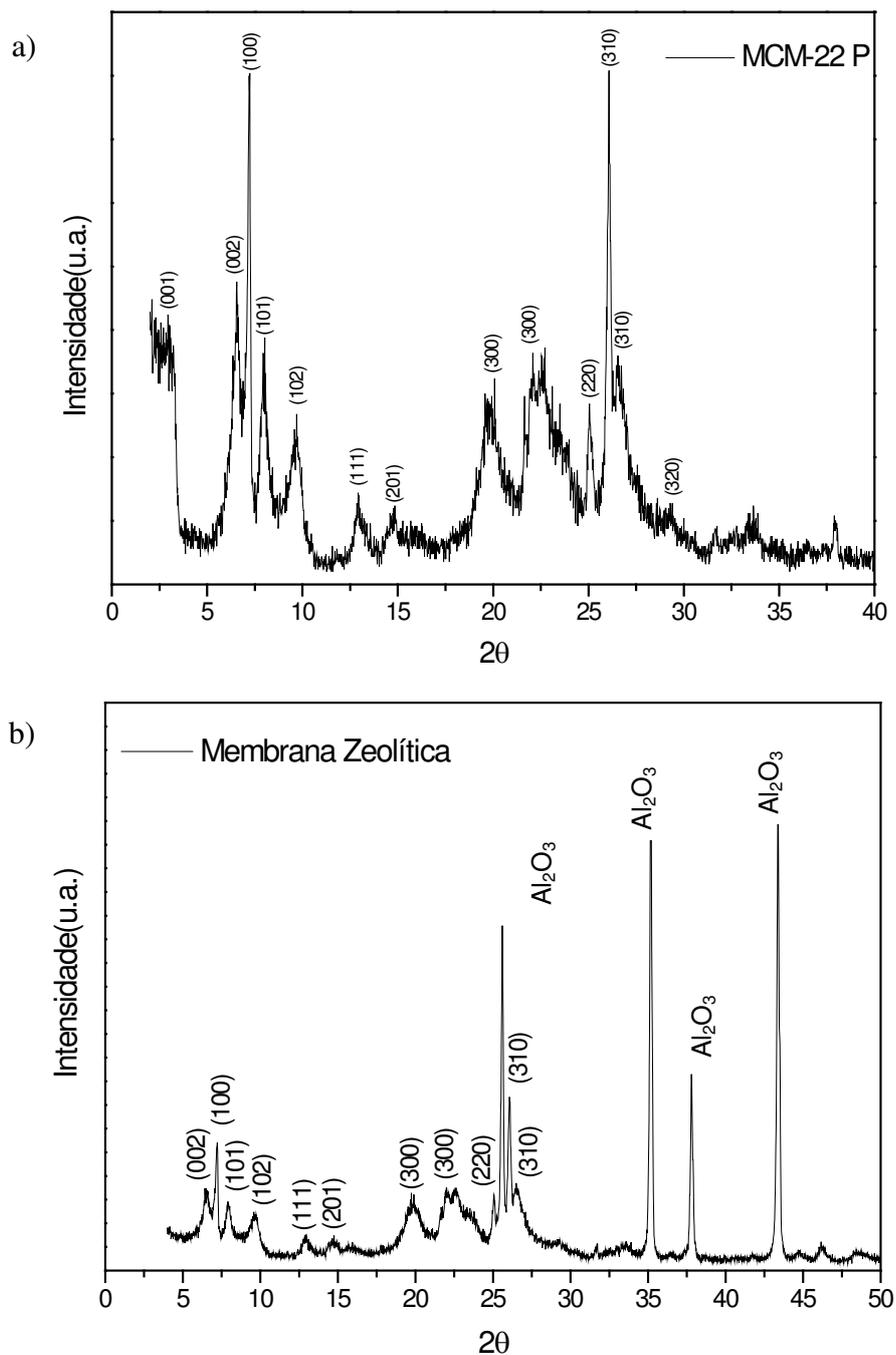


Figura 41. Difratograma da: a) zeólita MCM-22 e b) membrana zeolítica MCM-22 obtido através do método de crescimento secundário – *Rubbing*.

O padrão de DRX (Figura 41b) mostrou que a zeólita MCM-22 sintetizada sobre o suporte cerâmico apresentou estrutura cristalina, semelhante quando comparada aos da Figura 25, sem evidência de outras fases cristalinas (impurezas).

4.3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 42 e 43 apresentam imagens (secção transversal e vista superior) obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para as amostras obtidas pelo método de crescimento secundário.

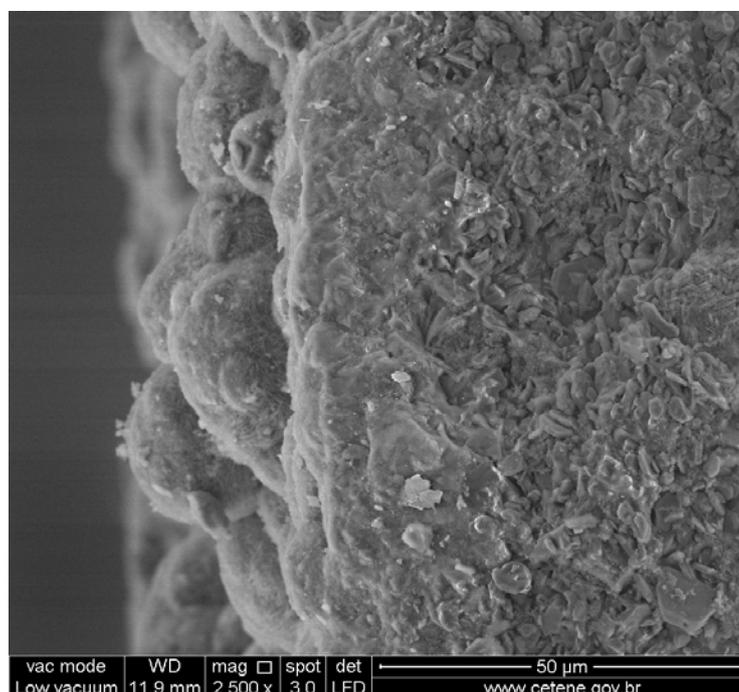


Figura 42. Micrografia do corte transversal da membrana zeolítica MCM-22 obtida por *Rubbing*.

De acordo com a Figura 42, referente ao corte transversal, percebe-se a formação de uma camada ativa (zeólita MCM-22) na superfície do suporte cerâmico (α -alumina).

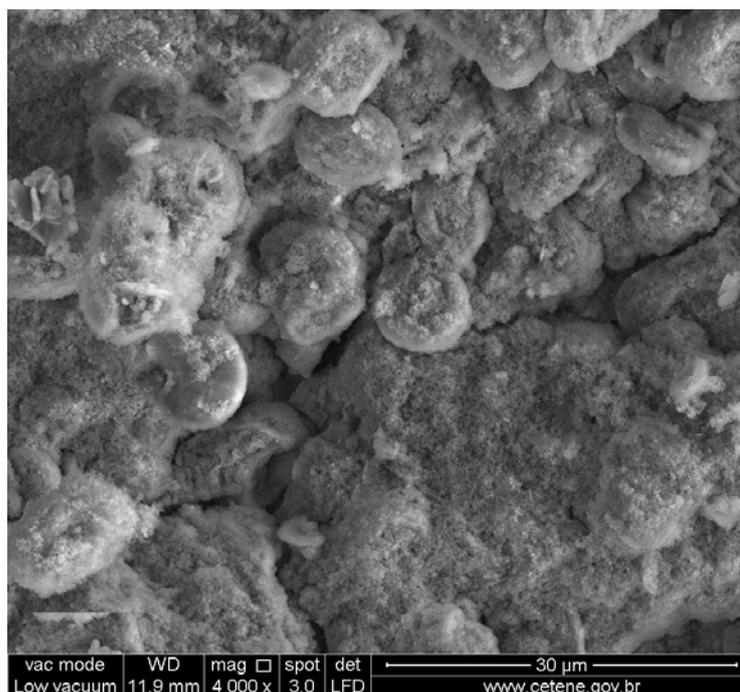


Figura 43. Micrografia da superfície (camada ativa) da membrana zeolítica MCM-22 obtida por *Rubbing*.

Através da Figura 43 observa-se a formação de uma superfície heterogênea com poros distribuídos e a ausência de trincas.

A morfologia da camada ativa (zeólita MCM-22) sobre o suporte cerâmico é semelhante ao material obtido na Figura 25, onde cristais com formato esféricos cresceram na superfície do suporte cerâmico.

4.3.2. Mistura mecânica

4.3.2.1. Difração de raios X

A Figura 44 mostra o difratograma da zeólita usada como sementes e da membrana zeolítica MCM-22 preparada em suporte de α -alumina, obtida em laboratório.

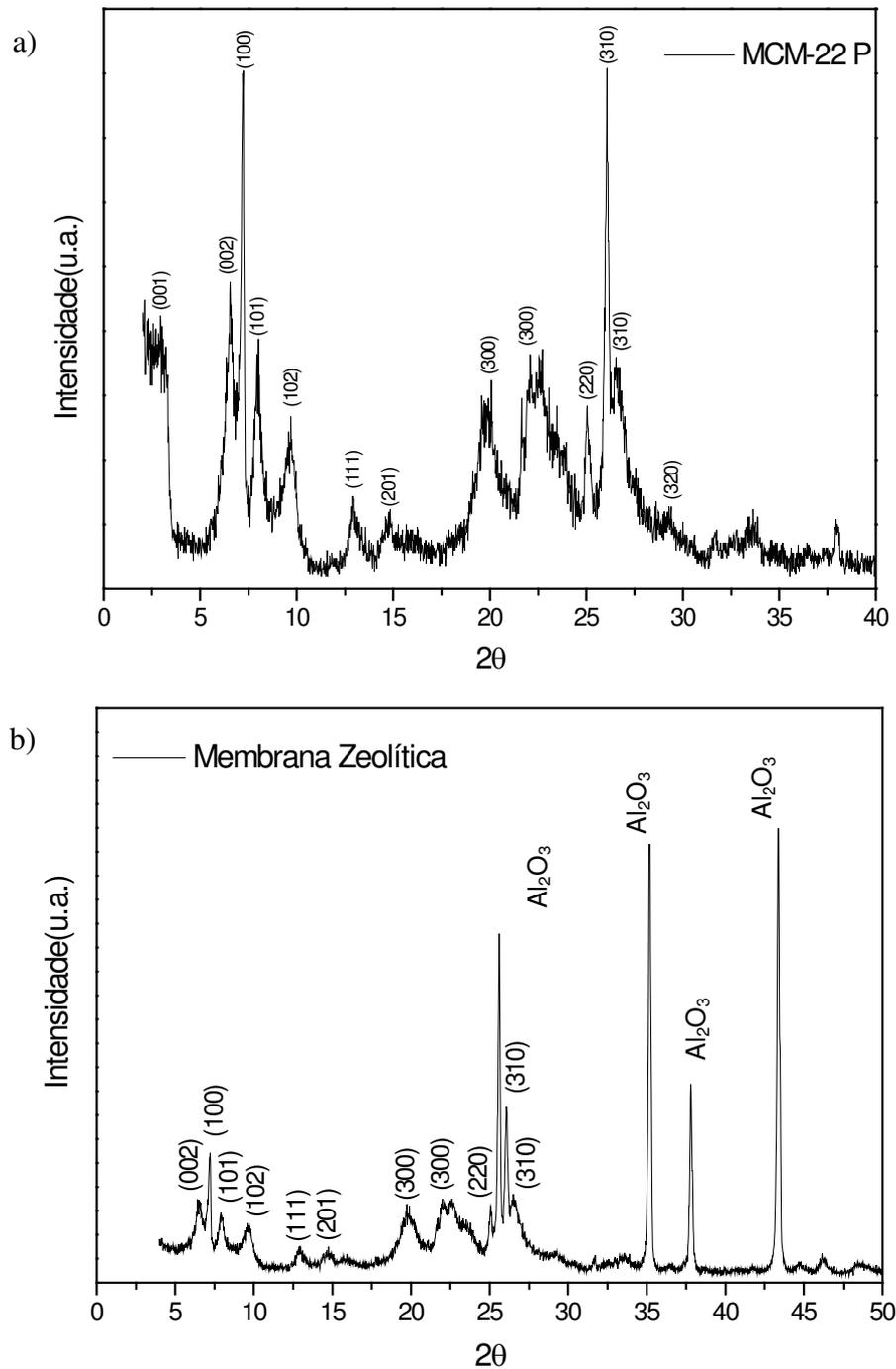


Figura 44. Difratoograma da: a) zeólita MCM-22 e b) membrana zeolítica MCM-22 obtido a partir de uma mistura mecânica.

O padrão de DRX mostrou picos característicos da zeólita e do suporte cerâmico, confirmando a formação da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina).

4.3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, referente à superfície (camada ativa) da membrana zeolítica MCM-22, obtida por uma mistura mecânica está apresentada na Figura 45.

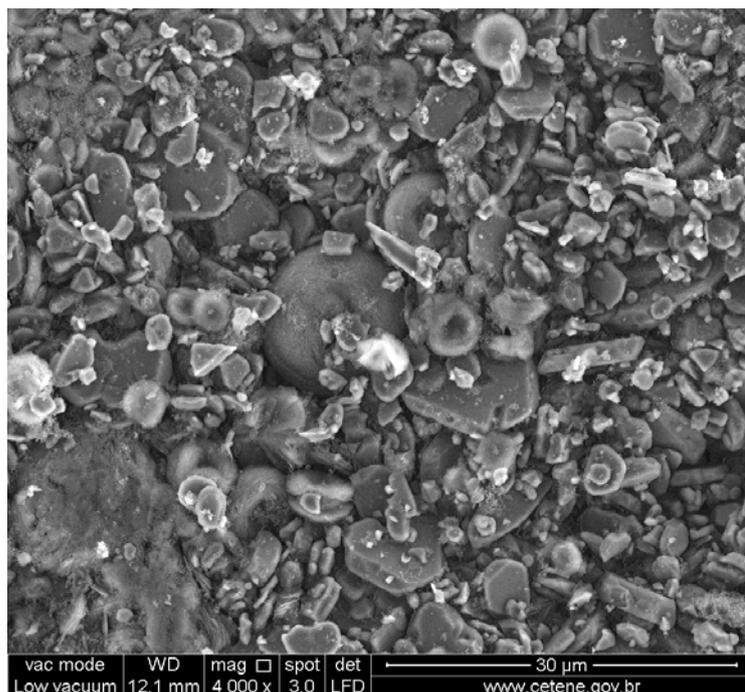


Figura 45. Micrografia da superfície (camada ativa) da membrana zeolítica MCM-22 obtida por mistura mecânica.

Através da micrografia verifica-se a formação de uma superfície heterogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais. Percebe-se na membrana zeolítica que cristais com formato esféricos encontram-se dispersos sobre a camada do suporte cerâmico de alumina.

5. CONCLUSÃO

De acordo com a análise de DRX observou-se que o tratamento hidrotérmico utilizado para sintetizar a zeólita MCM-22 foi eficaz durante todos os tempos de cristalização utilizados (8, 9 e 10 dias), porém o material se tornou mais cristalino com o aumento do tempo de cristalização.

É possível observar a partir do EDX, que as amostras em estudo apresentam alto percentual de sílica (SiO_2) e baixo teor de alumina (Al_2O_3) na estrutura zeolítica, o que lhes confere uma alta razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ característico da estrutura MWW.

A partir das análises térmicas foi possível confirmar perda da matéria orgânica e água procedente da condensação dos grupos silanóis. A observação geral é que, enquanto a MCM-22 cristaliza, a quantidade de material orgânico retida no sólido aumenta. Simultaneamente, a quantidade de água liberada dos sólidos diminui enquanto a estrutura se forma. Este fato indica que o gel é mais hidrofílico que a MCM-22 e/ou que o número de sítios de adsorção de água diminui com a cristalização, uma vez que os grupos Si-OH se transformam em pontes siloxano, Si-O-Si.

A análise de MEV mostrou que a morfologia da zeólita MCM-22 apresenta-se de forma esférica. Ao comparar as 3 amostras: zeólita MCM-22 com tempo de tratamento hidrotérmico de 8, 9 e 10 dias, verifica-se que a zeólita vai se formando a medida que aumenta o tempo de cristalização, confirmando os resultados já mencionados por DRX, EDX e análises térmicas.

Os resultados obtidos por DRX para o suporte cerâmico (α - alumina) mostraram que os materiais são cristalinos e puros.

Através da técnica de EDX foi possível observar que o suporte cerâmico é constituído basicamente de alumina (Al_2O_3).

Por meio das micrografias do suporte cerâmico (α -alumina) foi possível observar microestrutura heterogênea com presença de poros intergranulares. Também verificou-se uma microestrutura com forma compacta e sem fissuras sobre as camadas.

De acordo com a porosimetria de mercúrio observou-se que o suporte cerâmico apresenta a maioria de poros variando em torno do diâmetro de $0,71\mu\text{m}$. 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 $0,71\mu\text{m}$

De acordo com o difratograma de raios x, da membrana zeolítica (zeólita MCM-22/ α -alumina) obtida através do método de síntese hidrotérmica, podemos observar que não ocorreu à formação de cristais da zeólita MCM-22 na membrana zeolítica, sendo observados apenas picos característicos da alumina.

Por meio da micrografia eletrônica de varredura foi possível observar que não houve a formação da camada de zeólita MCM-22 na superfície do suporte cerâmico.

O padrão de DRX mostrou que a zeólita MCM-22, obtida por meio do método de crescimento secundário (*Rubbing*), sintetizada sobre o suporte cerâmico apresentou estrutura cristalina, sem evidencia de outras fases caracterizadas como impurezas.

A micrografia obtida por MEV, da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina), mostrou a formação de uma camada de zeólita sobre o suporte cerâmico, onde partículas com formato esférico cresceram na superfície do suporte cerâmico.

Por meio do difratograma de raios x, da membrana zeolítica (zeólita MCM-22/ α -alumina) obtida através do método de mistura mecânica, foi possível observar picos característicos da zeólita MCM-22 e do suporte cerâmico (α -alumina), confirmando a formação da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina).

Através da microscopia eletrônica de varredura verificou-se a formação de uma superfície heterogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais. Percebe-se na membrana zeolítica que partículas com formato esférico encontram-se dispersos sobre a camada do suporte cerâmico de α -alumina.

De uma forma geral, podemos concluir que dentre os métodos utilizados (síntese hidrotérmica, crescimento secundário (*Rubbing*) e mistura mecânica) o método de crescimento secundário (*Rubbing*) foi mais eficiente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de aprimorar os estudos iniciados nesta pesquisa, sugere-se o aprofundamento dos seguintes itens:

- Otimizar a síntese da membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina), através do método de crescimento secundário.
- Avaliar as membranas zeolíticas na separação de gases (CO_2/N_2).
- Otimizar a espessura da camada ativa da membrana zeolítica.
- Realizar estudos em escala piloto com as membranas zeolíticas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, A., **[V, Al]-MCM-22 - Um Catalisador Redox Bifuncional**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2006.
- ARRUEBO, M., CORONAS, J., SANTAMARÍA and TÉLLEZ, **4th International Zeolite Membrane Meeting**. Microporous and Mesoporous Materials. v. 115, p. 1 - 2, 2008.
- AYRAULT, P., DATKA, J., LAFORGE, S., MARTIN, D., GUISET, M.; **Characterization of the internal and external acidity of H-MCM-22 zeolites**, Journal of Physical Chemistry B. v. 108, n. 36, p. 13755 - 13763, 2004.
- BARSI, F. V., **Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al**, Dissertação de Mestrado. UFSCar, 2005.
- BERLIER, G., POURNY, M., BORDIGA, S., SPOTO, G., ZECCHINA, A., LAMBERTI, C., **Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study**, Journal of Catalysis. v. 229, p. 45 - 54, 2005.
- BHAVE, R. R., Inorganic Membranes. **Synthesis Characteristics and Applications**, 1st Ed., Van Nostrand Reinhold, p. 19, 1991.
- BODDEKER, K. W., **Commentary: Tracing membrane science**. Journal of Membrane Science. v. 100, p. 65 - 68, 1995.
- BOUDREAU, L. C.; KUCK, J. A.; TSAPATSI, M., **Deposition of oriented zeolite A films in situ and secondary growth**. Journal of Membrane Science. v. 152, p. 41 - 59, 1999.
- BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W., **Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press Inc., San Diego, USA 1990.
- 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.
- 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.
- CEJKA, J., KREJČÍ, A., ZILKOVÁ, N., KOTRLA, J., ERNST, S., WEBER, A., **Activity**

and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 53, p. 121 - 133, 2002.

CHEREMISINOFF, N. P., **Application of Filtration to Wastewater Treatment.** *Liquid Filtration (Second Edition)*, p. 142 – 162, 1998.

CHIH-CHIANG C. and DAH-SHYANG T., **Si---Al---C gas separation membranes derived from polydimethylsilane and aluminum acetylacetonate.** *Journal of Membrane Science*. v. 192, p. 209 – 216, 2001.

CORMA, A., GONZÁLEZ-ALFANO, V., OCHILLÉS, A. V., **The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives,** *Applied Catalysis A: General*, v. 187, p. 245 - 254, 1999.

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

CORONAS, J., SANTAMARIA, J. **Catalytic reactors base don porous ceramic membranes.** *Catalysis Today*. v. 51, p. 377 - 389, 1999.

COT, L., AYRAL, A., DURAND, J., GUIZARD, C., HOVNANIAN, N., JULBE AND LARBOT., **Inorganic membranes and solid state sciences.** *Solid State Sciences*. v. 2, p. 313 - 334, 2000.

CRISPIM, A. C. LABORDE, H. M., RODRIGUES, M. G. F.; **Síntese de membrana zeolítica (NaZSM-5/alumina) visando sua aplicação na catálise.** V Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

DAVIS, R. J., **New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports,** *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 396 - 405, 2003.

DEGNAN JR., T. F., **The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysis for the petroleum and petrochemical industries,** *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 32 - 46, 2003.

DÍAZ, U., FORNÉS, V., CORMA, A., **On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeólitas,** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 90, p. 73 - 80, 2006.

DONG, J., LIN, Y.S., HU, M. Z. C., PEASCOE, R. A., PAYZANT, E. A.; **Template-**

removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 34, p. 241, 2000.

DUMITRU, T.; **“Thermal Analysis of Minerals”**. ABACUS PRESS, Romênia, 1976.

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

FRANÇA, R. V. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de alumina para pré-tratamento de água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2006.

FRENHANI, G. H., **Formação de híbridos e compósitos a partir de peneiras moleculares**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, 2002.

GAO, Z., YUE, Y., LI, W. **Application of zeolite-filled pervaporation membrane**. *Zeolites*, v. 16, p. 70 - 74, 1996.

GEUS, E. R., VAN BEKKUM, H., **Calcination of large-MFI-type single crystals 2. Crack formation and thermomechanical properties in view of the preparation of zeolite membranes**. *Zeolites*, v. 15, p. 333 – 341, 1995.

GIANNETTO, G. P.; **Zeolitas – Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, Caracas, Editorial Innovación Tecnológica, p. 170, 1990.

GÜRAY, I.; WARZYWODA, J.; BAÇ, N.; SACCO J. A.; **Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 31, p. 241 - 251, 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; **Processos de Separação por Membranas**; COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, p. 25, 2006.

HE, Y. J.; NIVARTHY, G. S.; EDER, F.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A.; **Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 207 - 224, 1998.

JUTTU, G. G.; LOBO, R. F. **Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 40, p. 9 - 23, 2000.

KEMP, D., PAUL, D. R. **Gas sorption in polymer membranes containing adsorption**

Filters. Journal Polym. Sci. v. 12, p. 485 - 500, 1974.

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.

KÖLSCH, P., VENZKE, D., NOACK, M., TOUSSAINT, P., CARO, J. **Zeolite-in-Metal Membranes: Preparation and Testing.** Journal of the Chemical Society Communicatios, p. 2491 - 2492, 1994.

KÖLSCH, P.; VENZKE, D.; NOACK, M.; TOUSSAINT, P.; CARO, J., **Zeolite-in-Metal Membranes: Preparation and Testing.** Journal Chem. Soc. Chem. Commun. p. 2491 – 2492, 1994.

KONDO, M., YAMAMURA, T., YOKITAKI, T., ABE, J., MATUO, Y., KITA, H., OKAMOTO, K. I. **in: Proceedings of the Seventh International Conference on Inorganic Membranes,** Dalian, China, p. 236, 2002.

LABORT, A.; YOUNG, D.; GUIZARD, C.; PATERSON, R.; COT, L., **Alumina nanofiltration membranes from sol-gel process,** Key Engineering Materials, n. 61 e 62, p. 395 – 398, 1991.

LAFORGE, S., MARTIN, D., PAILLAUD, J. L. and GUISET, M., **m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions.** Journal of Catalysis. v. 220, p. 92 – 103, 2003.

LAFORGE, S., P. MARTIN, A. D., GUISET, M. **Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors.** Applied Catalysis A: General, v. 279, p. 79 – 88, 2005.

LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C., D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H. K. C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. **Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in Situ* Crystallization.** Journal of Physical and Chemical, v. 100, n.9, p. 3788 - 3798, 1996.

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

LEENAARS, A. F. M., KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J., **The preparation and**

characterization of alumina membranes with ultrafine pores, Journal of Membrane Science, v. 19, p. 1077 – 1088, 1994.

LI, Y., YANG, W., **Microwave synthesis of zeolite membranes: A review**. Journal of Membrane Science, v. 316, p. 3–17, 2008.

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

LIN, Z., ROCHA, J., NAVAJAS, A., TÉLLEZ, C., CORONAS, J., SANTAMARÍA, J., **Synthesis and characterisation of titanosilicate ETS-10 membranes**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 67, p. 79 – 86, 2004.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885 - 892, 2001.

MARQUES, A. L. S., PASTORE, H. O. **A contaminação por silicatos lamelares hidratados no MCM-22 preparado por síntese dinâmica**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23, Poços de Caldas, MG. 2000.

MARQUES, A. L. S., **Preparação de MCM-22 em Sistemas Estático e Agitado**. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

MARQUES, A.L.S.; MONTEIRO, J.L.F.; PASTORE, H.O. **Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 32, p. 131 - 145, 1999.

MASCARENHAS, A. J. S. **Utilização dos catalisadores zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio**. Tese. Campinas, UNICAMP, 2004.

MELONI, D., LAFORGE, S., MARTIN, D., GUISET, M., ROMBI, E., SOLINAS, V., **Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption**. Applied Catalysis A: General, v. 215, p. 55 - 66, 2001.

MIERZWA, P., **Sistemas de separação por membranas na remoção de material particulado: Microfiltração e Ultrafiltração**. PHD 5750 – Tratamento avançado de águas de abastecimento, 2007.

MOCHIDA, I.; EGUCHI, S.; HIRONAKA, M.; NAGAO, S.; SAKANISHI, K.; WHITEHURST, D. D. **The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine**. Zeolites, v. 18, p. 142 - 151, 1997.

MONTEIRO, J. L. F. **Introdução a peneiras moleculares**. In: CURSO

IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, São Carlos: UFSCar, p. 1 - 18, 1995.

MORIGAMI, Y.; KONDO, M.; ABE, J., H. KITA, K. OKAMOTO, **The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane**, Separation and Purification Technology, v. 25, p. 251 – 260, 2001.

MULDER, M., **Basic Principles of Membrane Technology**. 1st Ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 75, 1991.

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.

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.

PACHTOVÁ, O.; KOCIRIK, M.; ZIKÁNOVÁ, A.; BERNAUER, B.; MIACHON, S.; DALMON, J.-A. **A comparative study of template removal from silicalite-1 crystals in pyrolytic and oxidizing regimes**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 55, p. 285 – 296, 2002.

PERA - TITUS, M. P. **“Preparation, characterization and modeling of zeolite NaA membranes for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures”**. Tesi doctoral presentada per En/Na, per a l’obtenció del títol de doctor/a en Química, Barcelona, 2006.

PERGHER, S. B. C., CORMA, A. Y FORNÉS, V., **Preparación y caracterización de la zeólita MCM-22 y de su precursor laminar**. Química Nova, v. 26, N. 6, p. 795 - 802, 2003.

PERGHER, S.B.C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. **Preparación y caracterización de la zeólita MCM-22 y de su precursor laminar**. Química Nova, v. 26, n. 6, p. 795 - 802, 2003a.

RAVISHANKAR, R.; LI, M.M.; BORGNA, A. **Novel utilization of MCM-22 molecular sieves as supports of cobalt catalysts in the Fischer–Tropsch synthesis**. Catalysis Today, v. 106, p. 149 - 153, 2005.

RIGOREAU, J.; LAFORGE, S.; GNEP, N.S.; GUISET, M. **Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions**. Journal of Catalysis, v. 236, p. 45 - 54, 2005.

RODRIGUES, M. G. F., **Catálise bifuncional com Peneiras Moleculares: A Isomerização**

22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 112, p. 138–146, 2008.

YAMAMOTO, K.; PLÉVERT, J.; UNEME, M.; TATSUMI, T. **Synthesis, characterization, and catalysis of UTM-1: an MTF-type zeolite composed of the same building unit as MFI-type zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 55, p. 81 - 91, 2002.

ZHAO, Q., CHU, J. N., YIN, X., YANG, Z., KONG, C., LU, A. J. **Preparation of high-permeance MFI membrane with the modified secondary growth method on the macroporous - alumina tubular support.** *Journal of Membrane Science*. v. 320, p. 303–309, 2008.

de parafinas. Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; GUILLOU, F.; VALTCHEV, V. **Supported zeolite composite membranes synthesized by controlling the penetration or gelation of the precursor into the support pores.** Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, 2008.

RUBIN, M. K., CHU, P., **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use.** U.S. Patent 4, 959, 325, 1990.

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

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

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

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

SAWYER Cl - Química para Ing. Ambiental 4^{ta} edição. Mc Grawhill-Colombia, p. 295 - 297, 2000.

TESTA, F., CREA, F.; DIODATI, G.D; PASQUA, L.; AIELLO, R., LENTZ, P., NAGY, J. B., **Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 30, p. 187, 1999.

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.

WILSON M. J. **“Clay Mineralogy:Spectroscopic and Chemical Determinative Methods”** Head, Division of Soils, FRSE, New York, p. 45 - 49, 2002.

WU, Y., REN, X., LU, Y., WANG, J., **Crystallization and morphology of zeolite MCM-**