



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

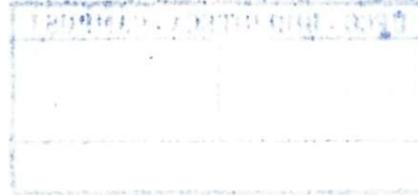
**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA
PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS Y/ α -ALUMINA**

Ana Paula Araújo

**Campina Grande
2014**

ANA PAULA ARAÚJO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA
PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS γ/α -ALUMINA**



Trabalho de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito final para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

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

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

**Campina grande
2014**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

A663a

Araújo, Ana Paula.

Avaliação da influência dos parâmetros de síntese na preparação de membranas zeolíticas Y/ α – Alumina / Ana Paula Araújo. – Campina Grande, 2014.

115 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

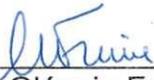
"Orientação: Prof. Dr. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito".

Referências.

1. Membranas Zeolíticas. 2. Zeólita Y. 3. Fonte de Sílica. 4. Tempo de Tratamento Hidrotérmico. 5. Composição. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Brito, André Luiz Fiquene de. III. Título.

CDU 661.183.6(043)

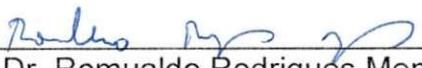
Banca examinadora:



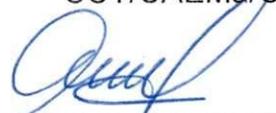
Prof.^a. Dr.^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
CCT/UAEQ /UFCG
Orientadora



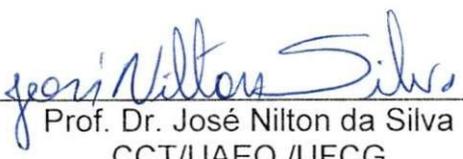
Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
CCT/UAEQ /UFCG
Orientador



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
CCT/UAEMA/UFCG



Prof.^a. Dr.^a. Adriana Consuelo Maldonado Barrios
Pesquisadora/UFCG



Prof. Dr. José Nilton da Silva
CCT/UAEQ /UFCG



Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
CCT/UAEQ /UFCG

Data: 11 de 04 / 2014

*Primeiro a Deus a quem sou grata por sua
infinita misericórdia,
pois sem ele nada do que foi seria.*

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

Eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado forças e condições de realizar este trabalho.

À minha família, pelo apoio, carinho e atenção.

À Professora Dra Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação.

Ào Professor Dr. André Luiz Fiquene de Brito pela orientação e por sua valiosa colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

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

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

Ao DEMa (UFCG/ CCT/ UAEMa), pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos professores da UFCG, que também contribuíram para a minha formação.

Aos colegas do LABNOV, que me ajudaram e compartilharam comigo várias experiências.

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

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

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

*O temor do Senhor é a instrução da sabedoria,
e a humildade precede a honra (Provérbios, 15:33).*

PUBLICAÇÕES ORIUNDAS DA PESQUISA

- ✓ Study of the Influence of hydrothermal treatment time on the synthesis of zeolite Y Aiming employs it as the Seed Production of zeolite membranes, SIMPAM, Rio de Janeiro, (2013).
- ✓ Síntesis de Una Membrana Zeolítica del Tipo Y Soportada En α -Alúmina: Efecto del Tratamiento Térmico Sobre La Estructura, Avances en Ciencias e Ingeniería, ISSN: 0718-8706, V. 3, No. 3, (2012).
- ✓ Adsorption capacity of zeolite Y in order to apply it as a nanoporous film on membranes for gas separation , Ptech, Atibaia - SP, (2011).
- ✓ Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, V. 6, No. 1, (2011).
- ✓ Development of Zeolite Film on Ceramic Support (Secondary Method), Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro- RJ, (2010).
- ✓ Synthesis of Zeolitic Membrane (Zeolite Y/Ceramic Membrane), Materials Science Forum , V. 660, p. 1058-1063, (2010).

RESUMO

ARAÚJO, ANA PAULA ALMEIDA. **Avaliação da Influência dos Parâmetros de Síntese na Preparação de Membranas Zeolíticas Y/ α -Alumina.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues. Orientador: André Luiz Fiquene de Brito.

As membranas zeolíticas Y são materiais onde uma ou mais camadas da zeólita do tipo Y são depositadas sobre um suporte poroso, tendo aplicações potenciais na desidratação de solventes, em processos de pervaporação, na separação de líquidos, na catalise orgânica e na separação de gases. O presente trabalho visa ampliar o conhecimento científico dos fenômenos envolvidos no processo de formação das membranas zeolíticas Y/ α -alumina usando o método de crescimento secundário – rubbing e avaliando a influencia dos parâmetros de síntese (composição, fonte de sílica e temperatura de agitação, tempo de tratamento hidrotérmico e metodologia de síntese) na preparação das membranas. Nas condições de síntese avaliadas e com a fonte de sílica empregada foi encontrado que a metodologia B, onde é utilizado um gel de semente, oferece as melhores cristalinidades nas zeólitas Y obtidas em relação à metodologia A, onde a síntese ocorre de forma direta. Observou-se que para sílica aerosil 200 e sílica aerosil 380 foram necessárias 24 horas de tratamento hidrotérmico através das metodologias A e B respectivamente; Para o silicato de sódio só foram necessárias 7 horas. Na síntese das membranas zeolíticas Y com silicato como fonte de sílica e tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas foi encontrado que utilizando-se razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 12$ e 14 não há formação de outras fases. A cristalinidade da zeólita Y aumentou com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para as membranas zeolíticas onde utilizou-se sílica aerosil 380, ouve um aumento da cristalinidade de Y com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, porém nessa sequência de experimentos a cristalinidade da camada zeolítica foi muito baixa.

Palavras-chave: Membranas zeolíticas. Zeólita Y. Fonte de sílica. Tempo de tratamento hidrotérmico. Composição.

ABSTRACT

ARAÚJO, ANA PAULA ALMEIDA. **Evaluation of Synthesis Parameters Influence on Zeolite Membranes Y/ α -alumina Preparation.** Doctoral Thesis. Federal University of Campina Grande-UFCG. Advisor: Meiry Gláucia Freire Rodrigues. Supervisor: André Luiz de Brito Fiquene.

The zeolite membranes Y type are materials were one or more tickness of type Y zeolite are deposited about a porous support, one of the most important potential applications dehydration with solvents in processes of pervaporation, separation of liquids, organic catalysis and the separation of gases. The present work aims to increase the scientific knowledge of the phenomena involved in the formation of Y/ α - alumina zeolite membranes using the method of secondary growth - rubbing and evaluating the influence of synthesis parameters (composition, agitation temperature, silica source, time of hydrothermal treatment and synthesis methodology) in the preparation of membranes. Under the conditions of synthesis and evaluated with the silica source used was found that the method offers the best crystallinities B in Y zeolites obtained. The time of hydrothermal synthesis was sensitive to silica source employed which was determined to silica Aerosil 200 and Aerosil 380 silica were required 24 hour hydrothermal treatment by the methods A and B respectively and to sodium silicate were required only 7 hours. In the synthesis of zeolite membranes Y silicate as the silica source and time of hydrothermal treatment of 24 hours was found that using ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10, 12$ and 14 no formation of other phases. The crystallinity of zeolite Y with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio increased . For membranes in which zeolite was used Aerosil 380 silica there was an increase in the crystallinity of Y with increasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio but this sequence of experiments the crystallinity of the zeolite layer is too low.

Keywords: Zeolite membranes. Zeolite Y. Silica Source. Hydrothermal treatment time. Stirring time.

PROBLEMÁTICA

Embora um progresso significativo tenha sido alcançado na síntese de membrana zeolíticas Y, questões que ainda precisam ser abordadas incluem reprodutibilidade da síntese das membranas, o controle de defeitos, pureza, cristalinidade e desenvolvimento de membranas ultrafinas. Novas estratégias têm centrado-se nos processos de semeadura e crescimento secundário e na influência da composição química da zeólita sobre o tamanho das sementes de zeólita Y e conseqüentemente no tamanho de partículas sobre a superfície do suporte, que dão as características de separação das membranas zeolíticas. As zeólitas são geralmente preparadas através de síntese hidrotérmica em um meio reacional complexo, onde se fazendo variar a composição das soluções e as condições operacionais é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou a mesma zeólita com diferentes composições químicas. Neste trabalho o intuito é avaliar a influencia de parâmetros de síntese na obtenção da zeólita Y afim se selecionar os produtos zeolíticos com pureza e boa cristalinidade para serem aplicados na preparação de membranas zeolíticas Y através do método secundário - rubbing. Os parâmetros estudados foram: composição química, fonte de sílica, tempo de tratamento hidrotérmico, temperatura de agitação e metodologia de síntese.

INOVAÇÃO CIENTÍFICA E CONTRIBUIÇÃO TECNOLÓGICA

Inúmeros pesquisadores (SHQAU et al, 2012; SEIKE, MATSUDA e MIYAKE, 2002; ZHAN, WANG e YANG, 2009) em todo o mundo vêm se dedicando exaustivamente ao desenvolvimento da preparação de membranas zeolíticas, no entanto, acredita-se que ainda há uma grande demanda de pesquisa na área de síntese de membranas zeolíticas e que o presente estudo pode contribuir neste sentido, favorecendo o desenvolvimento desta tecnologia no Brasil.

A pureza, cristalinidade, espessura, uniformidade entre outros fatores que conferem boa seletividade e eficiência as membranas dependem das características da camada zeolítica que é depositada sobre o suporte. Ainda existem muitas questões a serem esclarecidas na síntese de zeólitas, esta se mostra como um processo complexo, que envolve um número considerável de variáveis, onde a avaliação da influencia desses parâmetros em diferentes condições, fixando-se um e fazendo-se variar os demais traz novas informações a área de pesquisa em membranas zeolíticas no que diz respeito à introdução de novas faixas de variação e novos intervalos de variação dos parâmetros.

A inovação que esta pesquisa propõe se dá também pela comparação entre diferentes metodologias e diferentes fontes de reagentes, em que, para cada fonte se faz a avaliação do tempo de síntese e para cada tempo de síntese procede-se a avaliação da influencia da composição pela variação da razão entre as espécies regentes. As respostas analisadas são as características de pureza e cristalinidade das membranas zeolíticas preparadas a partir do método secundário – rubbing, que introduzem a área de pesquisa, novas referências em relação aos parâmetros de síntese no processo preparação de membranas zeolíticas Y.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas das zeólitas....	24
Figura 2. Os 14 retículos de Bravais.....	27
Figura 3. Desenvolvimento da mistura reacional, primeira fase amorfa, segunda fase mais organizada e por fim os produtos cristalinos.....	29
Figura 4. Estrutura cristalina da Faujasita Y.....	33
Figura 5. Unidade Estrutural Básica das zeólitas X e Y.....	33
Figura 6 - Representação esquemática da cela unitária com seus quatro diferentes sítios ácidos de Brønsted na zeólita Y.....	34
Figura 7. Esquema da separação de gás através de membrana.....	35
Figura 8. Esquema de mecanismos possíveis para a separação de gases com membranas: a) Difusão de Knudsen, b) Peneiramento molecular e c) Difusão da solução.....	36
Figura 9. Representação esquemática da membrana zeolítica.....	39
Figura 10. Desenvolvimento de artigos com membrana zeolítica e o respectivo ano de publicação.....	39
Figura 11. Esquema de formação da camada zeolítica sobre o suporte pelo método direto.....	41
Figura 12 – Fases Cristalográficas da Alumina.....	44
Figura 13. Fluxograma de preparação da zeólita Y a partir das metodologias A e B.....	50
Figura 14. Gel de Síntese sob agitação.....	54

Figura 15. À esquerda cadinho de teflon e a direita autoclave de aço inoxidável.....	54
Figura 16. Estufa com autoclave para tratamento hidrotérmico.....	54
Figura 17. Fluxograma de Preparação das membranas zeolíticas.....	56
Figura 18 - Difratoograma de raios x da sílica-200-72h-7-25.....	63
Figura 19 - Efeito da temperatura de agitação para tempo de tratamento hidrotérmico de 72 horas.....	64
Figura 20. DRX - Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico com temperatura de agitação de 50°C.....	65
Figura 21 MEV de sílica-200-24h-7-50.....	66
Figura 22. Isotermas de adsorção de nitrogênio de sílica-200-24h-7-50.....	67
Figura 23. Difratoogramas de raios X das amostras com silicato de sódio como fonte de sílica – tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas.....	70
Figura 24. MEV da amostra silicato-7h-10.....	72
Figura 25. MEV da amostra silicato-7h-12.....	72
Figura 26. MEV da amostra Silicato-7h-14.....	72
Figura 27. Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas com silicato de sódio como fonte de sílica – tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas.....	74
Figura 28. MEV da amostra Silicato-24h-6.....	75
Figura 28. MEV da amostra Silicato-24h-10.....	75
Figura 30. MEV da amostra Silicato-24h-14.....	76

Figura 31. Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas com sílica aerosil 380 como fonte de sílica – tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas.....	78
Figura 32. MEV da amostra sílica-380-7h-12.....	79
Figura 33. Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas com sílica aerosil 380 como fonte de sílica – tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas.....	81
Figura 34. MEV da amostra Sílica-380-24h-6.....	82
Figura 35. MEV da amostra sílica-380-24h-10.....	82
Figura 36. MEV da amostra sílica-380-24h-14.....	82
Figura 37. DRX do material M-sílica-200-24h-7-50.....	88
Figura 38. MEV do material M-sílica-200-24h-7-50.....	89
Figura 39. DRX da amostra M-silicato-7h-10.....	92
Figura 40. DRX da amostra M-silicato-7h-12.....	90
Figura 41. DRX da amostra M-silicato-7h-14.....	90
Figura 42. MEV da amostra M-silicato-7h-10.....	91
Figura 43. MEV da amostra M-silicato-7h-12.....	91
Figura 44. MEV da amostra M-silicato-7h-14.....	92
Figura 45. DRX da amostra M-silicato-24h-10.....	93
Figura 46. DRX da amostra M-silicato-24h-12.....	93
Figura 47. DRX da amostra M-silicato-24h-14.....	93

Figura 48. MEV da amostra M-silicato-24h-10.....	94
Figura 49. MEV da amostra M-silicato-24h-12.....	94
Figura 50. MEV da amostra M-silicato-24h-14.....	94
Figura 51. DRX da amostra M-sílica-380-24h-10.....	96
Figura 52. DRX da amostra M-sílica-380-24h-12.....	96
Figura 53. DRX da amostra M-sílica-380-24h-14.....	96
Figura 54. MEV da amostra M-sílica-380-24h-10.....	97
Figura 55. MEV da amostra M-sílica380-24h-12.....	97
Figura 56. MEV da amostra M-sílica380-24h-14.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	25
Tabela 2. Peso Molecular e diâmetro cinético de alguns gases.....	37
Tabela 3. Condições de síntese, características e performance de membranas zeolíticas tipo FAU na separação de CO ₂ /N ₂	46
Tabela 4. Esquema experimental e performance de pervaporação de membranas FAU.....	47
Tabela 5. Performance de pervaporação das membranas zeolíticas com suporte de mulita e α -alumina.....	48
Tabela 6. Nomenclatura das amostras com sílica aerosil 200 como fonte de sílica – variação da temperatura de agitação.....	57
Tabela 7. Nomenclatura das amostras com sílica aerosil 200 como fonte de sílica – variação do tempo de tratamento hidrotérmico.....	57
Tabela 8. Nomenclatura para as diferentes composições de acordo com a fonte de sílica para o tempo de 7 horas.....	57
Tabela 9. Nomenclatura para as diferentes composições de acordo com a fonte de sílica para o tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas.....	58
Tabela 10 - Efeito da temperatura de agitação na formação da zeólita	64
Tabela 11 - Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na formação da zeólita Y.....	66
Tabela 12 – Composição Química da Amostra sílica-200-24h-7-50.....	67
Tabela 13 - Área superficial e tamanhos de poros da amostra sílica-200-24h-7-50.....	68
Tabela 14 – Cristalinidade relativa.....	85

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Quadro comparativo entre os processos clássicos e os processos com membranas.....	37
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BCC	Cúbico de Corpo Centrado
BEA	Beta
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Tetrahidreto de Carbono
DRX	Difração de Raios X
ETBA	Eter Etil-Terc-Butilico
FAU	Faujasita
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
ICDD	International Center for Diffraction Data
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MCM-22	Mobil Composition of Matter – twenty-two
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Metil Metacrilato
pH	Potencial Hidrogeniônico
TEOS	Tetraetilortosilicato
ZSM-5	Zeolite Secony Mobil – Five

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1 Zeólitas: Definição, Histórico.....	24
3.2 Zeólitas Como Sólidos Cristalinos.....	26
3.3 Síntese e Mecanismos de Formação das Zeólitas.....	27
3.4 Zeólita Y.....	32
3.5 Membranas: Tecnologia, Desenvolvimento, Tipos.....	35
3.6 Membranas Zeolíticas: Definição, Preparação.....	38
3.7 Alumina.....	43
3.8 Membrana Zeolítica FAU.....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1. Síntese da zeólita Y utilizando sílica aerosil 200 como fonte de sílica – Metodologia A.....	52
4.2 Síntese da zeólita Y utilizando sílica aerosil 380 ou silicato de sódio como fonte de sílica – Metodologia B.....	53
4.3 Preparação das Membranas Zeolíticas Através do Método Secundário-Rubbing.....	55
4.4 Nomenclatura Empregada.....	56
4.5 Caracterizações.....	58
4.5.1 Difração de Raios X.....	58
4.5.2 Adsorção Física de Nitrogênio.....	60
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.5.4 Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva.....	61

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1 Avaliação dos parâmetros de síntese na obtenção da zeólita Y - amostras com sílica aerosil 200 como fonte de sílica sintetizadas utilizando a metodologia A.....	62
5.2 Avaliação dos parâmetros de síntese na obtenção da zeólita Y - amostras com silicato de sódio como fonte de sílica sintetizadas utilizando a metodologia B.....	68
5.2.1 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 7 horas.....	69
5.2.1.1 <u>Influência da Composição</u>.....	73
5.2.2 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 24 horas.....	73
5.2.2.1 <u>Influência da composição</u>.....	76
5.2.3 Influência do Tempo de Tratamento Hidrotérmico.....	77
5.3 Avaliação dos parâmetros de síntese na obtenção da zeólita Y - amostras com sílica aerosil 380 como fonte de sílica sintetizadas utilizando a metodologia B.....	77
5.3.1 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 7 horas.....	77
5.3.1.1 <u>Influência da composição</u>.....	80
5.3.2 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 24 horas.....	80
5.3.2.1 <u>Influência da composição</u>	83
5.3.3 Influência do Tempo de Tratamento Hidrotérmico	83
5.4Cristalinidade Relativa dos Materiais Obtidos.....	84
5.5 Avaliação da influencia da fonte de Sílica na obtenção da zeólita Y.....	86
5.6 Avaliação da Metodologia de síntese na obtenção da zeólita Y.....	87
5.7Membranas zeolíticas.....	88
5.7.1 Membrana zeolítica sintetizada a partir do gel de síntese com sílica aerosil 200 como fonte de sílica.....	88
5.7.2 Membranas zeolíticas sintetizadas a partir do gel de síntese com silicato de sódio como fonte de sílica.....	89

5.7.2.1 <u>Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 7 horas</u>	89
5.7.2.2 <u>Tempo de Tratamento hidrotérmico de 24 horas</u>	92
5.7.2.3 <u>Influencia do tempo de Tratamento hidrotérmico</u>	94
5.7.3 <i>Membranas zeolíticas sintetizadas a partir do gel de síntese com sílica aerosil 380 como fonte de sílica</i>	95
5.7.3.1 <u>Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 24 horas</u>	95
6. CONCLUSÕES	98
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS	102
APÊNDICES	110
APÊNDICE 1. Planilha utilizada para o cálculo das quantidades dos reagentes usados na síntese dos materiais zeolíticos	111
ANEXOS	112
ANEXO 1. Difratoograma padrão da α-alumina para fins de comparação	113
ANEXO 2. Difratoograma padrão da zeólita Y para fins de comparação	114
ANEXO 3. AEROSIL® 200 e AEROSIL® 380 Sílica Hidrofílica Sólida	115

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de membrana inorgânica é atrativa tanto do ponto de vista de custos de energia quanto de separação e eficiência. Nos últimos anos, os esforços para o desenvolvimento desses materiais tem se concentrado no melhoramento da síntese, buscando cada vez mais se obter materiais com alta performance e com baixo custo de produção.

Esta tecnologia tem incentivado os grupos de pesquisa em todo o mundo, fazendo com que as publicações e as contribuições científicas estejam cada vez mais incrementando o conhecimento nessa área que se mostra bastante promissora, devido ao fato destes materiais apresentarem vantagens como estabilidade térmica, mecânica e química em relação a outros processos de separação, tendo sido aplicadas normalmente na desidratação do álcool, separação de moléculas de gás, separação de isômeros ou em processos químicos, incluindo reações de esterificação (DROBEK et al., 2013; CARO, 2008).

As membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde cristais de zeólitas crescem em forma de filme sobre um suporte meso ou macroporoso (α , γ - alumina, titânio ou aço inoxidável), de geometria plana ou tubular que proporciona resistência mecânica à membrana (OKAMOTO et al., 2001). As membranas zeolíticas do tipo A, ZSM-5, Mordenita e Y, têm sido sintetizadas sobre suportes cerâmicos utilizando o método de síntese hidrotérmica (ARRUEBO et al., 2008; KHOONSAP E AMNUAYPANICH, 2011; SOYDAS et al., 2010; MAKITA et al., 2011)

As membranas zeolíticas FAU ou Y são um dos tipos mais importantes, tendo aplicações potenciais na desidratação de solventes, em processos de pervaporação, na separação de líquidos, na catalise orgânica e na separação de gases (GUILLOU et al., 2009; KUZAKABE et al., 1999; ZHOU et al., 2012; WEE, TYE e BHATIA, 2008). A síntese de membranas zeolíticas do tipo Y sobre diferentes suportes tem sido relatada por vários autores (KUSAKABE, KURODA e MOROOKA 1998; HASEGAWA et al, 2001; KIM E DUTTA , 2004; WANG et al, 2013). A separação de CO₂ é uma das aplicações mais estudadas para membranas zeolíticas FAU devido à sua importância industrial, na captura de CO₂ para o sequestro de carbono, purificação de gás natural

e na separação das correntes água/gás para produção de hidrogênio (WHITE et al., 2010).

As sínteses de membranas zeolíticas podem ser classificadas em duas categorias: direta (in situ) e indireta (crescimento secundário ou com sementes). O método de crescimento secundário é o mais utilizado na síntese de membranas zeolíticas, onde o suporte poroso semeado é submerso em uma solução de síntese alcalina ou hidrogel que contém a sílica, alumina e sódio juntamente com um direcionador (CORONAS, FALCONER e NOBLE, 1997; BERNAL, XOMERITAKIS e TSAPATSIS, 2001).

Neste contexto o presente trabalho visa ampliar o conhecimento científico dos fenômenos envolvidos no processo de formação das membranas zeolíticas Y/ α -alumina usando o método de crescimento secundário – rubbing e avaliando a influencia dos parâmetros de síntese (composição, fonte de sílica e temperatura de agitação, tempo de tratamento hidrotérmico e metodologia de síntese) na preparação das membranas.

2. OBJETIVOS

Geral

Ampliar o conhecimento científico dos fenômenos envolvidos no processo de formação das membranas zeolíticas Y/ α -alumina utilizando o método de crescimento secundário (*Rubbing*) e avaliando a influencia dos parâmetros de síntese (metodologia de síntese, tempo de tratamento hidrotérmico composição, fonte de sílica e temperatura de agitação) na preparação das membranas.

Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Sintetizar e caracterizar a zeólita Y empregando metodologias distintas: metodologia A onde o gel de síntese é preparado de forma direta e metodologia B, onde primeiramente é preparado um gel de semente.
- Avaliar a influência do tempo de síntese e da temperatura de agitação do gel na obtenção da zeólita Y utilizando como fonte de sílica a sílica aerosil 200 empregando a metodologia A.
- Avaliar a influência da composição e do tempo de síntese na obtenção da zeólita Y utilizando como fonte de sílica a sílica aerosil 380 empregando a metodologia B.
- Estudar a influência do tempo de síntese e da composição na obtenção da zeólita Y utilizando como fonte de sílica o silicato de sódio empregando a metodologia B.
- Avaliar a influencia da fonte de sílica nos produtos obtidos.
- Sintetizar membranas zeolíticas, usando o método de crescimento secundário (*Rubbing*).

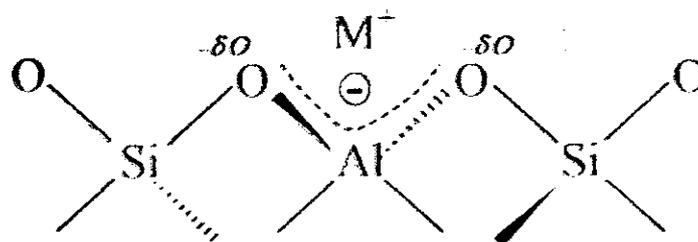
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Zeólitas: Definição, Histórico

O termo *zeólitas* designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados entre si por átomos de oxigênio, formando as unidades primárias. Não apenas o modelo, mas também a disposição espacial das ligações precisa ser bem definida, nas descrições geométricas das estruturas zeolíticas. Por exemplo, o tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ pode se ligar a um segundo de maneira a formar uma cadeia linear sem ramificações ou uma estrutura ramificada, altamente empacotada, ou mesmo uma série não ramificada, mas com periodicidade diferente, ou seja, variando-se o número de tetraedros ligados na cadeia até uma repetição do agrupamento (BRAGA, 2007). Estes aluminossilicatos apresentam canais e cavidades de dimensão molecular (3 - 13Å) onde se encontram os cátions de compensação, moléculas de água e outros sorbatos e sais (BRECK, 1974).

A substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} na rede leva ao surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion (M^+), geralmente algum metal alcalino ou alcalino terroso. A Figura 1 ilustra as unidades básicas das zeólitas. A acidez de Brønsted aparece quando um próton é utilizado como cátion compensador de carga do alumínio introduzido na rede. Os cátions podem ser trocados, sendo essa propriedade altamente importante na aplicação de zeólitas como trocadores iônicos. As moléculas de água adsorvidas nas paredes de poros e cavidades são removidas reversivelmente por aquecimento, sem alterações significativas da estrutura cristalina (FLANIGEN, 2001).

Figura 1. Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas das zeólitas.



Fonte: (MARTINS e CARDOSO, 2006).

A cela ou célula unitária apresenta 192 tetraedros TO_4 (T=Si ou Al) e o número de átomos de alumínio (N_{Al}) por cela unitária está relacionado com a razão Si/Al (R), e está apresentado na Equação 1.

$$N_{Al} = 192/(1+R) \quad \text{Eq. 1}$$

A microporosidade desses sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos e o meio que a rodeia, sendo esta transferência limitada pelo diâmetro dos poros. Assim sendo, somente poderão entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões sejam menores que o diâmetro dos poros, que variam com o tipo de zeólita (LISBOA, FAGUNDES & LIMA, 2006).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 1 (LUNA, 2001).

Tabela 1. Características dos poros de algumas peneiras moleculares

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

Fonte: (LUNA, 2001)

A primeira zeólita natural (stilbita) foi descoberta na Suécia, pelo Barão Cronstedt (1756); no entanto apenas em 1926 as características de adsorção desses materiais, em especial a chabazita, foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å (ångströms) de diâmetro, que possibilitam a inserção de moléculas de diâmetro igual ou inferior excluindo as maiores, surgindo, assim, o termo "peneira molecular". No final da década de 40 surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, primeiramente a

mordenita e depois a produção comercial das estruturas A ou LTA ("Linde Type A", referente à "Linde Division" da organização "Union Carbide"), X ("Linde Type X") e Y ("Linde Type Y") (SILVESTRE, VIEIRA e BARRETO, 2012).

As primeiras aplicações de zeólitas começaram a partir de 1950, com a recuperação de hidrocarbonetos aromáticos. Em 1960 foram introduzidos vários processos para separação de parafinas lineares e isômeros cíclicos. Durante os anos 70 houve um crescimento acentuado na escala de aplicação dos processos de separação por adsorção. O incentivo econômico foi a crise de energia, que tornou a separação de componentes de volatilidades próximas, por destilação, um processo pouco econômico. A grande explosão ocorreu nas décadas de 80 e 90, com o desenvolvimento de espécies com microporos polimórficos baseados em aluminofosfatos e metalosílica (RUTHVEN, 1984).

No Brasil, os primeiros estudos da síntese de zeólitas foram realizados por Pucci e Souza (1963) que utilizaram caulinita como material de partida para sintetizar zeólitas de sódio e prata com características físicas diferentes.

O campo de aplicação das zeólitas é bastante diversificado, podendo ser dividido em categorias baseadas em suas propriedades: separação molecular, adsorção de água, troca iônica e catálise (NEVES E SCHVARTZMAN, 2005).

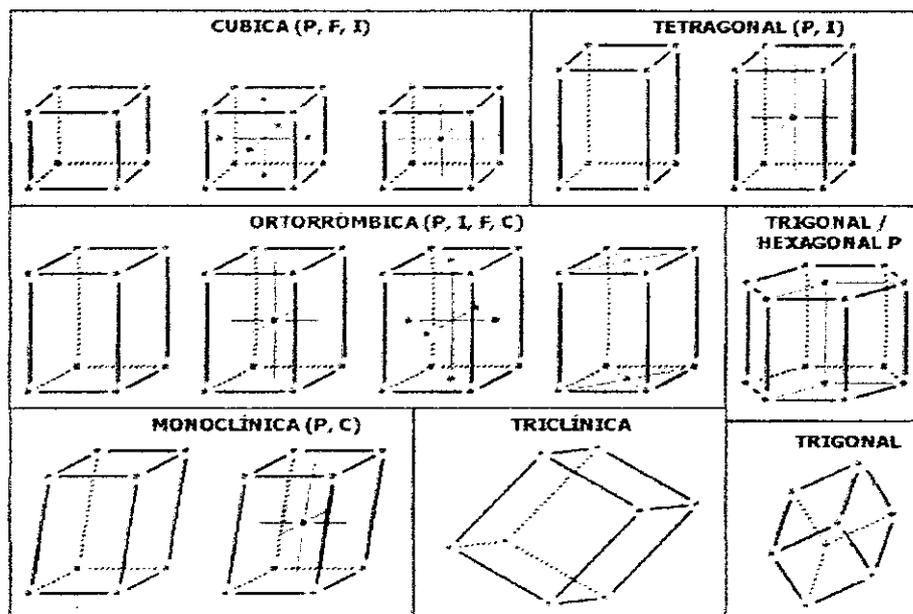
3.2 Zeólitas Como Sólidos Cristalinos

Um sólido cristalino é um sólido no qual os átomos, íons ou moléculas estão em um arranjo ordenado. Os sólidos cristalinos tem em geral superfícies planas bem definidas, chamadas de fases do cristal, em ângulos bem definidos uns em relação aos outros. Estas faces são formadas por camadas ordenadas de átomos. É possível explicar as estruturas e propriedades de muitos sólidos cristalinos se considerando que as esferas que representam os átomos adotam uma estrutura de empacotamento compacto, na qual elas se empilham, deixando mínimo de espaço livre (ATKINS e JONES, 2012).

Para descrever a estrutura de um sólido cristalino faz-se uso da *célula unitária*, a menor unidade, que quando empilhada repetidamente sem lacunas representa o cristal completo. Por exemplo, uma célula unitária cúbica de empacotamento compacto tem um átomo no centro de cada face, também chamada de estrutura

cúbica de face centrada (fcc). Em uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), um átomo isolado fica no centro de um cubo formado por oito átomos. Todas as estruturas cristalinas podem ser expressas em termos de 14 padrões básicos chamados de retículos de Bravais. A Figura 2 ilustra as geometrias das estruturas onde P significa primitiva, I corpo centrado, F face centrada, C ponto reticular em duas faces opostas e R romboédrico (paralelepípedo oblíquo de lados iguais) (ATKINS e JONES, 2012).

Figura 2. Os 14 retículos de Bravais.



Fonte: (CONNOLLY, 2007)

A melhor maneira de determinar o tipo de célula unitária adotada por um metal é a difração de raios X, que dá um padrão de difração característico para cada tipo de célula unitária (ATKINS E JONES, 2012).

3.3 Síntese e Mecanismos de Formação das Zeólitas

Por muitos anos as zeólitas naturais, encontradas em abundância na natureza, foram estudadas e consideradas atrativas para uso industrial. Entretanto, a baixa pureza desses sólidos, bem como a sua ampla variedade de composições, tornou-os inviáveis para uma aplicação comercial em larga escala (GIANNETO, 1990). Dessa

forma, esforços consideráveis têm sido realizados para obter esses materiais em laboratório, através de metodologias que possam produzir materiais reprodutíveis em larga escala e com características pré-determinadas.

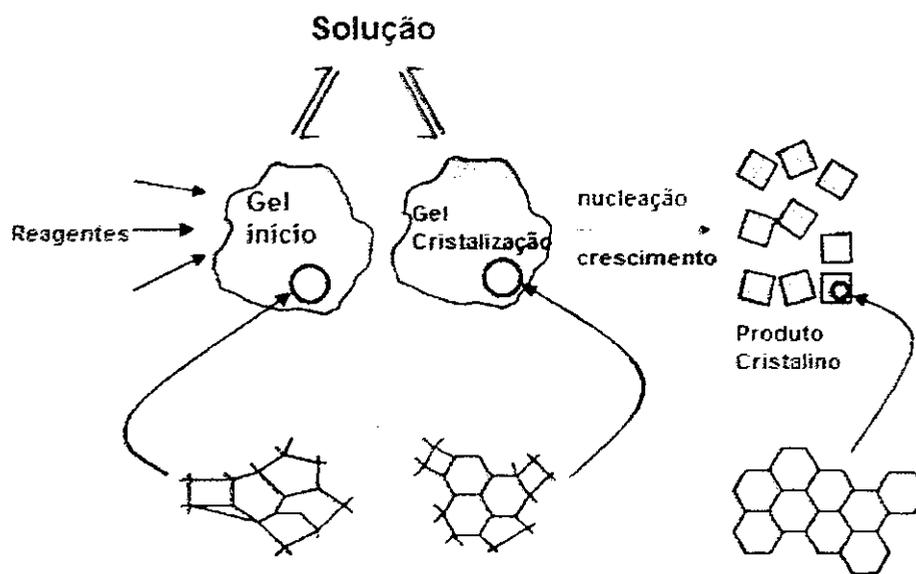
Entretanto, a síntese de zeólitas como nós conhecemos nos dias atuais tem suas origens nos trabalhos iniciados por Richard Barrer (principalmente no Imperial College, em Londres) e Robert Milton (na Union Carbide Corporation – Linde Division, Tonawanda, em Nova York) no final dos anos 1940 e o início dos anos 1950 (CUNDY; COX, 2005). A metodologia desenvolvida por Barrer foi baseada na conversão de fases minerais sob ação de soluções salinas concentradas, na faixa de 180 a 270 °C. Milton, por sua vez, empregou espécies mais reativas, por exemplo, sílica gel ou silicato de sódio como fontes de silício e alumina ou aluminato de sódio como fontes de alumínio. Também usou hidróxido de sódio como fonte de sódio e meio mineralizante. Isto permitiu o emprego de condições mais brandas, tais como temperaturas e pressões mais baixas. A partir desses trabalhos, muitos outros foram conduzidos levando a avanços significativos, tanto em termos da descoberta de novas estruturas zeolíticas quanto na elucidação do mecanismo da síntese (GRECCO e RANGEL, 2013).

As zeólitas são geralmente preparadas através de síntese hidrotérmica em um meio complexo; onde predominam, no início da síntese, duas fases distintas: uma sólida e outra líquida. A formação dessas fases se dá por meio da cristalização de um gel, definido como um aluminossilicato hidratado que é preparado tanto de soluções aquosas, sólidos reativos, sais coloidais ou aluminossilicatos reativos. Fazendo-se variar a composição das soluções e as condições operacionais é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou a mesma zeólita com diferentes composições químicas (GIANNETTO, 1990).

O gel é formado após a mistura dos precursores de silício e alumínio juntamente com o agente mineralizante. Essa fase preliminar amorfa representa o produto inicial da mistura reacional. É possível que esse produto contenha: (a) aluminossilicatos amorfos precipitados; (b) sílica e alumina precipitadas a partir das matérias primas que foram desestabilizadas pela mudança do pH e (c) reagentes inalterados. Essa mistura heterogênea sofre alterações devido ao equilíbrio das reações e é convertida em um pseudo-estado de equilíbrio, uma fase amorfa secundária. Após o aumento da temperatura essa fase amorfa secundária é

transformada em produto cristalino. Uma ilustração desse processo pode ser vista a seguir na Figura 3 (CUNDY e COX, 2005).

Figura 3. Desenvolvimento da mistura reacional, primeira fase amorfa, segunda fase mais organizada e por fim os produtos cristalinos.



Fonte: (CUNDY e COX, 2005).

Nucleação

A formação dos primeiros elementos do cristal é um processo chamado de *nucleação*. Uma vez formado um núcleo viável, ou seja, com ordem suficiente para iniciar a cristalização, os primeiros produtos cristalinos podem ser observados. Um dos pontos que influencia significativamente o processo de nucleação é a supersaturação do meio reacional, sendo esta a diferença entre a concentração em um dado instante e a concentração no equilíbrio. Enquanto a supersaturação mantém-se elevada, no início da cristalização, a velocidade de nucleação cresce rapidamente. Quando o sistema se aproxima do equilíbrio, a supersaturação diminui a valores residuais, fazendo com que a velocidade de nucleação atinja um valor desprezível (NIKOLAKIS et al., 1998)

Na síntese de zeólitas, no meio reacional o processo de nucleação inicia-se através da combinação de moléculas do soluto para produzir os primeiros núcleos. Após a formação destes núcleos a partir da solução, eles crescem por adição

molecular, os núcleos continuam a crescer até que se atinge a concentração de equilíbrio do precipitado. A uniformidade da distribuição de tamanho é conseguida através de um período curto de nucleação que gera todas as partículas obtidas no final da reação, seguida pelo processo de auto-crescimento. Partículas monodispersas podem ser obtidas nessa fase através do impedimento da reação de forma rápida ou fornecendo fontes de reagentes para manter a condição de supersaturação durante a reação. Além do crescimento por adição molecular as partículas podem crescer através da sua agregação com outras, o que se denomina crescimento secundário. A taxa de crescimento por agregação de partículas é muito maior do que por adição molecular. Depois que essas partículas atingem um tamanho estável, elas crescem através da combinação com pequenos núcleos instáveis e não por colisão com outras partículas estáveis (BURDA et al., 2005).

A cristalização das zeólitas é um processo cooperativo, onde as diferentes reações ocorrem em um ambiente heterogêneo complexo. Muitos estudos tentaram responder aos questionamentos relacionados com a formação das diferentes estruturas dos materiais zeolíticos microporosos, mas há ainda muitas questões a serem respondidas da maneira como a cristalização das zeólitas ocorre (DÍAZ, FORNNÉS e CORMA, 2006).

Parâmetros de síntese que afetam o tamanho do cristal

Embora as propriedades físicas e químicas das zeólitas dependam das suas estruturas, a distribuição e morfologia do tamanho dos cristais também têm um efeito significativo sobre as suas propriedades e aplicações. Recentemente, muitos trabalhos (LIU, et al., 2013; THANG et al., 2014; Zhang, Tang e Jiang 2013), têm sido realizados para investigar o mecanismo de nucleação e os parâmetros de síntese que podem influenciar o tamanho do cristal e a morfologia das zeólitas, tais como o solvente, a razão Si/Al, proporção líquido/sólido, alcalinidade, tempo de tratamento hidrotérmico e a temperatura utilizados durante a síntese. Os resultados têm mostrado que o conjunto composição química da mistura reacional, determina a morfologia dos produtos finais cristalinos e o desempenho da zeólita nos processos de separação.

Zhang, Tang e Jiang (2013) estudaram a influencia dos parâmetros de síntese na estrutura da zeolita NaA e verificaram que o tempo de agitação, a temperatura de tratamento hidrotérmico e a fonte de sílica tem influencia significativa no tamanho de partícula e na cristalinidade dos produtos finais. Mohamed et al., (2009) sintetizaram zeólitas do tipo NaA a 110 ° C usando varias fontes de sílica e descobriram que a fase zeolítica NaA foi formada apenas quando as fontes de silício foram tetracloreto de silício, sílica coloidal e metassilicato de sódio.

O tamanho do cristal é uma relação entre a taxa de nucleação e a taxa de crescimento e para otimizar tais fatores é necessário controlar os seguintes parâmetros (THANH, 2006):

Temperatura e Tempo de Tratamento hidrotérmico

A temperatura de tratamento hidrotérmico não deve ser elevada, valores entre 80 e 100 °C são frequentemente utilizados. Isso porque a temperatura aumenta a taxa de crescimento mais do que a taxa de nucleação. No entanto, deve-se notar que temperaturas muito baixas podem resultar em longos tempos de cristalização.

Valtchev et al., (2004) observaram que ao submeter amostras de silicalita-1, envelhecidas durante 45 dias, por diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, houve um aumento considerável no tamanho dos cristais obtidos. Os autores observaram ainda, que não houve diferenças no tamanho dos cristais e nos rendimentos de amostras que foram tratadas termicamente por 60 e 120 minutos, o que eles atribuíram ao esgotamento das espécies reativas da mistura reacional.

Envelhecimento

O envelhecimento da mistura reacional tem uma influência significativa sobre as taxas de nucleação, em temperaturas baixas (por exemplo, 25 °C) há uma grande formação de núcleos durante o envelhecimento, sendo que a taxa de cristalização é insignificante. Portanto, uma grande quantidade de núcleos deve estar presente na mistura até o aumento da temperatura para cristalização.

Alcalinidade

O aumento da concentração de OH^- aumenta fortemente a solubilidade das espécies de silicato e aluminato, o aumento da alcalinidade tem grande importância principalmente quando forem usadas fontes de sílica polimerizadas.

Fonte de reagentes

Em relação à solubilidade, fontes de sílica mais solúveis favorecem a formação de nanocristais, devido a fácil formação de espécies silicato monomérico. Silicato de sódio, sílica aerosil (pirolisada), TEOS e sílica coloidal são exemplos bastante investigados na síntese de zeólitas. A influência da fonte de sílica na síntese de nanocristais da estrutura MFI foi estudada por Mintova, Valtchev e Bein (2003), que a partir de suas observações verificaram que o tamanho das espécies primárias das misturas contendo precursores de síntese é fortemente dependente do tipo de fonte de sílica utilizada, que conseqüentemente, terão grande influência na determinação do tamanho dos cristais finais. Enquanto as partículas precursoras da mistura reacional que continha tetraetilortossilicaco (TEOS) eram da ordem de 2,5 nm, aquelas preparadas a partir da sílica precipitada estavam em torno de 4,5 nm.

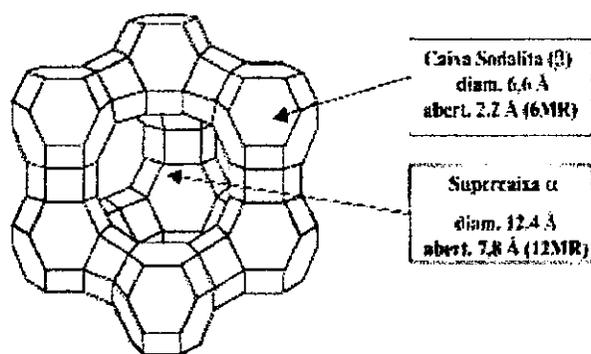
3. 4 Zeólita Y

A zeólita natural Faujasita foi descoberta em 1842 por Damour e nomeada por Barthlemy Faujas, um geólogo francês e vulcanólogo. Em 1962 faujasitas (X e Y) sintéticas foram introduzidas em escala industrial no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de destilados de petróleo bruto, um dos mais importantes processos químicos do mundo (BRAGA E MORGON, 2006).

As zeólitas da família faujazita (X e Y) possuem um sistema de canais tridimensional e possuem topologicamente a mesma estrutura cristalina, as diferenças entre os dois tipos de zeólitas se devem a razão Si/Al intrarreticular. A zeólita X apresenta razão relação Si/Al entre 1,0 e 1,5 para a zeólita Y essa razão está entre 1,5 e 2,5. A zeólita faujasita/Y (Figura 4) pertence ao sistema cúbico com simetria espacial $Fd3m$, ou seja, possui face centrada, com todos os átomos T idênticos

Hidratada e em forma sódica apresenta parâmetros de cela que variam entre 24,18 e 25,0 Å, dependendo da relação Si/Al da estrutura cristalina, que pode descrever-se através da união de dois tipos de poliedros; um é um cubo simples, formado pela união de anéis duplos de seis tetraedros C6-C6, e o outro é um octaedro truncado, melhor conhecido como cavidade β ou cavidade sodalita (BRECK, 1974).

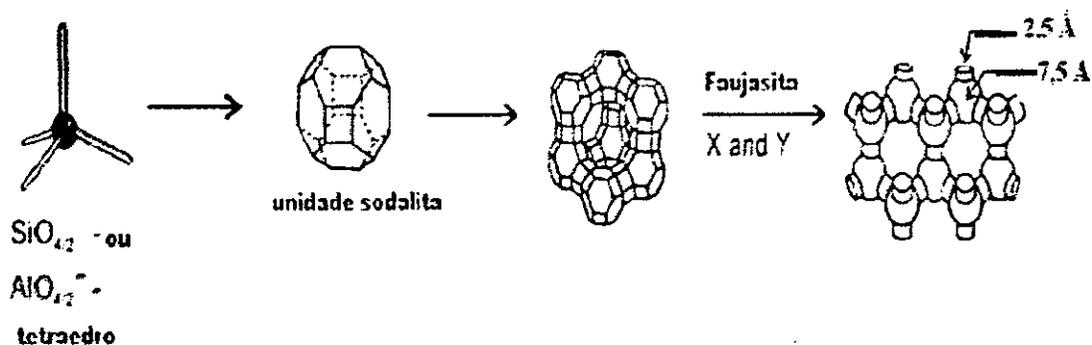
Figura 4 - Estrutura cristalina da Faujasita



Fonte: adaptado de Neves E Schwartzman, 2005

Estes octaedros estão interligados por meio de prismas hexagonais (C6-C6) mostrados na Figura 5, estes por sua vez estão conectados por íons oxigênio, dando origem a vários tipos de cavidades.

Figura 5 – Unidade Estrutural Básica das zeólitas X e Y.

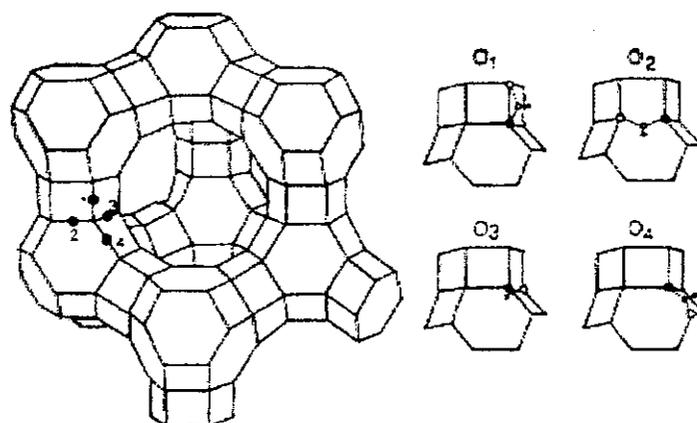


Fonte: TREACY e HIGGINS, 2001

A zeólita Fau tem uma fração de vazio de 48% e se decompõe termicamente em 793°C (IZA, 2011) é caracterizada pela presença de microporos no interior de seus cristais e é sintetizada principalmente na forma sódica (NaY) que devido ao fraco campo eletrostático proporcionado pelos íons sódio, torna-a inativa para algumas reações de craqueamento de petróleo. A ativação da zeólita Y se dá através da troca iônica dos íons sódio por íons polivalentes, principalmente íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}). Essa troca iônica é convencionalmente efetuada em solução, onde uma suspensão da zeólita Y é misturada a uma solução de lantanídeos. Os íons hidratados sofrem hidrólise, após o tratamento térmico da zeólita, dando origem aos grupos OH ácidos ou sítios ácidos de Brønsted, que são os responsáveis pela atividade catalítica das zeólitas (KARGE et al., 1991).

Na zeólita Y existem quatro átomos de oxigênio cristalograficamente não equivalentes, que podem dar origem a quatro diferentes sítios ácidos. Nos sítios O_1 e O_4 os prótons estão voltados para a supercavidade, enquanto que nos sítios O_2 e O_3 , eles encontra-se no interior da cavidade, como ilustrado pela Figura 6 (GONÇALVES, 2006).

Figura 6 - Representação esquemática da cela unitária com seus quatro diferentes sítios ácidos de Brønsted na zeólita Y.

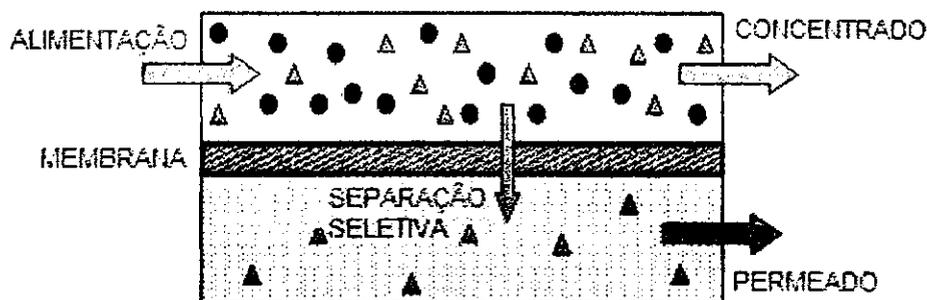


Fonte: GONÇALVES, 2006

3.5 Membranas: Tecnologia, Desenvolvimento, Tipos

As Membranas atuam como filtros para separar um ou mais gases a partir de uma mistura de alimentação e gerar um gás específico (permeado) como, mostrado na Figura 7. Duas características determinam o desempenho da membrana, a permeabilidade, que é o fluxo de um gás específico através da membrana e a seletividade que é a preferência da membrana pela passagem de uma determinada espécie da mistura gasosa (SCHOLES, KENTISH E STEVENS, 2008).

Figura 7. Esquema da separação de gás através de membranas.

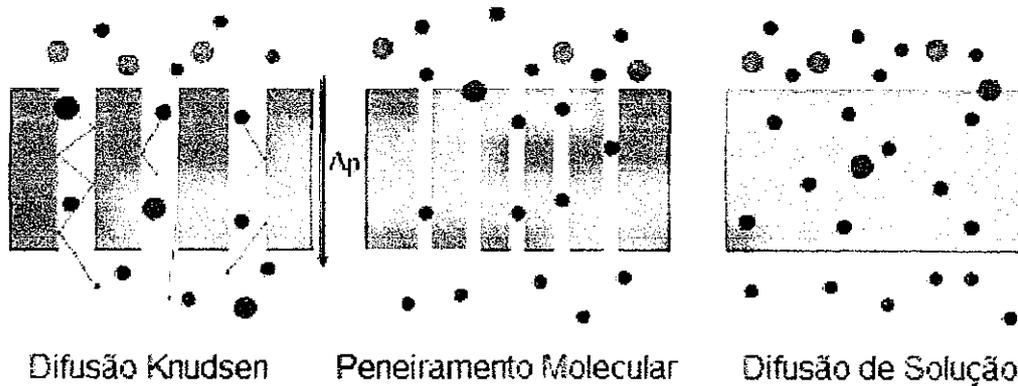


Fonte: Scholes, Kentish e Stevens, 2008

A separação por membranas seletivas baseia-se no princípio que a estrutura de poro da membrana permite preferencialmente que certos constituintes permeiem através dela. Assim sendo, a separação de gases por membranas só é possível porque gases diferentes atravessam a membrana a diferentes taxas. A taxa é proporcional à pressão parcial diferencial através da membrana e inversamente proporcional à sua espessura. A taxa de permeação é também proporcional à solubilidade do gás na membrana e a sua difusividade através dela (NUNES E PEINEMANN, 2001).

Há cinco possíveis mecanismos para a separação de gases com membranas; difusão Knudsen, peneiramento molecular, difusão de solução, difusão de superfície e condensação capilar, dos quais os três primeiros são esquematicamente representados na Figura 8 (FRITZSCHE e KURZ, 1990).

Figura 8. Esquema de mecanismos possíveis para a separação de gases com membranas: a) Difusão de Knudsen, b) Peneiramento molecular e c) Difusão da solução.



Fonte: Scholes, Kentish e Stevens, 2008

A separação Knudsen é baseada na passagem de moléculas de gás através de membranas onde os poros são pequenos o suficiente para impedir a difusão em massa. A separação está relacionada com o peso molecular (Tabela 2) dos constituintes gasosos. Para a separação CO_2/N_2 e CO_2/H_2 , a difusão Knudsen prevê uma seletividade inferior a unidade.

O Peneiramento molecular se baseia na exclusão por tamanho das moléculas do gás. Os poros da membrana tem o tamanho controlado em relação ao diâmetro cinético da molécula do gás. Isso permite a difusão de gases em ritmo muito mais rápido. Neste caso, a seletividade do CO_2/N_2 , é maior que a unidade.

A difusão de solução baseia-se na solubilidade dos gases específicos dentro da membrana e sua difusão através da matriz densa. Por isso, a separação não depende apenas da difusão, mas também das interações físico-químicas entre o gás e a matriz, que determina a quantidade de gás que pode acumular-se na membrana (SCHOLES, KENTISH E STEVENS, 2008).

Difusão de superfície é a migração de gases adsorvidos nas paredes da membrana porosa. A taxa de difusão de superfície é determinada pelo nível de interação entre o gás adsorvido e a superfície dos poros. Assim, as moléculas difundem ao longo das paredes dos poros em relação à força desta interação, e a separação é alcançada principalmente pela diferença no grau desta interação entre os gases (HILL, 1956).

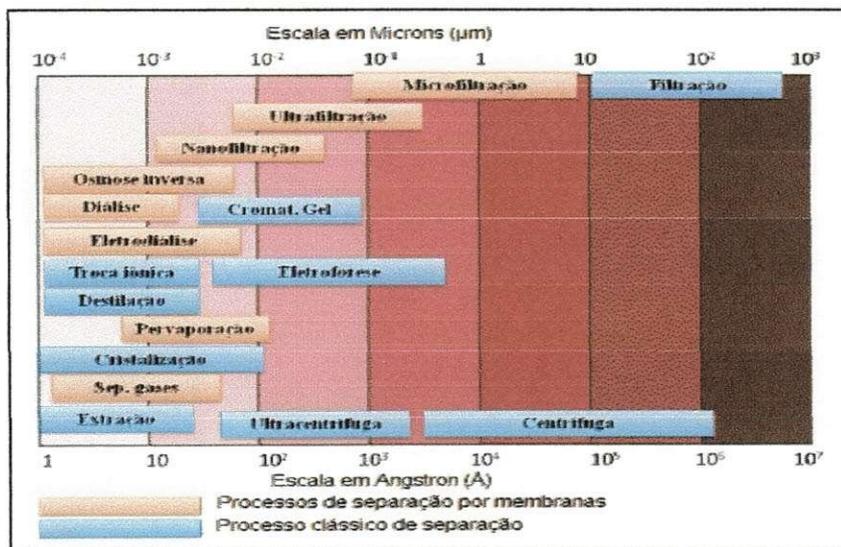
Tabela 2. Peso Molecular e diâmetro cinético de alguns gases

Molécula	Peso molecular (g/mol)	Diâmetro cinético (Å)
CO ₂	44	3,3
O ₂	32	3,46
N ₂	28	3,64
H ₂ O	18	2,65
CH ₄	16	3,8
H ₂	2	2,89

Fonte: (SCHOLLES, KENTISH E STEVENS, 2008)

Duas direções complementares ocorreram no desenvolvimento tecnológico e estudo de processos de membranas. O primeiro foi decorrente do interesse em se elucidar os mecanismos de transporte através das membranas e a barreira que as membranas naturais representam. O segundo foi o desenvolvimento, propriamente dito, de membranas para aplicações industriais (MULDER, 2000). Devido a esta habilidade, que permite alta seletividade sem mudança de fase, as membranas e os processos envolvendo membranas têm encontrado um campo muito vasto de aplicações. A faixa de aplicação dos diferentes processos com membranas bem como alguns processos clássicos de separação são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Quadro comparativo entre os processos clássicos e os processos com membranas.



Fonte: adaptado de (MULDER, 2000)

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de materiais: os poliméricos (acetato de celulose, polissulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila, policarbonato e outros) e os inorgânicos (cerâmica, grafite e metais). Via de regra as membranas de natureza orgânica são mais baratas do que as membranas inorgânicas. No entanto estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes. De acordo com a evolução tecnológica, as membranas podem ser classificadas em três classes distintas. Na primeira geração estão as membranas derivadas de acetato de celulose que foram desenvolvidas originalmente para dessalinização da água do mar. Podendo ser usadas na faixa de pH 3 a 8 e na temperatura máxima de 50°C e são susceptíveis aos microrganismos e desinfetantes (CHERYAN, 1998).

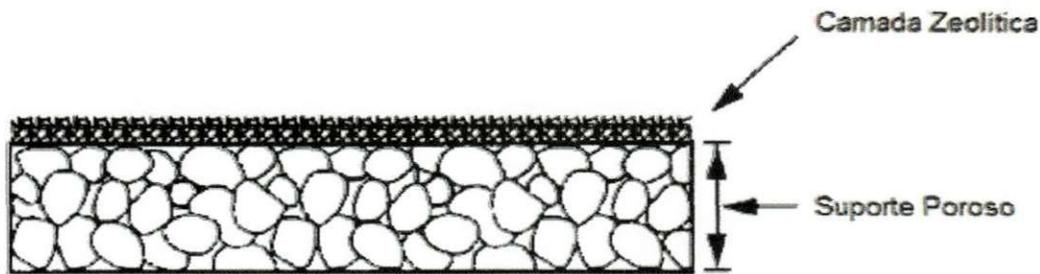
As da segunda geração são elaboradas com polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona ou poliolefina. Foram introduzidas a partir de 1975, com diferentes composições químicas e propriedades funcionais, tais como as de poliamidas e polibenzimidazóis que são resistentes à hidrólise e ao ataque de microrganismos, porém degradam na presença de cloro. As de terceira geração são membranas constituídas de material cerâmico a base de óxido de zircônio ou alumina depositados sobre superfície de grafite ou outros materiais. Apresentam grande resistência mecânica, suportam altas pressões, toleram toda faixa de pH (0 a 14) e temperaturas superiores a 400°C. São quimicamente inertes e de custo muito elevado (SUTHERLAND e FREE, 1991).

3.6 Membranas Zeolíticas: Definição, Preparação

De maneira geral as membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde cristais de zeólitas crescem em forma de filme contínuo sobre um suporte meso ou macroporoso, de geometria plana ou tubular. Essas membranas constituem uma alternativa em termos de separação de misturas de espécies que apresentam diferenças de tamanho ou de propriedades de adsorção (OKAMOTO et al., 2001). De acordo com Pierotti e Julien, (2002), membranas zeolíticas podem ser classificadas como materiais compostos por um suporte poroso e um material cristalino (zeólitas) que é essencialmente contínuo sobre os poros do suporte. O filme zeolítico, que é muito mais fino do que o suporte

poroso realiza a separação enquanto que o suporte oferece resistência mecânica, com pouco efeito sobre a separação como ilustrado na Figura 9 (HUANG et al., 2013).

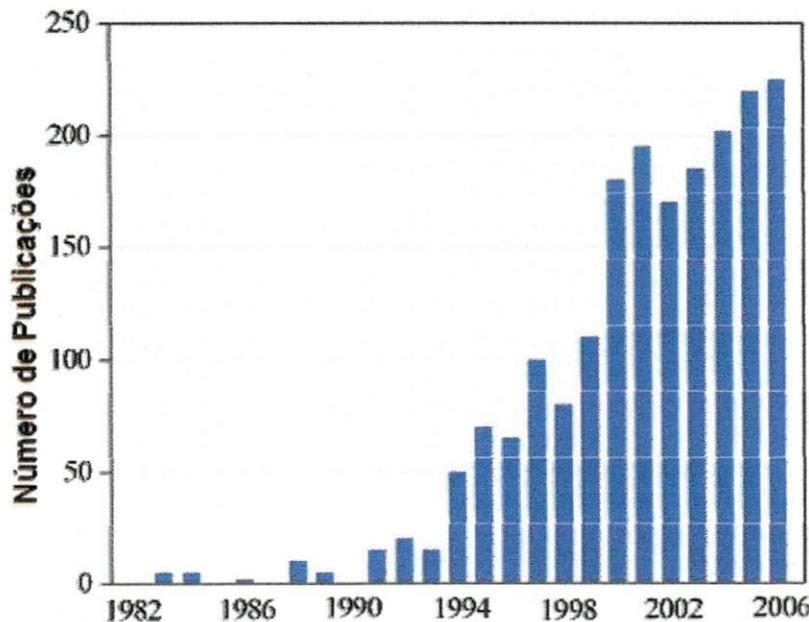
Figura 9. Representação esquemática da membrana zeolítica



Fonte: Adaptado de GOBINA, 1998

Nas últimas décadas, membranas de vários tipos de estruturas zeolíticas como LTA, MOR, FER, MEL, CHA, SAPO-34, DDR, AFI e MFI formadas sobre suportes porosos inorgânicos foram extensivamente estudadas para separações moleculares de gás e misturas líquidas como está apresentado na Figura 10 (GUILLOU et al., 2009; CARO, 2008).

Figura 10. Desenvolvimento de artigos com membrana zeolítica e o respectivo ano de publicação.



Fonte: (CARO, 2008)

Para obter um fluxo razoável, a membrana zeolítica deve ser fina. O suporte poroso é então necessário para proporcionar resistência mecânica. Vários materiais têm sido usados como suporte: alumina porosa, aço inoxidável, titânio e sílica porosa.

A resistência ao fluxo e a ligação com a zeólita são os principais fatores que devem ser considerados na escolha do suporte, a resistência do suporte pode ser o efeito dominante quando a espessura da camada zeolítica é reduzida. Membranas assimétricas de alumina para microfiltração na forma de discos, tubos e monólitos em múltiplos canais, com poros de 5nm, estão disponíveis no mercado (CHIANG E CHAO, 2001).

Quando a membrana zeolítica for submetida a altas temperaturas o coeficiente de expansão térmica do suporte e da zeólita devem ser considerados pois a diferença de expansão térmica entre os dois materiais pode causar stress na interface e enfraquecer a ligação com a camada zeolítica. Os coeficientes de expansão para Al_2O_3 , sílica e aço inoxidável são: 2-7, 11 e 15-19 $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ respectivamente. Para zeólitas o valor pode ser positivo 10 $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ próximo à temperatura ambiente, mas muda para -10 $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ a altas temperaturas (CARO, 2000).

A geometria do suporte também é um importante fator a ser considerado. Uma placa é obviamente mais conveniente para a preparação de um filme zeolítico. Para um tubo cerâmico a camada microporosa é muitas vezes sintetizada no interior do tubo o que torna o processo mais difícil (CHIANG E CHAO, 2001).

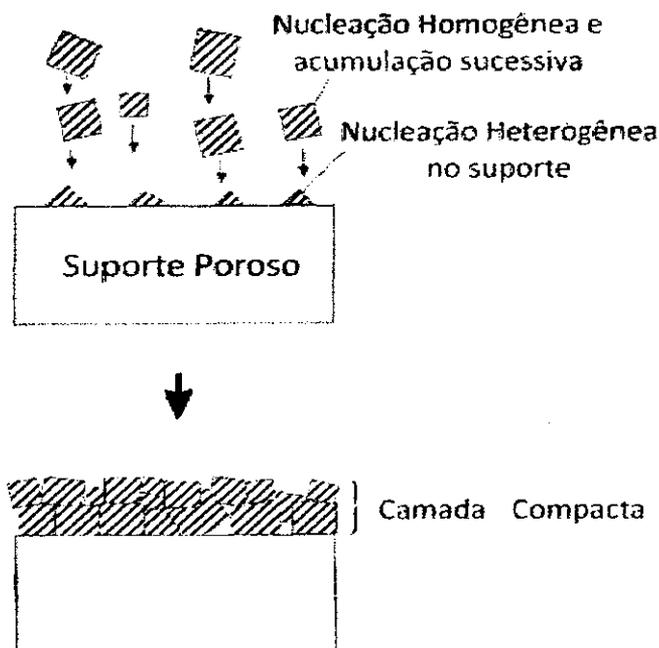
A síntese hidrotérmica para a obtenção de membranas microporosas tem sido efetuada seguindo duas linhas gerais: síntese direta ou *in situ*, onde as etapas de nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente sobre o suporte, ou a síntese indireta (ou por crescimento secundário) onde se separam as etapas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

Síntese direta ou "in situ" - nesse método de síntese o suporte é colocado em contato direto com a solução alcalina contendo os precursores da zeólita, em seguida o conjunto é então submetido a condições hidrotérmicas (geralmente a temperaturas de 77 - 200 °C e pressão autógena). Sob as condições adequadas, a nucleação dos cristais de zeólita ocorre no suporte, seguido de seu crescimento para formar uma

camada de zeólita sobre o suporte. Ao mesmo tempo em que ocorrem reações em solução, também ocorre a deposição dos núcleos e cristais na superfície, seguido de sua incorporação na membrana (AUERBACH et al., 2003). No método direto, no entanto, as sínteses resultam em baixos rendimentos (razão sílica/alumina da zeólita) devido à baixa taxa de penetração do gel de síntese nos poros do suporte.

Durante o método "in situ" de síntese, a nucleação da zeólita é importante. O tamanho, a orientação e o crescimento dos cristais de zeólita dependem do número e dos tipos de núcleos formados no suporte. Os núcleos zeolíticos são formados diretamente no suporte pela nucleação heterogênea ou depositados como cristais de sementes embrionárias da solução (nucleação homogênea). O processo de nucleação é sensível à composição e a temperatura da síntese, as propriedades físico-químicas do material do suporte e a presença de impurezas. Estas características fazem o processo de nucleação de difícil controle, e podem contribuir para uma reprodutibilidade da microestrutura ineficiente (FONG et al., 2008). A Figura 11 esquematiza o processo de formação da membrana zeolítica através da síntese hidrotérmica pelo método direto

Figura 11. Esquema de formação da camada zeolítica sobre o suporte pelo método direto



Fonte: Adaptado de NISHIYAMA et al., 1997

Contudo, alguns autores têm investigado maneiras de diminuir os problemas da síntese *in situ*. Guillou et al, 2009, sintetizaram membranas zeolíticas do tipo Y pela síntese direta utilizando hidróxido de tetrametilamonio para diminuir a densidade do gel tornando-o límpido e assim obteve boa seletividade a CO₂/N₂ com os materiais formados.

Na síntese Indireta ou crescimento secundário ou "ex situ" - a primeira etapa deste método consiste em semear a superfície do suporte com cristais de zeólita onde os seguintes processos podem ser utilizados:

- Atrito (Rubbing): É baseado em uma deposição manual de cristais de zeólita na forma de pó sobre a superfície de suporte. Este método tem sido amplamente utilizado na preparação de membranas zeolíticas NaA e mordenita (CASADO et al., 2003; NAVAJAS et al., 2002).

- Escovação do pó de zeólita (Brush seeding): o processo é similar ao anterior, mas agora as sementes de zeólitas são esfregadas sobre o lado interior dos suportes tubulares usando uma escova. Este método é utilizado na preparação de membranas zeolíticas NaA, NaX e NaY (KITA et al., 2000).

- Dip coating: Os suportes são semeados com cristais (cerca de 100 nm) de uma suspensão coloidal. O controle do pH e da taxa de imersão contínua permite sintetizar camadas de zeólitas. Várias membranas zeolíticas foram preparadas utilizando este método de semeadura. Alta reprodutibilidade na deposição e orientação dos cristais pode ser obtida com este método de semeadura (LIN, KITA e OKAMOTO, 2001).

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

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

Membranas microporosas de zeólitas tipo A, ZSM-5, mordenita e tipo Y, têm sido sintetizadas sobre suportes tubulares por síntese hidrotérmica otimizando as

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

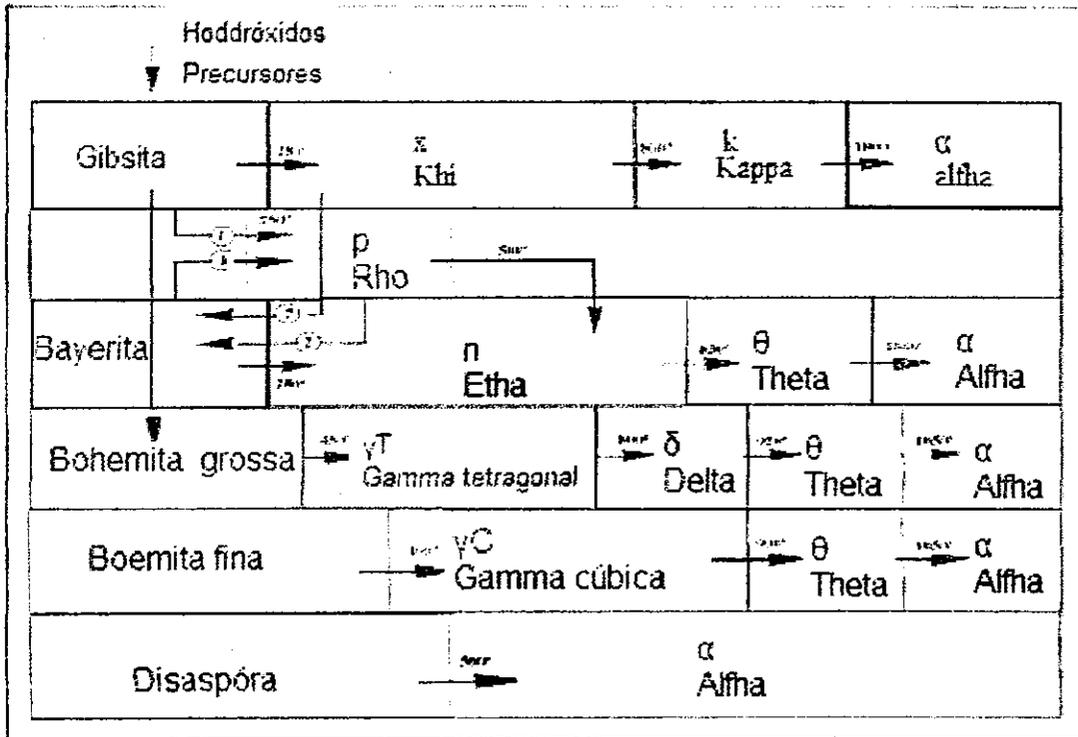
São utilizadas diferentes técnicas para caracterizar as membranas obtidas: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de raios X (EDX), Adsorção física de nitrogênio, Espectroscopia de infravermelho, separações específicas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

3.7 Alumina

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

Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 , a alumina tem sua textura consideravelmente dependente de uma série de fatores como a forma cristalina, impurezas e microestruturas. Os estudos já realizados indicam a existência de sete fases cristalográficas principais: alfa, gama, delta, eta, theta, kappa e chi, como apresentado na Figura 12. A fase alfa ($\alpha-Al_2O_3$) é a mais comum e termodinamicamente estável, destacando-se também pela elevada resistência ao calor, a corrosão e a esforços mecânicos (TETTENHORST & HOFMANN, 1980).

Figura 12 – Fases Cristalográficas da Alumina



Fonte: (TETTENHORST E HOFMANN, 1980).

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

A existência de um grande número de oxi-hidróxidos de alumínio, diferentes entre si quimicamente e fisicamente, foi um fator determinante no desenvolvimento dos vários tipos de alumina, que estão atualmente no mercado. A alumina é um suporte catalítico bastante utilizado por ser um material de baixo custo e estruturalmente estável, podendo ser preparado com uma grande variedade de volume e distribuição porosa. Nas aplicações catalíticas, é importante discutir as questões energéticas dos grupos iônicos presentes na superfície da alumina, onde a terminação do cristalito é realizada pelos grupos OH. Podem-se esperar cinco configurações de grupos OH

diferentes na superfície das aluminas e como esses grupos possuem cargas diferentes devem ter propriedades catalíticas distintas também (CASTEL, 1990).

3.8 Membrana Zeolítica FAU

Membranas zeolíticas do tipo FAU ou Membranas zeolíticas do tipo Y são membranas zeolíticas onde uma ou mais camadas da zeólita do tipo Y são depositadas sobre um suporte poroso. Devido ao seu sistema de poros grandes e as suas propriedades de troca iônica e de adsorção, a zeólita Y é um material importante para aplicação em membranas zeolíticas e em reatores de membrana catalítica (CLET et al., 2001).

Esse tipo de membrana zeolítica é um dos mais importantes, tendo aplicações potenciais na desidratação de solventes, em processos de pervaporação, na separação de líquidos, na catalise orgânica e na separação de gases (GUILLOU et al., 2009; KUZAKABE et al., 1999; ZHOU et al., 2012; WEE, TYE e BHATIA, 2008). A síntese de membranas zeolíticas do tipo Y sobre suportes de alumina porosa tem sido relatada por vários autores (KUSAKABE, KURODA e MOROOKA 1998; HASEGAWA et al, 2001; KIM E DUTTA , 2004; WANG et al, 2013).

A separação de CO₂ é uma das aplicações mais estudadas para membranas zeolíticas FAU devido à sua importância industrial, na captura de CO₂ para o sequestro de carbono, purificação de gás natural, e na separação das correntes água/gás para produção de hidrogênio (WHITE et al., 2010). A permeação de CO₂ através de membranas zeolíticas depende principalmente da microestrutura da camada zeolítica (espessura e tamanho do cristal), ou seja, depende diretamente da densidade e da composição da zeólita (razão Si/Al), pois são esses fatores que controlam as propriedades de adsorção (GUILLOU et al., 2009).

A Tabela 3 mostra as condições de síntese e a performance de algumas membranas zeolíticas do tipo FAU na separação de CO₂/N₂ onde, as membranas que obtiveram as melhores performances foram as descritas por Kuzakabe et al., (1999). A seletividade das membranas obtidas por Guillou et al., (2009) na separação da mistura equimolecular de CO₂/N₂ foi menor (seletividade = 7) devido à deposição de zeólita nas camadas seletivas do suporte de α -Al₂O₃ (interface zeólita/suporte).

White et al., (2010) estudou a influencia da espessura da camada zeolítica e da temperatura na seletividade de CO₂/N₂ em membranas zeolíticas do tipo FAU; estes autores testaram membranas com diferentes espessuras e as chamaram de composição A (cerca de 2 a 2,5 µm) e composição B (cerca de 0,35 a 0,6 µm). A membrana de composição A apresentou a maior seletividade CO₂/N₂ (> 500) em todas as temperaturas.

Tabela 3: Condições de síntese, características e performance de membranas zeolíticas tipo FAU na separação de CO₂/N₂.

Fonte	Método de síntese	Tipo de suporte	Espessura (µm)	Teste de Temperatura (°C)	Permeação (10 ⁻⁷ molm ⁻² Pa ⁻¹ S ⁻¹)		SS _{CO₂/N₂}
					CO ₂	N ₂	
Kuzakabe et al., 1997	Rubbing	α-alumina (tubo)	10	30	1,6	0,09	18
Kuzakabe et al., 1998	Rubbing	α-alumina (tubo)	10	35	15	0,76	19,6
Kuzakabe et al., 1999	Rubbing	α-alumina (tubo)	10	40	13	0,44	30
Hasegawa et al., 2001	Rubbing	α-alumina aço inoxidável (disco)	3	35	8,6	0,45	19
Seike; Matsuda e Miyake, 2002	EPD	α-alumina (tubo)	60	25	5,4	0,27	20
Cheng et al., 2004	Dip coating	α-alumina (disco)	50	25	1,5	0,028	54
Gu et al., 2005	Dip coating	α-alumina (disco)	4	50	0,78	0,049	16
Guillou et al., 2009	Síntese in situ	α-alumina (tubo)	10	50	3,48	0,28	12

Fonte: adaptada de GUILLOU et al., 2009

Li et al. (2001a) e Li et al. (2001b) relataram que membranas zeolíticas do tipo Fau apresentaram ótimas seletividades na permeação de 1,3-propanodiol a partir de glicose e glicerol e na permeação seletiva de água a partir de tetrahidrotiofeno (THT), o fluxo total foi 2,4 kgm⁻²h⁻¹ com uma seletividade de água/THT de 290 kgm⁻²h⁻¹.

Recentemente, Sato, Sugimoto e Nakane (2008) prepararam membranas zeolíticas Y sobre suportes tubulares de 80 cm de comprimento em escala industrial.

As membranas apresentaram um fluxo de $1,5 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e seletividade de metanol/Eter-metil-ter-butílico (EMTB) de $12000 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Lassinantti, Hedlund e Stert (2006) e Li et al. (2001a) constataram que tanto o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico quanto da temperatura de síntese favoreceram a formação da zeólita P em membranas zeolíticas FAU. Zhu et al, (2008) relataram em preparação situ assistida por microondas de membranas zeolíticas FAU a formação da zeólita A. Eles verificaram que o tempo de envelhecimento é um processo importante para evitar a formação das impurezas NaA e NaP.

No entanto, há poucos relatos sobre o estudo detalhado sobre os fatores que interferem na síntese e conseqüente desenvolvimento dos cristais de zeólita Y sobre a superfície do suporte para formar a membrana zeolítica. Zhou et al, (2012) estudaram a otimização da preparação de membrana zeolítica NaY para a separação de misturas de metanol/metil-metacrilato, eles verificaram a influencia de vários parâmetros como alcalinidade, envelhecimento e temperatura sobre os produtos finais e observou o fluxo diminuiu com o aumento do tempo de síntese. A Tabela 4 apresenta o esquema experimental e desempenho de pervaporação das membranas.

Tabela 4. Esquema experimental e performance de pervaporação de membranas FAU

Membrana	Tempo (h)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ razão	Na ₂ O/H ₂ O razão	Agitação temperatura/tempo (K)(h)	Fases	Performance de Pervaporação	
						Fluxo (kgm ⁻² h ⁻¹)	Fator de separação
FAU1	5	25	0,022	303/16	FAU	4,05	105
FAU2	6,5	25	0,022	303/16	FAU	2,10	3600
FAU3	8,0	25	0,022	303/16	FAU+P	1,52	1900
FAU4	6,5	15	0,022	303/16	FAU+P	2,55	660
FAU5	6,5	20	0,022	303/16	FAU+P	1,80	1200
FAU6	6,5	25	0,022	303/16	FAU	2,20	3300
FAU7	6,5	30	0,022	303/16	FAU	2,05	2200
FAU8	6,5	25	0,018	303/16	FAU	2,51	520

Fonte: (ZHOU et al, 2012)

Wang et al, (2013) sintetizaram membranas zeolíticas Y sobre diferentes suportes (mulita e α -alumina) variando a temperatura de síntese e testaram a performance dos materiais do processo de pervaporação. Eles verificaram que as membranas preparadas sobre suportes de alumina apresentaram maior fluxo e maior fator de separação quando comparadas a membranas suportadas sobre mulita. A

Tabela 5 apresenta os resultados da separação orgânico/orgânico para as membranas zeolíticas Y com os diferentes suportes.

Tabela 5. Performance de pervaporação das membranas zeolíticas com suporte de mulita e α -alumina.

Alimentação	Temperatura (°C)	Fluxo $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$	Fator de separação	Suporte
Etanol/ETBE	60	1,28	2600	α -alumina
Etanol/ETBE	60	1,02	1100	mulita
Metanol/MMA	60	3,47	6200	α -alumina
Metanol/MMA	60	2,73	5400	mulita

Fonte: (WANG et al. 2013)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) e de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), ambos pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Federal de Campina Grande, localizada na cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil.

Neste trabalho decidiu-se selecionar como variáveis de interesse na síntese da zeólita Y: método de síntese, temperatura de agitação, fonte de sílica, composição química da mistura reacional e tempo de cristalização. Tais variações, de acordo com os dados da literatura, podem influenciar diretamente na performance das membranas zeolíticas Y, seja na separação de gases ou líquidos.

Reagentes Utilizados:

Para a realização da síntese foram utilizados os seguintes reagentes de partida:

- Fontes de Silício: Silica amorfa (SiO_2 , aerosil 200, Degussa)
Solução de Silicato de sódio (28,7% SiO_2 ; 8,9% Na_2O , Vetec) ou
Silica Aerosil 380 (SiO_2 , Degussa)
- Fonte de Sódio: Hidróxido de sódio (NaOH, Merck)
- Fonte de Alumínio: Aluminato de sódio ($\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$, Riedel-de Haen)
- Solvente: Água destilada (H_2O).

Metodologias de Síntese

Foram utilizadas duas metodologias distintas para a síntese da zeólita Y, com o objetivo de avaliar a influencia dos procedimentos de síntese nas características do produto final. As diferenças metodológicas podem influenciar na dissolução dos reagentes e no rendimento da reação. As metodologias utilizadas foram denominadas metodologia A e metodologia B. Na Figura 16 é apresentado um fluxograma de preparação das amostras onde as principais etapas de cada metodologia são destacadas.

Figura 13. Fluxograma de preparação da zeólita Y a partir das metodologias A e B.



Fontes de sílica

Para avaliar a influência da fonte de sílica na cristalinidade dos materiais, foram sintetizadas zeólitas do tipo Y a partir de diferentes fontes de sílica: Sílica Aerosil 200, Sílica Aerosil 380 e Silicato de Sódio.

A sílica aerosil é o nome comercial da sílica vendida pela Degussa. Ela tem elevada pureza é amorfa e de finíssima granulometria. O Aerosil é produzido por um processo contínuo de hidrólise de clorosilanos. Durante esse processo, o SiCl_4 é convertido a gás e depois reage espontaneamente com o vapor d'água formado em uma atmosfera contendo oxigênio e hidrogênio aquecidos (EVONIK, 2012).

Existem diversos tipos de Aerosil, que são utilizados para diferentes requisitos finais, cujas áreas superficiais (BET) variam de $50\text{m}^2/\text{g}$ a $380\text{m}^2/\text{g}$ e a média de tamanho de partícula pode variar de 7nm a 40nm. Além disso, vários grupos podem ser ligados quimicamente à superfície da sílica, alterando suas características superficiais, deixando as partículas hidrofílicas ou hidrofóbicas (EVONIK, 2012). A ficha técnica do Aerosil 200 e do Aerosil 380 encontra-se no anexo 3.

O silicato de sódio é constituído por dióxido de silício (SiO_2) e óxido de sódio (Na_2O). A variação da relação ponderal entre os óxidos constituintes, e o teor de

sólidos da solução, gera produtos com especificações variadas e com características específicas para cada utilização. Por apresentar fácil manipulação, ser atóxico e não inflamável é um produto químico com ampla aplicação, além de destacar-se como substituto em formulações e processos que procuram alternativas ecologicamente corretas (CASTRO e HOCES, 1993).

Temperatura de agitação

Para as amostras com sílica aerosil 200, variou-se a temperatura de agitação em 25 °C, 50°C e 70°C para aumentar a solubilidade e favorecer a cristalização para formação dos produtos zeolíticos. O tempo de agitação empregado foi de 20 minutos para todas as amostras.

Composição Química

Para avaliar a influencia da composição química da mistura reacional no tamanho de cristal, a proporção dos reagentes foi variada de 6 a 14 com intervalos de 2 mols, em termos da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A composição padrão possui a seguinte relação: $4,62\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$ e foi sintetizada por Ginter, Bell e Radke, (1992). Portanto as razões utilizadas foram: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ (padrão), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 14$.

Tempo de Tratamento Hidrotérmico

Para avaliar a influencia do tempo de tratamento hidrotérmico, os materiais foram sintetizados utilizando tempos de tratamento hidrotérmico de 24horas, 48 horas e 72 horas para as amostras com sílica aerosil 200 como fonte de sílica e tempo de 7horas e 24 horas para as amostras com sílica aerosil 380 e silicato de sódio como fontes de sílica.

4.1 Síntese da zeólita Y utilizando sílica aerosil 200 como fonte de sílica – Metodologia A

As amostras foram preparadas utilizando o método de síntese hidrotérmica, de acordo com os procedimentos experimentais adaptados de Guillou et al., (2009). A mistura reacional tinha a seguinte composição química: $6\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:7\text{SiO}_2:165\text{H}_2\text{O}$. Uma planilha de síntese utilizada para os cálculos está apresentada no Apêndice A desse trabalho.

Para a obtenção do gel síntese de composição química: $6\text{Na}_2\text{O}: 1\text{Al}_2\text{O}: 7\text{SiO}_2: 165\text{H}_2\text{O}$; foram preparadas duas soluções, 1 e 2, seguindo as seguintes etapas:

1 - Pesou-se NaOH, transferiu-se para um becker, adicionou-se água destilada e deixou-se a solução em agitação até a completa dissolução então acrescentou-se lentamente SiO_2 sob agitação constante, chamou-se essa mistura de **solução 1**.

2 - Pesou-se de NaOH e dissolveu-se em água e então adicionou-se $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, chamou-se essa mistura de **Solução 2**.

3 - A **solução 2** foi adicionada gota a gota na **solução 1**, a mistura foi agitada mecanicamente e após a agitação obteve-se um gel uniforme de coloração branca. A amostra permaneceu em repouso por 24 horas (período de envelhecimento).

4 - Após o envelhecimento a amostra foi colocada numa autoclave de aço inoxidável e levada para a estufa, a uma temperatura de 100°C (tratamento hidrotérmico).

5- Retirou-se a amostra da estufa, verificou-se o pH (13) e em seguida centrifugou-se a pra retirada do sobrenadante e em seguida lavou-se a amostra sob filtração a vácuo até $\text{pH} = 9$ (utilizou-se cerca de 1L de água destilada para auxiliar na filtragem). A amostra foi então seca em estufa a 60°C por 24 horas.

6- Após a secagem a amostra foi triturada em um almofariz e peneirada (malha 200 mesh) para posterior caracterização.

4.2 Síntese da zeólita Y utilizando sílica aerosil 380 ou silicato de sódio como fonte de sílica – Metodologia B

Neste caso a zeólita Y foi sintetizada a partir de diferentes fontes de sílica: sílica aerosil 380 e silicato de sódio, utilizando a metodologia B que está descrita abaixo. As amostras foram preparadas utilizando o método de síntese hidrotérmica seguindo os procedimentos experimentais adaptados de Ginter, Bell e Radke, (1992), de composição final do gel: $4,62\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$ (composição padrão).

As sínteses foram realizadas variando-se a composição em termos da razão sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) no intervalo de 6 a 14 mols, seguindo-se as seguintes etapas:

1 – Dissolveu-se hidróxido de sódio em água destilada e acrescentou-se lentamente aluminato de sódio sob agitação constante até que ficasse transparente.

2 – *Silicato de sódio ou sílica aerosil 380* mais água foram adicionados em (1). Agitou-se a mistura por 10 minutos a essa mistura chamou-se de **solução 1**. A **solução 1** permaneceu em repouso por 24 horas, a temperatura ambiente – período de envelhecimento.

3 – Dissolveu-se hidróxido de sódio em água destilada e acrescentou-se lentamente aluminato de sódio sob agitação constante até que ficasse transparente

4 – *Silicato de sódio ou sílica aerosil 380* mais água foram adicionados em (3). Agitou-se a mistura por 10 minutos e reservou-se a essa mistura chamou-se **solução 2**.

5 – Pesou-se uma quantidade da **solução 1** que foi adicionada lentamente à **solução 2**, agitou-se a mistura por 20 minutos e transferiu-se para um cadinho de teflon que foi inserido em uma autoclave de aço inoxidável e o conjunto foi colocado em estufa sob temperatura de 100°C – (cristalização).

6 – Após o tratamento hidrotérmico o material foi retirado da autoclave, verificou-se o pH (13) e em seguida centrifugou-se para retirada do sobrenadante e em seguida

lavou-se a amostra sob filtração a vácuo até pH = 9 (utilizou-se cerca de 1 L de água destilada para auxiliar na filtração).

7 - A amostra foi então seca em estufa a 60°C por 24 horas. Após a secagem a amostra foi triturada em um almofariz e peneirada (malha 200 mesh) para posterior caracterização.

A Figura 13 mostra a imagem do gel de síntese sob agitação e a Figura 14 apresenta a imagem do sistema autoclave-cadinho de teflon utilizados para realização das sínteses dos materiais. A Figura 15 apresenta a imagem da estufa com a autoclave preparada para iniciar o período de tratamento hidrotérmico

Figura 14. Gel de síntese sob agitação

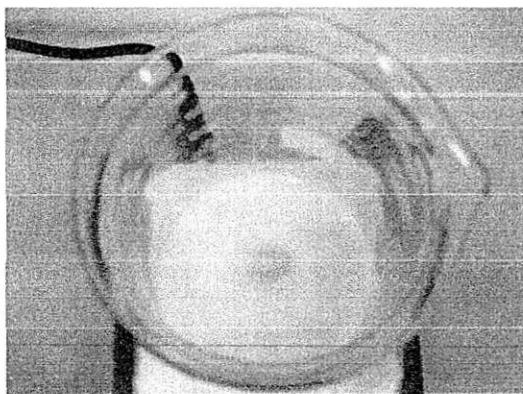


Figura 15. À esquerda cadinho de teflon e a direita autoclave de aço inoxidável

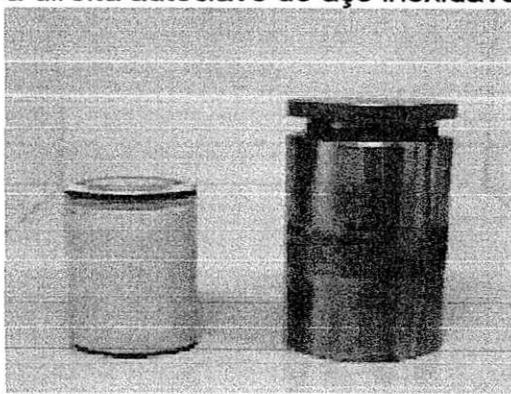


Figura 16. Estufa com autoclave para tratamento hidrotérmico



4.3 Preparação das Membranas Zeolíticas Através do Método Secundário-Rubbing

As membranas zeolíticas foram sintetizadas através do método secundário – rubbing, onde cristais (sementes) de zeólita Y foram implantados (friccionados) na superfície do suporte e esses cristais cresceram e fixaram-se sobre o suporte em uma segunda etapa de síntese através do tratamento hidrotérmico formando uma camada zeolítica sobre o suporte. Os materiais foram sintetizados seguindo-se as os seguintes passos:

Semeadura - Deposição das sementes da zeólita Y sobre o suporte

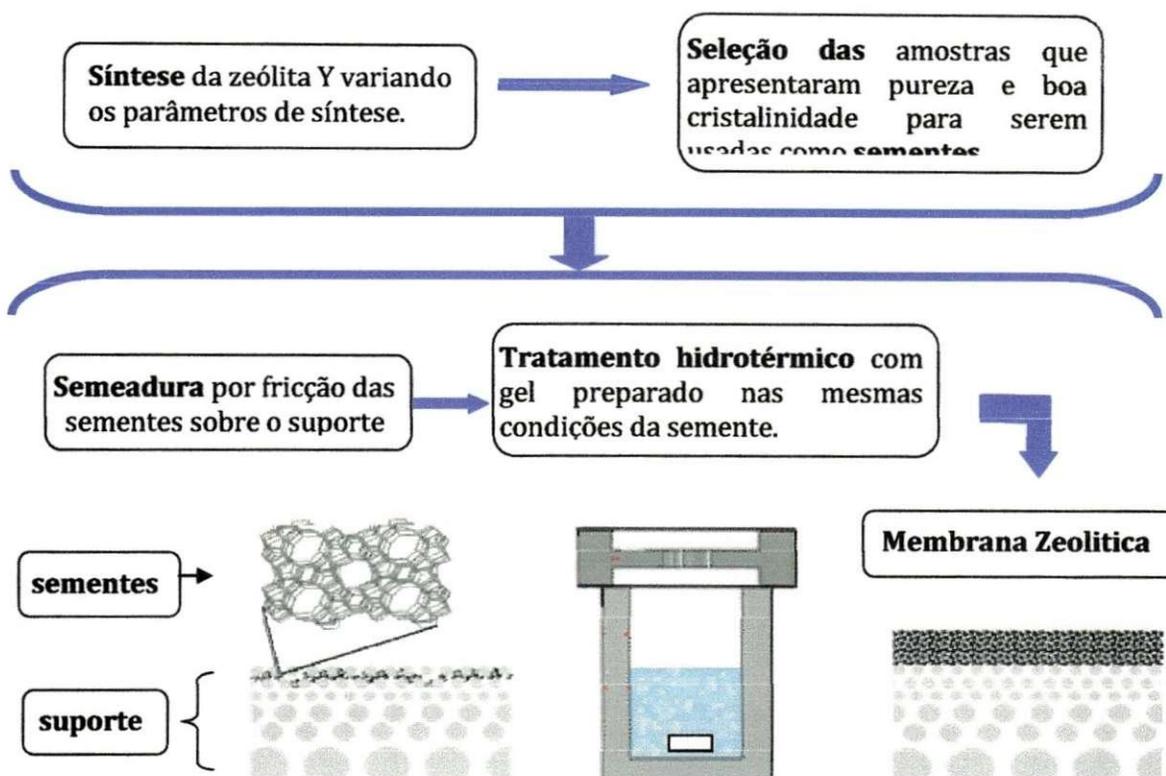
Como forma de implantar a nucleação das sementes friccionou-se sobre a superfície dos suportes **0,14g da zeólita Y (semente)** sintetizada. As zeólitas Y utilizadas como sementes foram selecionadas de acordo com os resultados obtidos pela variação dos parâmetros de síntese, ou seja, foram escolhidas aquelas amostras onde não foi observada a presença de impurezas e que apresentaram os melhores valores de cristalinidade relativa pra serem empregadas nesse processo.

Tratamento Hidrotérmico – Fixação da camada zeolítica sobre o suporte

Os suportes já com as sementes depositadas foram inseridos em cadinhos de teflon contendo os géis de síntese preparados com as mesmas composições e nas mesmas condições de temperatura de agitação da zeólita selecionada como semente. Os cadinhos foram colocados em autoclaves de aço inoxidável, levados à estufa e submetidos ao tratamento hidrotérmico, com tempos de tratamento iguais aos utilizados na síntese da zeólita escolhida como semente, para que ocorresse a formação de uma camada zeolítica sobre a superfície do suporte.

Os materiais obtidos foram lavados com água destilada até pH 9 e submetidos a secagem em estufa a 60°C por 24 horas. A Figura 17 Apresenta o fluxograma de preparação das membranas zeolíticas.

Figura 17. Fluxograma de Preparação das membranas zeolíticas



O método de crescimento secundário também foi usado por Zhang, White e Dutta, 2012 para sintetizar membranas FAU e Segundo Chiang e Chao, 2001 uma vez que o suporte poroso (α -alumina) é imerso em um gel reativo seus poros são preenchidos com o líquido, então nucleação e deposição de zeólita acontecem tanto nas superfícies, bem como no interior dos poros.

4.4 Nomenclatura Empregada

Zeólita Y

Para todos os ensaios a temperatura de tratamento hidrotérmico foi de 100°C. As amostras foram nomeadas como **n-t-r-a**, levando-se em consideração as variações nos parâmetros de síntese onde:

- **n** indica a fonte de sílica;

- **t** designa o tempo de tratamento hidrotérmico;
- **r** indica a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- **a** corresponde a temperatura de agitação.

As nomenclaturas das amostras com sílica aerosil 200 como fonte de sílica para diferentes temperaturas de agitação e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico estão apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

Nas Tabelas 8 e 9 estão apresentadas as nomenclaturas das amostras com sílica aerosil 380 e silicato de sódio como fontes de sílica. Nessas Tabelas não foi utilizado o ultimo digito, **a**, que designa a temperatura de agitação na nomenclatura, pois nesses casos a temperatura de agitação a temperatura ambiente.

Tabela 6. Nomenclatura das amostras com sílica aerosil 200 como fonte de sílica – variação da temperatura de agitação.

Nomenclatura			
Tempo de tratamento hidrotérmico (horas)	Temperatura de agitação (°C)		
	25	50	70
72	Sílica-200-72h-7-25°	Sílica-200-72h-7-50°	Sílica-200-72h-7-70°

Tabela 7. Nomenclatura das amostras com sílica aerosil 200 como fonte de sílica – variação do tempo de tratamento hidrotérmico.

Nomenclatura			
Temperatura de agitação (°C)	Tempo de tratamento hidrotérmico (horas)		
	72	48	24
50	Sílica-200-72h-7-50°	Sílica-200-48h-7-50°	Sílica-200-24h-7-50°

Tabela 8. Nomenclatura para as diferentes composições de acordo com a fonte de sílica para o tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas

Nomenclatura					
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6	8	10	12	14
Silicato de sódio	silicato-7h-6	silicato-7h-8	silicato-7h-10	silicato-7h-12	silicato-7h-14
Sílica aerosil 380	silica380-7h-6	silica380-7h-8	silica380-7h-10	silica380-7h-12	silica380-7h-14

Tabela 9. Nomenclatura para as diferentes composições de acordo com a fonte de sílica para o tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas

Nomenclatura					
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6	8	10	12	14
Silicato de sódio	silicato-24h-6	silicato-24h-8	silicato-24h-10	silicato-24h-12	silicato-24h-14
Sílica aerosil 380	Sílica-380-24h-6	Sílica-380-24h-8	Sílica-380-24h-10	Sílica-380-24h-12	Sílica-380-24h-14

Membranas Zeolíticas

As amostras foram nomeadas levando em consideração a fonte de sílica e a composição em termos da razão SiO₂/Al₂O₃ da camada zeolítica, como **M-n-t-r**, onde **M**, designa o material nesse caso a membrana, **n** indica a fonte de sílica, **t** o tempo de tratamento hidrotérmico e **r** a razão SiO₂/Al₂O₃. Por exemplo, a membrana onde foi depositada uma camada da zeólita Y sintetizada com **silicato de sódio** como fonte de sílica, tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas e de razão SiO₂/Al₂O₃ = 10 da mistura reacional, é chamada de **M-silicato-7h-10**.

4.5 Caracterização

4.5.1 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas através do método do pó, empregando-se um difratômetro de raios X *Shimadzu* XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 5 $^\circ$ a 50 $^\circ$ pertencente ao LABNOV (laboratório de novos materiais) da UFCG. A caracterização microestrutural foi realizada para identificação das fases cristalográficas, os ângulos de difração foram variados entre 0 $^\circ$ e 50 $^\circ$ de 2 θ . Informações sobre as fases foram obtidas a partir de dados contidos nas fichas JCPDS (Joint Commitmee on Powder Diffraction Standards).

A determinação da cristalinidade relativa das amostras a partir dos dados de DRX se dá de forma relativa por comparação das somas das intensidades dos picos de uma amostra padrão tida como 100% cristalina com a soma das intensidades dos picos das amostras sintetizadas.

Os cálculos são feitos de acordo com a Equação 2 a partir dos valores das áreas (integrais) de seis picos correspondentes aos índices de Miller (331), (511), (440), (533), (642) e (555) de acordo com o método ASTM D 3906-8.

$$\%C = \frac{[\sum A_A]}{[\sum A_P]} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

I_A = Área dos picos da amostra

I_P = Área dos picos do padrão

A partir do DRX é possível também determinar os parâmetros de cela unitária (a_0) utilizando as deflexões (220, 311, 331, 511, 440, 442, 533, 642 e 822) e utilizando a Equação 3.

$$a_0 = [(d_{hkl})^2(h^2+k^2+l^2)]^{1/2} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde d_{hkl} é a distancia entre os planos de reflexão em angstroms (Å) definida pela Lei de Bragg (Equação 4) com sendo:

$$d_{hkl} = (\lambda/2\text{sen}\theta) \quad \text{Eq. 4}$$

onde: λ = comprimento de onda da radiação dos raios x, o qual para a radiação $\text{CuK}\alpha$, é igual a 1,5406 (GIANNETTO, 1990).

A razão Si/Al da rede pode ser calculada de acordo com a Equação 5:

$$N_{Al} = 107,1(a_0 - 24,238) \quad \text{Eq. 5}$$

Onde N_{Al} é o número de átomos de Al por cela unitária e a_0 é o tamanho de cela unitária em Å. O número de átomos de Si também pode ser calculado, pois a soma dos átomos de Al e Si na zeólita Y totaliza 192, como mostra a Equação 6:

$$N_{Si} = 192 - N_{Al} \quad \text{Eq. 6}$$

4.5.2 Adsorção Física de Nitrogênio

A determinação das áreas superficiais específicas das amostras foi realizada pelo método BET com adsorção de nitrogênio utilizando um porosímetro Micromeritics (ASAP 2020), pertencente ao LABNOV (laboratório de novos materiais) da UFCG.

O método de BET consiste em adicionar N_2 a um tubo padrão e a outro tubo de mesmo volume, contendo a amostra, até ambos atingirem a mesma pressão relativa, durante um intervalo de 10s. Sabe-se que no tubo padrão não ocorre adsorção, enquanto que a amostra adsorve o N_2 (SANTOS, 2010).

Através do método BET, pode-se determinar a área superficial específica de um sólido. Cada espécie é adsorvida em uma monocamada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas. Além da área superficial específica pode-se obter através do método BET a distribuição do tamanho dos poros de um determinado sólido. Este parâmetro é calculado pelo modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET, JOYNER e HALENDA, 1951).

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de observar a morfologia, homogeneidade e o tamanho das partículas das amostras. As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU, SS-550 Seperscan, sendo realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande.

O procedimento de preparação dos materiais para a análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no

porta-amostra. Em seguida foi depositada uma fina camada de ouro, com o objetivo de dar uma excelente qualidade e resolução de imagem das amostras.

4.5.4 Espectometria de Raios X por Energia Dispersiva

A Espectometria de raios X foi utilizada para determinar quantitativa ou semi-quantitativamente os elementos presentes nas amostras, através da aplicação de raios X na superfície das amostras e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu pertencente ao Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados nas seções seguintes os resultados e a discussão a respeito dos materiais obtidos a partir da variação dos parâmetros de síntese: metodologia de síntese (metodologia A e metodologia B), temperatura de agitação (25°C, 50°C e 70°C), tempo de síntese (7, 24, 48 e 72 horas) e fonte de sílica (aerosil 200, aerosil 380 e silicato de sódio).

5.1 Avaliação dos parâmetros de síntese na obtenção da zeólita Y - amostras com sílica aerosil 200 como fonte de sílica sintetizadas utilizando a metodologia A

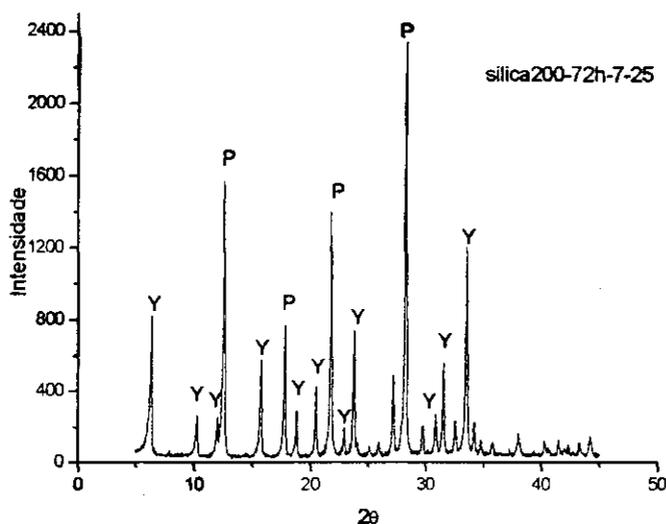
Difração de raios X

Na Figura 18 é apresentado o difratograma de raios X, na varredura de 2θ de 5 a 50°, da amostra silica200-72h-7-25°, a partir da mistura reacional de composição química: $6\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 7\text{SiO}_2 : 165\text{H}_2\text{O}$, onde foi utilizado Sílica Aerosil 200 como fonte de sílica.

Os parâmetros de síntese utilizados inicialmente foram: temperatura de agitação de 25°C (ambiente), tempo de tratamento hidrotérmico de 72 horas e temperatura de tratamento hidrotérmico de 100°C.

A partir do difratograma verificou-se que material obtido possui picos característicos da zeólita Y, porém foi observada também a formação de picos característicos da fase zeolítica GIS (zeólita NaP), demonstrando que houve o crescimento competitivo das duas estruturas zeolíticas, tal fato também foi observado por Htay e Mya, 2008. Segundo esses autores o aparecimento de uma fase competitiva pode ser atribuído aos parâmetros: temperatura e tempo de agitação, ou ao tempo de tratamento hidrotérmico, pois deve ser estabelecida uma relação ótima de síntese entre essas variáveis de forma a inibir a formação da fase indesejada. Assim foram realizadas sínteses com diferentes temperaturas de agitação e diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, visando obter apenas a fase desejada (zeólita Y).

Figura 18 - Difratoograma de raios X da amostra sílica-200-72h-7-25°



Baseado em Htay e Mya, 2008, foram usadas temperaturas de agitação de 50°C e 70°C. A Figura 19 apresenta a influência da temperatura de agitação através dos difratoograma de raios X das amostras manteve-se constante o tempo de tratamento hidrotérmico - 72 horas e a temperatura de tratamento hidrotérmico 100°C.

A partir dos difratoogramas foi observado o aumento da temperatura de agitação de 25°C para 50°C (amostra – sílica-200-72h-7-50°) resultou na diminuição na intensidade dos picos referentes à fase zeolítica P, sugerindo que essa temperatura não favorece a organização da fase P. Finalmente quando se aumentou a temperatura de agitação para 70°C (amostra - sílica200-72h-7-70°), a formação da zeólita P foi dominante; a essa temperatura apenas a nucleação da zeólita P é favorecida. Então se verificou que a temperatura ótima de agitação é de 50°C. A Tabela 10 mostra os valores das variáveis usadas na síntese e o produto formado avaliado a partir do DRX.

Contudo, como a fase zeolítica P mesmo em pequena quantidade ainda está presente, nessas condições de síntese, foram realizados outros ensaios, fixando-se a temperatura de agitação em 50 °C e variando-se o tempo de tratamento hidrotérmico, visando à eliminação da fase P da amostra. Htay e Mya, 2008, também estudaram a influência do tempo de tratamento hidrotérmico na inibição da formação da zeólita P durante a síntese da zeólita Y e verificou que em 1 dia de tratamento hidrotérmico a 100°C a zeólita P não era formada. Então se optou por fazer uso de tempos de tratamento hidrotérmico de 24, 48 e 72 horas.

Figura 19 - Efeito da temperatura de agitação para tempo de tratamento hidrotérmico de 72 horas

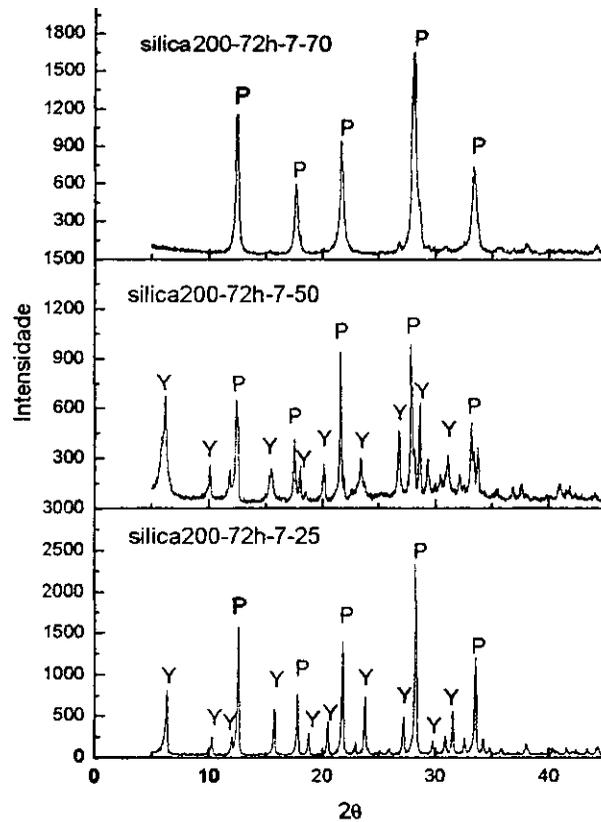
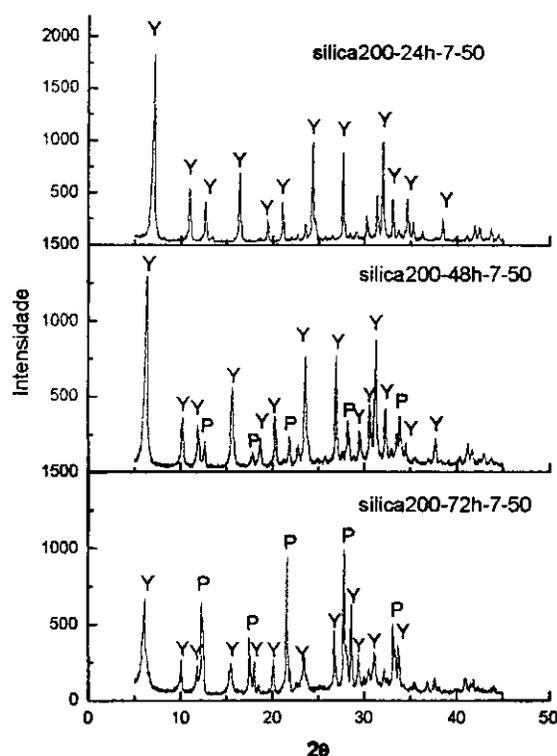


Tabela 10 - Efeito da temperatura de agitação na formação da zeólita Y

Temperatura de agitação (°C)	Tratamento hidrotérmico (horas)	Produto formado (Fases zeolíticas)
25	72	P + Y (picos intensos de P)
50	72	P + Y (picos menos intensos de P)
70	72	P

A Figura 20 apresenta a influencia do tempo de tratamento hidrotérmico na formação da zeólita Y através dos difratograma de raios X das amostras.

Figura 20. DRX - Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico com temperatura de agitação de 50°C.



Pode ser observado na Figura 20 que quando o tempo de tratamento foi alterado de 72 horas para 48 horas (amostra - silica200-48h-7-50) houve diminuição da intensidade de todos os picos relativos à fase P e aumento na intensidade dos picos da zeólita Y onde, por exemplo, os índices de Miller (1 1 1), (2 2 0) e (3 1 1) referentes aos primeiros três picos da fase Y tinham intensidades de 680, 268 e 246 no tratamento de 72 horas e passaram a apresentar intensidades de 1299, 368 e 305 respectivamente no tratamento de 48 horas.

Já quando o tempo de tratamento hidrotérmico passou a ser de 24 horas (amostra - silica200-24h-7-50) não foi observada a presença da fase indesejada (zeólita P), a presença fase zeolítica Y foi predominante. Portanto, utilizando-se um tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas com temperatura de agitação de 50°C é possível eliminar-se a presença da fase indesejada (zeólita P) na amostra. Tais condições foram denominadas de condições ótimas de síntese da zeólita Y para essa metodologia. A Tabela 11 exhibe os valores das variáveis usadas na síntese e o produto formado avaliado a partir da análise dos difratogramas.

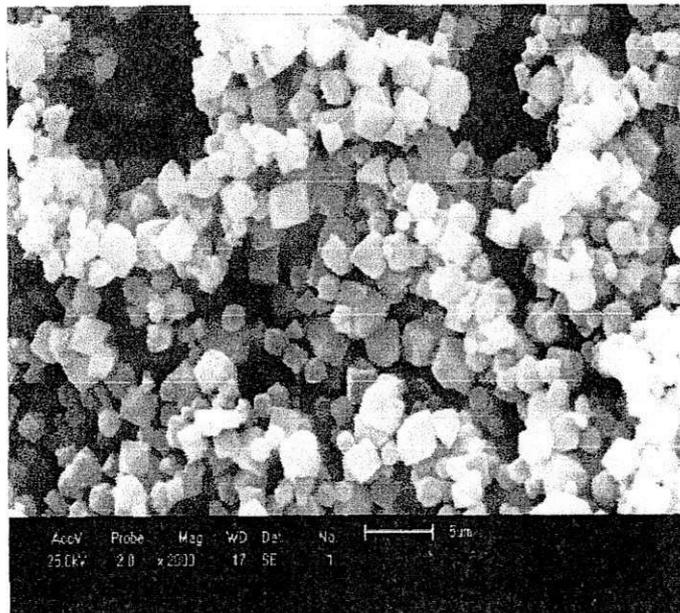
Tabela 11 - Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na formação da zeólita Y

Tempo de tratamento hidrotérmico (horas)	Temperatura de Agitação (°C)	Produto Formado (fases zeolíticas)
24	50	Y
48	50	P + Y (picos de P baixa intensidade)
72	50	P+ Y

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 21 apresenta a micrografia da amostra sílica-200-24h-7-50. Por análise das micrografias observa-se que a amostra possui partículas com tamanhos que variam de 1,5 a 2,5 μm de diâmetro. Os contornos das partículas são regulares e a distribuição de tamanho é típica de síntese hidrotérmica. Contudo, observa-se que as partículas que apresentam uma morfologia octaédrica típica da zeólita Y de acordo com VALTCHEV et al. (2007).

Figura 21. MEV da amostra sílica-200-24h-7-50



Na Tabela 12 são apresentados os constituintes da amostra sílica-200-24h-7-50 sintetizada nas condições ótimas, em termos de porcentagem de cada espécie que compõe o material.

Tabela 12 – Composição química da Amostra sílica-200-24h-7-50

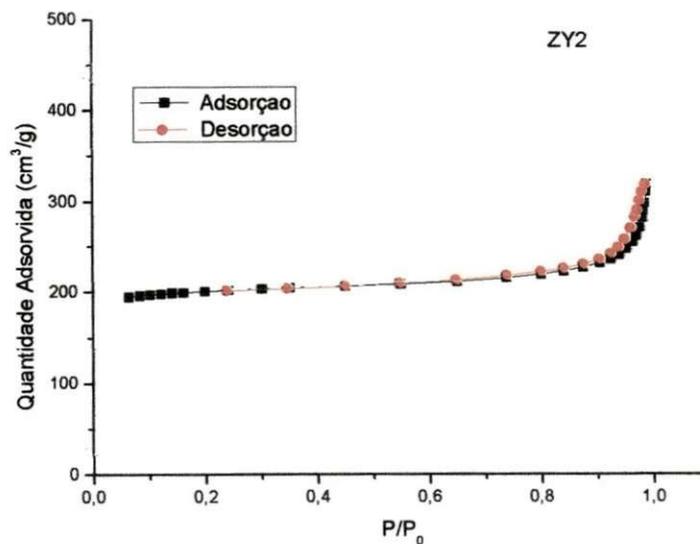
Amostra	Componentes (%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Si/Al	Impurezas
Sílica-200-24h-7-50	68,55	31,39	1,85	0,061

A amostra sílica-200-24h-7-50 apresentou alta concentração de sílica, e uma concentração média de alumina o que de acordo com cálculos estequiométricos conduz a uma razão Si/Al total de 1,85. De acordo com a literatura, GIANNETTO (1989), esses dados são característicos da zeólita do tipo Y.

Adsorção Física de Nitrogênio

A Figura 22 apresenta as isotermas de adsorção de nitrogênio da amostra sílica-200-24h-7-50.

Figura 22 - Isotermas de adsorção de nitrogênio da amostra sílica-200-24h-7-50



Observa-se que ocorre um brusco aumento de volume, em torno de 200 cm³/g. Esse comportamento é típico de materiais microporosos. As curvas indicam isotermas do tipo I (GREGG E SING, 1982). A curva apresenta uma longa seção, quase horizontal, e em seguida aumenta verticalmente à medida que se aproxima da saturação e a condensação começa a ocorrer.

O que se revela é que a adsorção ocorre pelo preenchimento dos microporos e os microporos progressivamente maiores são preenchidos em ordem crescente de tamanho embora sob uma força motriz de muito baixa pressão relativa. Uma vez que os microporos tenham sido preenchidos, pouca adsorção ocorre depois, porque não há praticamente nenhum lugar restante em que a adsorção possa ocorrer. Materiais com esse comportamento são tipicamente zeólitas (WEBB e ORR, 1997).

Na Tabela 13 constam os valores de área superficial específica, Área externa, volume e tamanho de microporo da amostra sílica200-24h-7-50 .

Tabela 13 - Área superficial e tamanhos de poros da amostra sílica-200-24h-7-50

Amostra	Área superficial- BET (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Volume de microporo (cm ³ /g)
silica200-24h-7-50	672	86,35	0,27

Os elevados valores de área superficial específica e volume de microporo na zeólita Y favorecem a migração de espécies através dos canais da zeólita (CARRIAZO, BARRERA E ALMANZA, 2007). O Material zeolítico obtido apresenta elevados valores de área superficial específica. Esses valores são característicos da zeólita Y e estão em concordância com a literatura (RAHMAN, AWANG e YUSOF, 2012; YATES, 1967).

5.2 Avaliação dos parâmetros de síntese na obtenção da zeólita Y - amostras com silicato de sódio como fonte de sílica sintetizadas utilizando a metodologia

B

5.2.1 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 7 horas

Difração de Raios X

Na Figura 23 são apresentados os difratogramas de raios X, na varredura de 2θ de 5 a 50° , das amostras sintetizadas com silicato de sódio como fonte de sílica com tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas e com diferentes composições da mistura reacional. Variou-se a composição modificando-se a quantidade sílica. Variou-se a quantidade SiO_2 entre 6 e 14 mols, em intervalos de 2 mols.

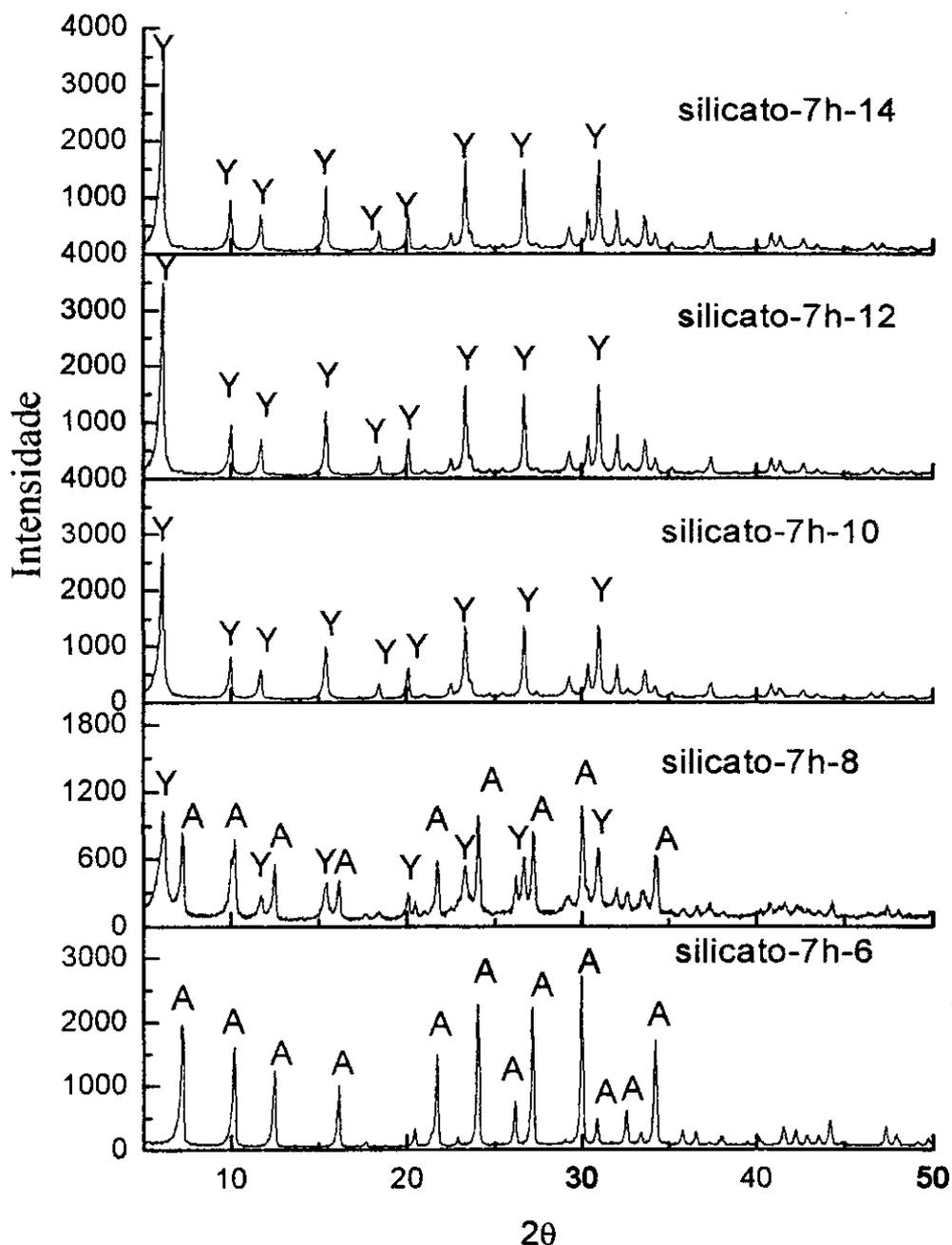
O difratograma da amostra silicato-7h-6 evidencia a formação de um produto zeolítico diferente da zeólita desejada (zeólita Y). De acordo com dados da literatura (THOMPSON E FRANKLIN, 2001), trata-se da fase zeolítica NaA (zeólita LTA) que é formada geralmente em meios reacionais com baixas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nos difratogramas a presença desta fase foi identificada pela letra A assinalada sobre os picos correspondentes.

Hildebrando et al., (2012) também obteve a zólita NaA a baixas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ quando sintetizou a zeólita Y (FAU) a partir de um rejeito de caulim. É importante um controle rigoroso dos parâmetros de reação para obter a fase zeolítica desejada.

No difratograma da amostra silicato-7h-8 verifica-se que picos da impureza NaA, foram formados em competição com a fase zeolítica Y, onde cerca de 48,7% da amostra corresponde a fase zeolítica NaA e os 51,30% correspondem a fase Y. O aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6 para 8 em relação a amostra silicato-7h-6, favoreceu a formação de Y, porém esse aumento não foi suficiente para que a fase zeolítica Y fosse predominante.

Já os picos formados nos difratogramas das amostras silicato-7h-10, silicato-7h-12, e silicato-7h-14, correspondem aos valores de 2θ de $6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $17,6^\circ$; 20° ; $21,7^\circ$; 26° ; $27,9^\circ$; 31° e 34° , que de acordo com o padrão obtido no IZA (International Zeolite Association) (HRILIJAC et al., 1993) e com a ficha JCPDS 43-0168, são picos típicos da zeólita Y sódica (NaY). Não foi observada a formação de picos adicionais referentes a fases indesejadas para essas amostras, as mesmas possuem picos intensos e bem definidos indicando uma boa cristalinidade do produto zeolítico formado.

Figura 23. Difratoogramas de raios X das amostras com silicato de sódio como fonte de sílica – tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas.



Verifica-se que ocorre um aumento na intensidade dos picos quando a relação SiO₂/Al₂O₃ aumenta de 10 para 12. De acordo com a literatura variações na quantidade de Si provocam variações no tamanho de cristal. A zeólita do tipo beta foi sintetizada por Cambor, Corma e Valencia, (1998), os resultados mostraram que o tamanho do cristal aumentou sensivelmente com o aumento do teor de Si. Uma

razão Si/Al = 8 produziu cristais entre 5 – 15 nm, enquanto razões Si/Al = 400 produziram cristais de 220 nm.

Contudo, no intervalo de 12 para 14 da variação SiO₂/Al₂O₃, não são observadas modificações consideráveis na intensidade dos picos. Nesse intervalo provavelmente as espécies alcançaram o máximo da taxa de razão no processo de cristalização e um aumento da quantidade de silício já não altera a estrutura nem o tamanho de cristal para esse tempo de síntese. As espécies adicionais segundo a literatura (GIANETTO, 1990), dentro de certo limite podem ficar localizadas fora da rede cristalina, tal fato está de acordo a variação da razão Si/Al intercristalina nos produtos finais observada por vários autores nas sínteses de zeólitas, mesmo quando as amostras possuem a mesma composição. Durante a síntese de zeólitas os poros dos núcleos são presumivelmente ocupados por solventes e/ou íons ou outras moléculas, em grande parte, da mesma maneira como são os poros do cristal final. Essas moléculas podem contribuir para estabilização dos núcleos e ou para a estabilização do volume do cristal final (POPE, 1998).

Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 24, 25 e 26 apresentam as micrografias das amostras: silicato-7h-10, silicato-7h-12 e silicato-7h-14 respectivamente. Por análise das micrografias observa-se que todas as amostras possuem partículas aglomeradas com uma distribuição de tamanho em partículas menores e maiores, essa distribuição em partículas de tamanhos diferentes e formação de aglomerados é típico de síntese hidrotérmica. De acordo com Bonaccorsi e Provérbio (2008), esta ampla distribuição se deve ao aumento lento da temperatura, que fez com que os cristais cresçam na mesma amostra a partir de núcleos formados em momentos diferentes. Os cristais menores começaram a sua formação, no final do período de envelhecimento ou após esse período, entre temperaturas de 0 a 50 °C (início do tratamento hidrotérmico) de modo que são menos desenvolvidos. Os cristais maiores estão relacionados com os núcleos formados já durante o envelhecimento, e que continuaram a crescer até o final do processo de aquecimento.

Figura 24. MEV da amostra silicato-7h-10

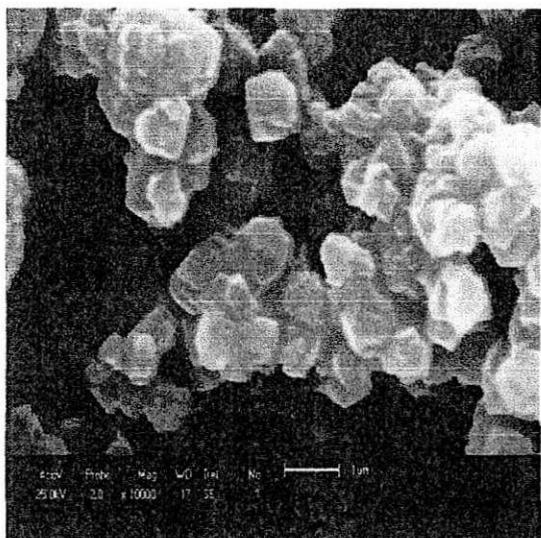


Figura 25. MEV da amostra silicato-7h-12

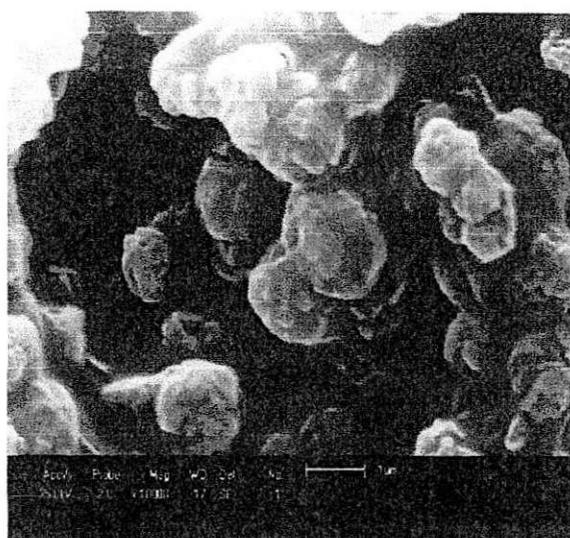
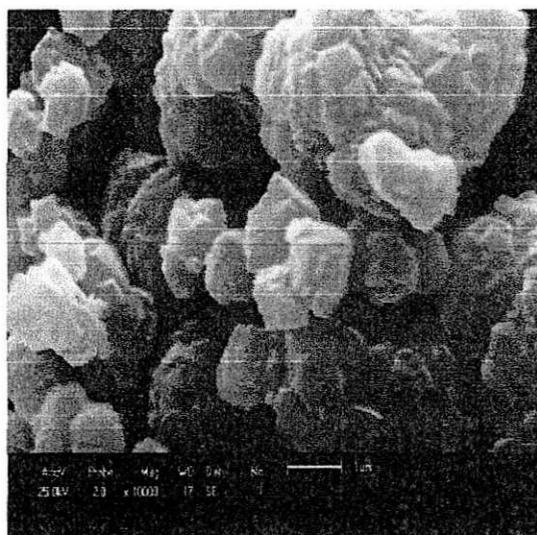


Figura 26. MEV da amostra silicato-7h-14



Em todas as amostras a morfologia da zeólita do tipo faujasita é identificada por formas octaédricas (bipiramidal) em concordância com Valtchev, Rigolet e Bzhilov, (2007). Nota-se nas micrografias que os cristais apresentam contornos bem definidos, indicando assim boa cristalinidade para a fase sintetizada. Cristais com outras formas (cúbicos, esféricos, etc.) não foram encontrados, demonstrando assim, a predominância da fase zeolítica do tipo FAU nas amostras analisadas.

Contudo, percebe-se que existem particularidades na morfologia de cada amostra e é possível acompanhar o processo das reações de síntese por meio das

mudanças morfológicas visualizadas nos produtos obtidos. Para a amostra silicato-7h-10 as partículas menores possuem 0,8 μm de diâmetro e as maiores apresentam cerca de 1,6 μm de diâmetro. Para a amostra silicato-7h-12 as partículas menores possuem cerca de 1,0 μm de diâmetro as maiores medem cerca de 1,6 μm de diâmetro. Na amostra silicato-7h-14 a distribuição de tamanho de partícula foi mais homogênea, pois as partículas apresentaram entre 1,2 e 1,3 μm de diâmetro. O aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proporcionou a formação de partículas com geometria de contornos cada vez mais bem mais definidos à medida que a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta, na ordem: silicato-7h-10 < silicato-7h-12 < silicato-7h-14. Verifica-se também que a distribuição de tamanho de partículas torna-se mais regular na mesma ordem.

5.2.1.1 Influência da Composição

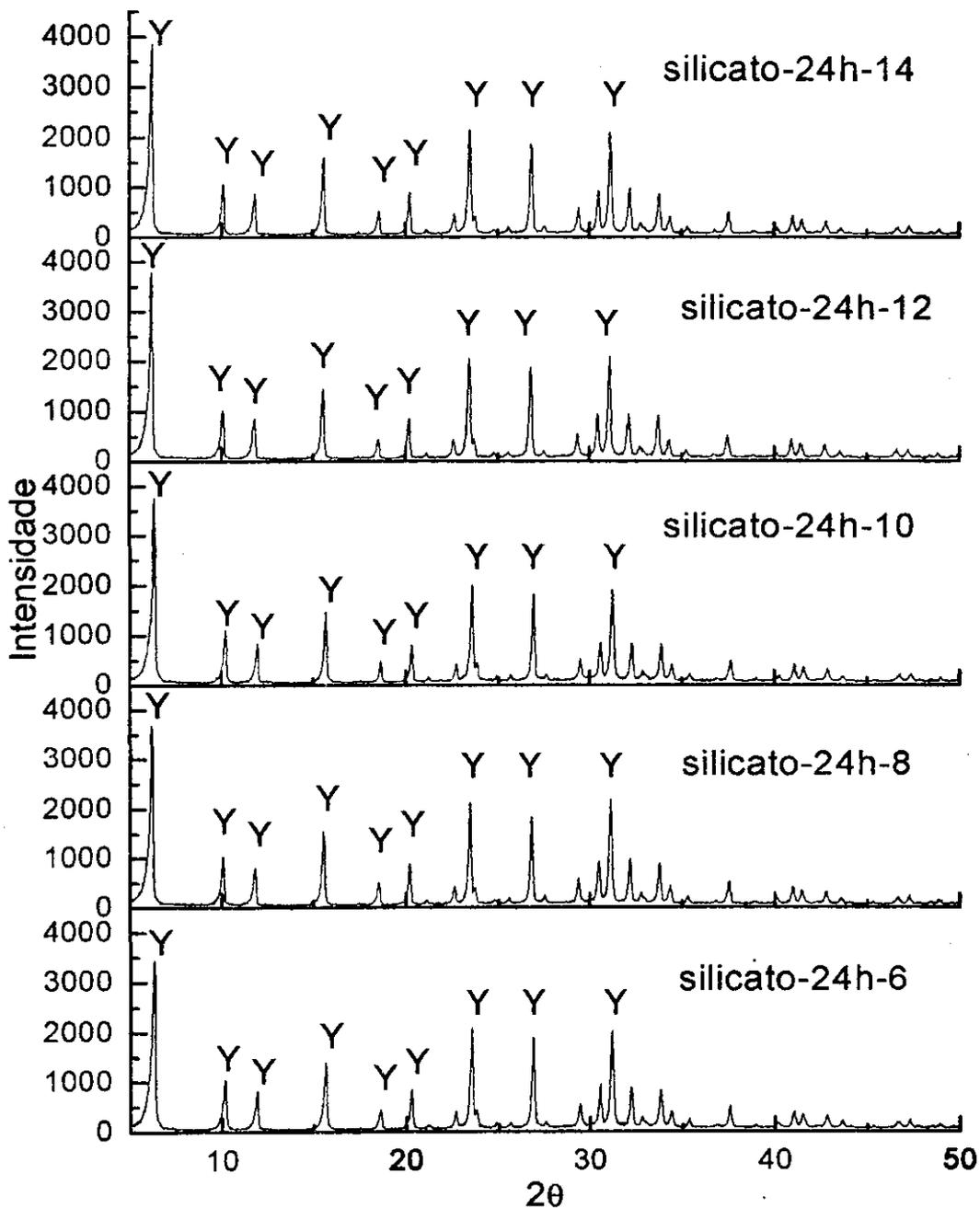
Ao se avaliar a influencia da composição dos reagentes na cristalinidade e na estrutura dos produtos formados, dentro do intervalo de variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6 a 14, verifica-se que existe um intervalo (10 a 14) da variação dessa relação onde a zeólita Y pode ser formada, pois abaixo dessa faixa (6 a 8) outros materiais são identificados. Constata-se também que existe um intervalo (12 a 14) da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ótimo onde a zeólita Y possui boa cristalinidade e a intensidade dos picos não sofre grandes variações.

5.2.2 *Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 24 horas*

Difração de Raios X

Na Figura 27 são apresentados os difratogramas de raios X, na varredura de 2θ de 5 a 50°, das amostras sintetizadas com silicato de sódio como fonte de sílica com tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas e com diferentes composições da mistura reacional. Variou-se a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 6 e 14 mols, em intervalos de 2mols.

Figura 27. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com silicato de sódio como fonte de sílica - tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas.



A análise dos difratogramas em comparação com a ficha JCPDS 43-0168 mostra que todas as amostras dessa sequenciam de experimentos apresentaram picos característicos da zeólita Y sem a presença de impurezas. A mostra silicato-24h-6 foi a que apresentou menores intensidades relativas dos picos de difração, e a amostra silicato-24h-14 foi a que apresentou as maiores intensidades relativas dos picos. A intensidade dos picos de difração permaneceu praticamente constante

quando a composição variou entre os valores 8 e 12, o que pode ser explicado pelo limite da taxa de reação como no caso da sequencia experimentos com 7 horas de tratamento hidrotérmico. Contudo, nessa sequencia de experimentos um novo aumento nas intensidades ocorreu quando a composição variou entre 12 e 14, tal fato é consequência do maior tempo de tratamento hidrotérmico utilizado nessa sequencia que permitiu o aumento do tamanho de cristal para uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ acima de 12.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias abaixo são referentes às amostras: silicato-24h-6 (Figura 28), silicato-24h-10 (Figura 29) e silicato-24h-14 (Figura 30), que representam os produtos zeolíticos obtidos para o tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas com silicato de sódio como fonte de sílica.

Figura 28. MEV da amostra Silicato-24h-6

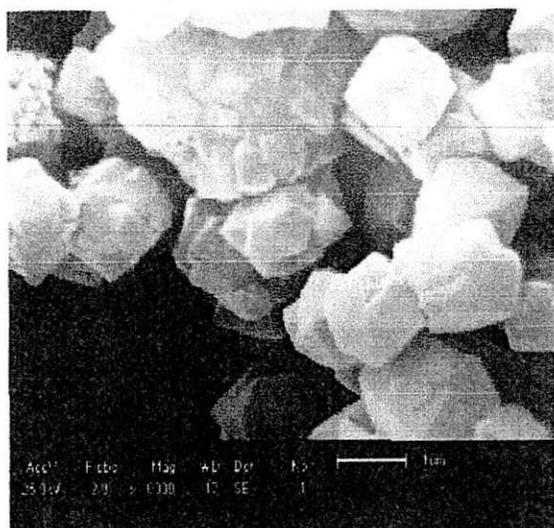


Figura 29. MEV da amostra Silicato-24h-10

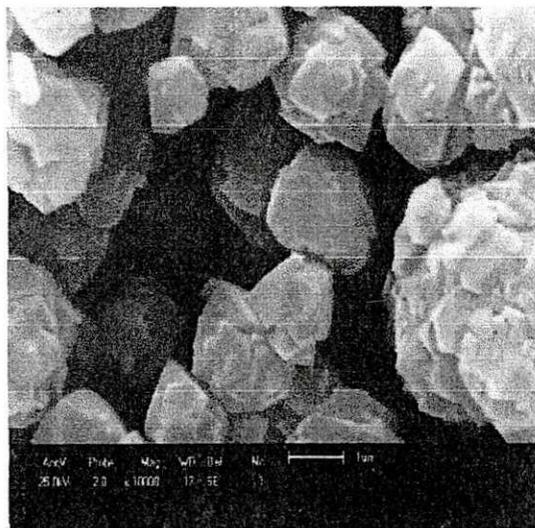


Figura 30. MEV da amostra Silicato-24h-14



Os produtos zeolíticos obtidos possuem geometria característica da zeólita Y, que estão em concordância com os resultados obtidos por Valtchev, Rigolet e Bzhilov, (2007) e Wang et al. (2012). Nas micrografias não se observa a presença de cristais referentes a outras fases zeolíticas. As imagens analisadas mostram algumas partículas grandes medindo cerca de 2,3 μm com contornos esféricos e aparente rugosidade, sugerindo a formação de agregados de partículas menores que medem entre 1,0 a 1,5 μm . As micrografias não mostram diferenças de forma entre as amostras com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, pois para as três amostras há a presença de agregados (partículas maiores) e partículas menores de geometria octaédrica bem definida, o que corrobora com os resultados de difração de raios X que evidenciou a formação de uma única fase zeolítica com ótima cristalinidade para essas amostras (silicato-24h-6, silicato-24h-10 e silicato-24h-14).

Em comparação com as amostras submetidas 7 horas de tratamento hidrotérmico, o aumento desse tempo proporcionou aumento da regularidade de forma e tamanho de cristal, com a formação de cristais de geometria octaédrica (bipiramidal) bem melhor definida.

5.2.2.1 Influência da composição

O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico de 7 para 24 horas diminuiu a influencia da composição sobre a formação da zeólita Y. Mesmo a baixas razões

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não houve a formação de fases indesejadas e o aumento da dessa razão não provou grandes variações na intensidade dos picos de difração.

5.2.3 Influencia do Tempo de Tratamento Hidrotérmico

O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico de 7 para 24 horas na síntese da zeólita Y, proporcionou a obtenção de produtos finais livres de impurezas e com maiores intensidades relativas dos picos de difração dentro da faixa de variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada. Segundo, Hildebrando, 2012 em geral a cristalinidade aumenta com o tempo, no entanto, deve-se notar que as zeólitas são fases termodinamicamente metaestáveis e dessa forma à lei de Ostwald das reações sucessivas é seguida nas misturas reacionais zeolíticas, onde uma fase menos estável aparece primeiro sendo substituída em seguida por outra mais estável. Nesse trabalho o prolongamento do tempo de tratamento hidrotérmico dissolveu a zeólita A (LTA) para formar a zeólita Y (FAU). Dessa forma a formação de zeólitas não deve ser racionalizada apenas do ponto de vista termodinâmico, mas a cinética também deve ser considerada.

A partir da análise de MEV verificou-se que em um tempo de tratamento hidrotérmico menor (7 horas) a composição exerce grande influencia sobre a síntese, formando a baixas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ produtos zeolíticos com cristais menos desenvolvidos e de contornos menos definidos. O aumento do tempo de tratamento para 24 horas favoreceu a produção de cristais maior regularidade de tamanho e forma bem definida, mostrando que o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico diminuiu a influencia da composição na síntese.

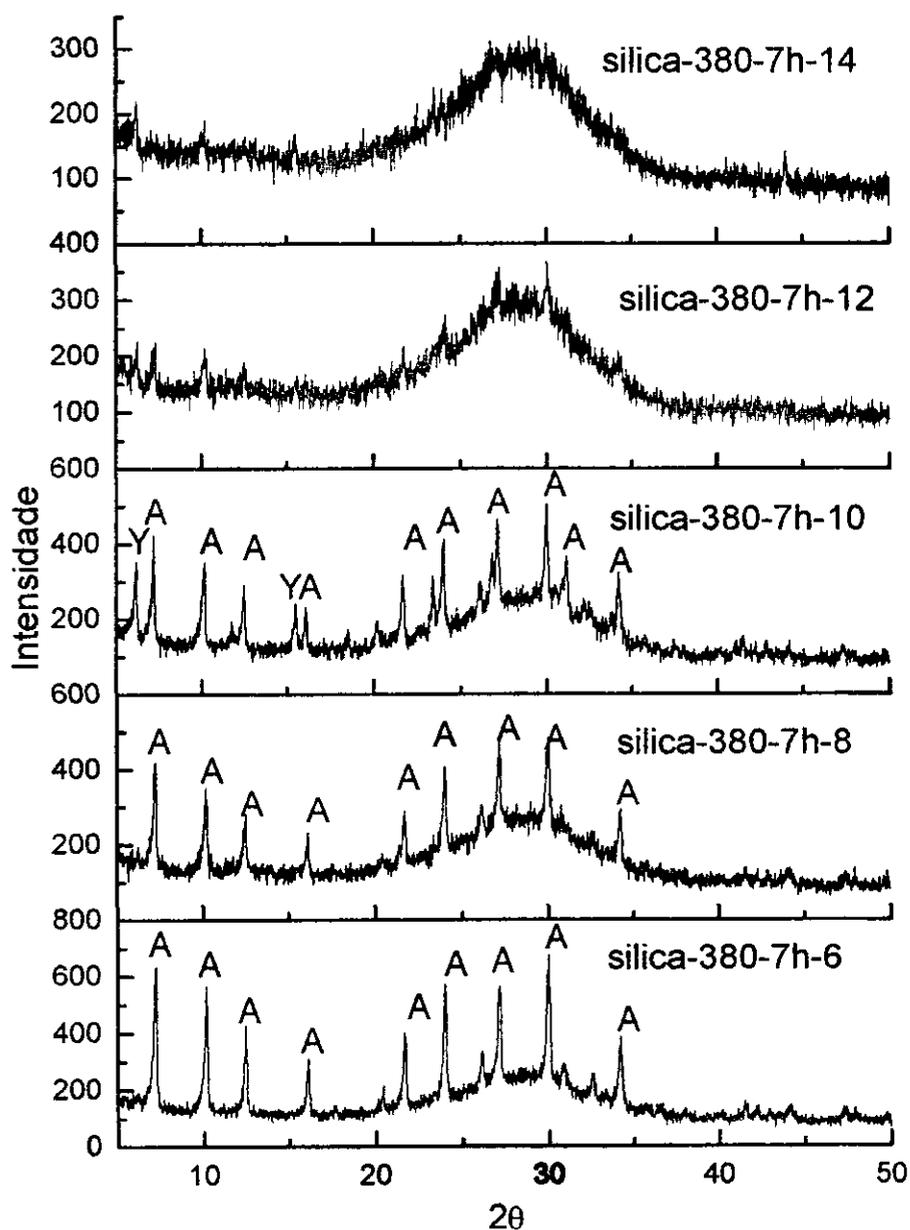
5.3 Avaliação dos parâmetros de síntese na obtenção da zeólita Y - amostras com sílica aerosil 380 como fonte de sílica sintetizadas utilizando a metodologia B

5.3.1 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 7 horas

Difração de Raios X

Na Figura 31 são apresentados os difratogramas de raios X, na varredura de 2θ de 0 a 50° , das amostras sintetizadas com sílica aerosil 380 como fonte de sílica com tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas.

Figura 31. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com sílica aerosil 380 como fonte de sílica - tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas.

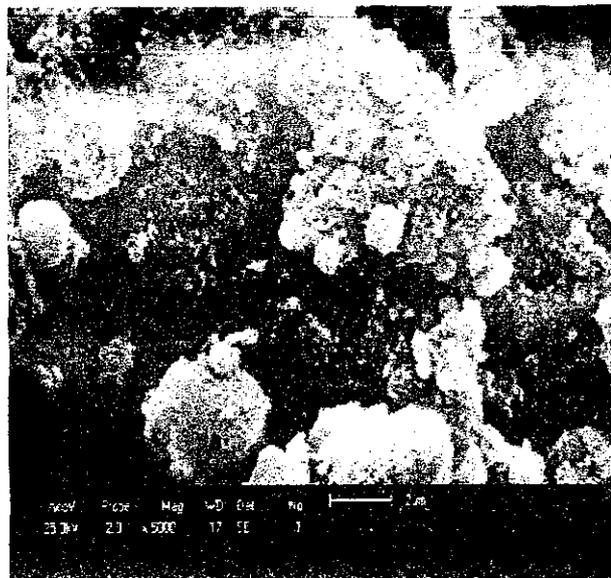


Observa-se a partir do difratograma da amostra sílica-380-7h-6 a formação de picos característicos da estrutura zeolítica A. No difratograma da amostra sílica-380-7h-8 predomina ainda a fase zeolítica A, mas a intensidade dos picos diminui consideravelmente com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para a amostra sílica-380-7h-10 são identificados picos da zeólita A e da zeólita Y em concorrência, e nos difratogramas subsequentes sílica-380-7h-12 e sílica 380-7h-14 é verificada apenas a presença material amorfo (não cristalizado). Isso indica que as condições de síntese utilizadas, com sílica aerosil 380 como fonte de sílica, não favoreceram o processo de cristalização da zeólita Y.

Microscopia eletrônica de Varredura

Na Figura 32 é apresentada a micrografia da amostra sílica-380-7h-12. O produto formado apresenta características de material amorfo, sem formas ou contorno definidos. Tal resultado está de acordo com o DRX da mesma amostra que foi identificada como material amorfo.

Figura 32. MEV da amostra sílica-380-7h-12



5.3.1.1 Influência da composição

Para baixas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi formada a zeólita A e a medida que essa razão aumentou formou-se a zeólita Y, porém com cristalinidade extremamente baixa. Provavelmente a alta concentração de sílica não cristalizada limitou a cristalinidade da zeólita Y. Esse resultado indica uma baixa solubilidade da sílica aerosil 380 em relação ao silicato de sódio, pois os experimentos utilizando-se o mesmo tempo de tratamento hidrotérmico e as mesmas composições usando como fonte de sílica o silicato de sódio resultaram em materiais zeolíticos com boa cristalinidade na faixa de 10 a 14 da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

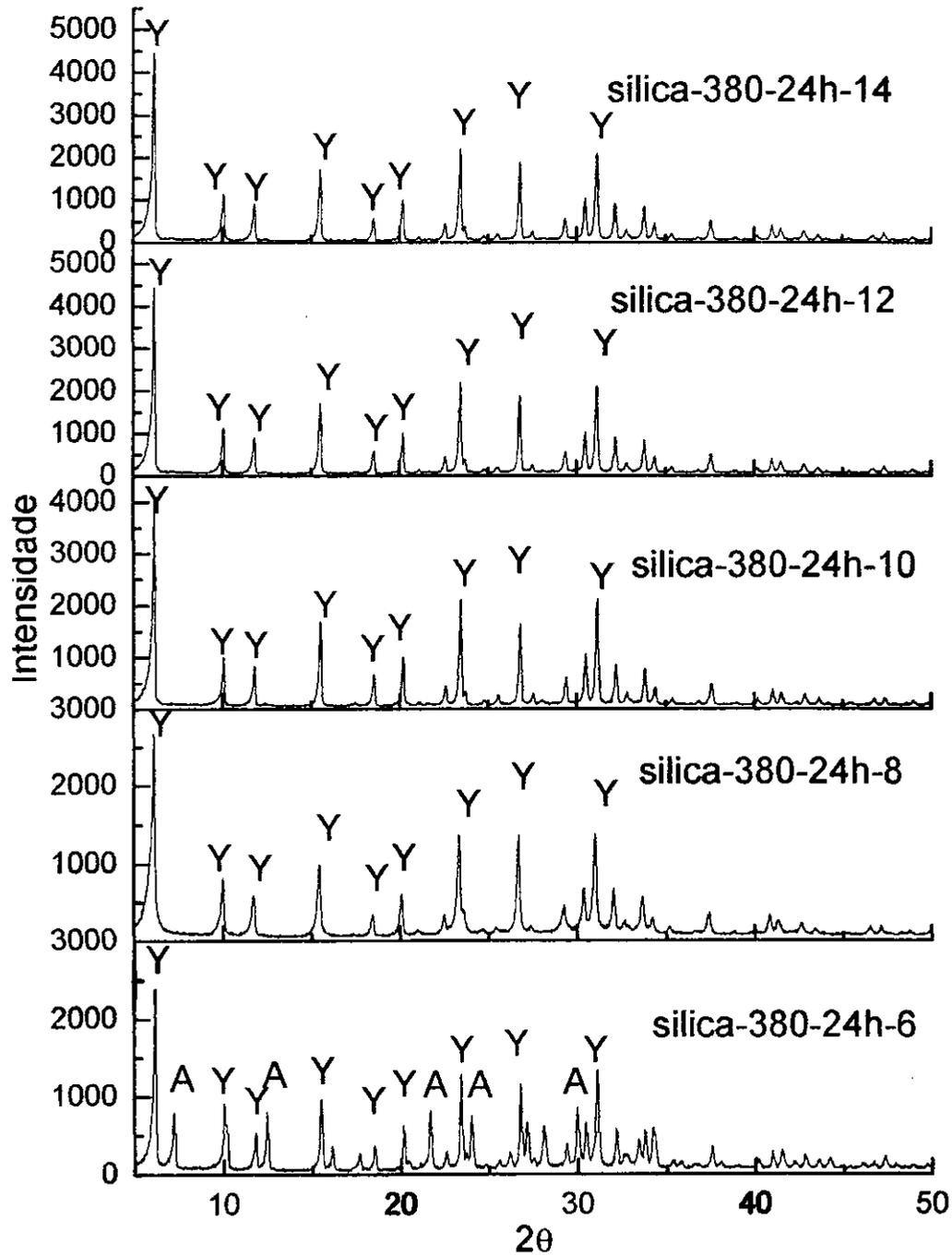
5.3.2 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 24 horas

Na Figura 33 são apresentados os difratogramas de raios X, na varredura de 2θ de 5 a 50° , das amostras sintetizadas com sílica aerosil 380 como fonte de sílica com tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas e com diferentes composições da mistura reacional.

No difratograma da amostra sílica-380-24h-6 verifica-se a formação em competição de picos das zeólitas Y e NaA. A percentagem em relação a fase NaA na amostra é de 37,87% e os outros 62,13% são relativos a fase Y.

Quando se aumenta a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6 para 8, os picos da zeólita A desaparecem predominando apenas a fase Y, amostras: sílica-380-24h-6, sílica-380-24h-8, sílica-380-24h-10, sílica-380-24h-12 sílica-380-24h-14.

Figura 33. Difratoformas de raios X das amostras sintetizadas com sílica aerosil 380 como fonte de sílica - tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas



Microscopia eletrônica de Varredura

As microscopias mostram imagens dos materiais: sílica-380-24h-6 (Figura 34), sílica-380-24h-10 (Figura 35) e sílica-380-24h-14 (Figura 36). Para todas as mostras os produtos zeolíticos formados possuem características de forma da zeólita Y (geometria octaédrica – bipiramidal).

Figura 34. MEV da amostra sílica-380-24h-6 **Figura 35.** MEV da amostra sílica-380-24h-10

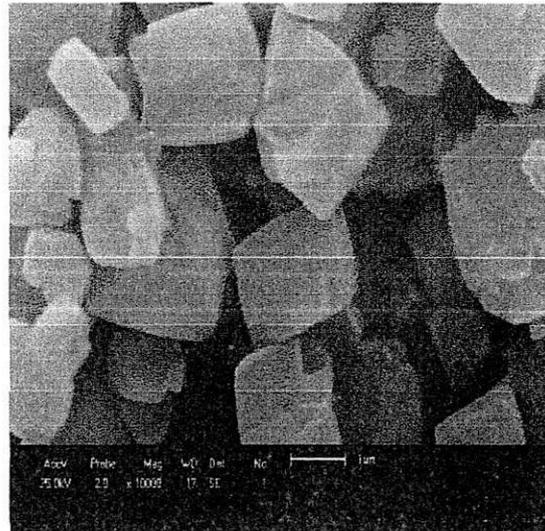
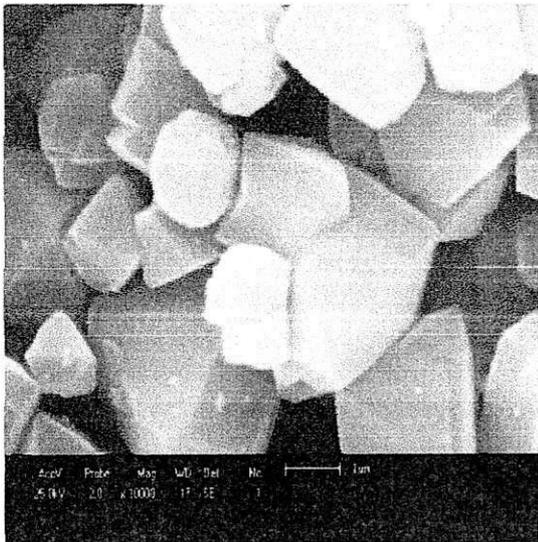
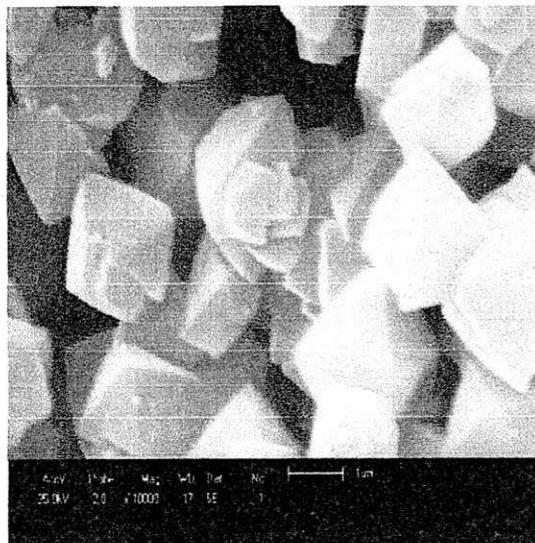


Figura 36. MEV da amostra sílica-380-24h-14



Na amostra sílica-380-24h-6 o tamanhos das partículas varia entre 1,5 a 2,0 μm de diâmetro. Para a amostra sílica-380-24h-10 o tamanho das partículas está entre 1,8 e 2,3. Na amostra sílica-380-24h-14 o tamanho de partícula varia de 2,0 a 2,2 μm de diâmetro indicando uma distribuição mais homogênea de tamanho com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.3.2.1 Influencia da composição

Na Figura 33 com relação aos DRX's das amostras sílica-380-24h-8, sílica-380-24h-10 e sílica-380-24h-12 encontrou-se que houve aumento linear na intensidade dos picos com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, porém com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 12 para 14 da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a os picos de difração já não apresentaram modificações consideráveis nas intensidades, tais fatos também foram observados na primeira sequência de experimentos onde foi utilizado silicato de sódio como fonte de sílica, portanto verificou-se uma tendência nas duas sequencias de experimentos em relação a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da mistura reacional, pois nos dois casos para menores razões houve a formação de fases indesejadas e o aumento dessa razão até o limite quando a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 14$, favoreceu a predominância da zeólita Y.

5.3.3 *Influência do Tempo de Tratamento Hidrotérmico*

O tempo de tratamento hidrotérmico mostrou-se uma variável determinante na síntese da zeólita Y com sílica aerosil 380 como fonte de sílica, pois o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico de 7 para 24 horas favoreceu a dissolução da sílica diminuindo a concentração de espécies amorfas, aumentando a taxa de reação e aumentando assim consequentemente a cristalinidade relativa dos produtos finais. Segundo Basaldella, Bonetto e Tara (1993), no início da síntese, isto é para tempos de reação inferiores à cristalização, ocorre um processo de dissolução. A solução alcalina lixívia sílica e alumina a partir da fase sólida transferindo estas espécies para a fase líquida e a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do material de partida, tende a diminuir. Nesta fase o arranjo de tetraedros de sílica e alumina se dá de forma insipiente, gerando então, como produto de síntese fases não cristalinas, como silicatos amorfos e sílica que

ainda não reagiu. Portanto dois fatores podem melhorar a cristalinidade do produto em casos de baixa solubilidade da fonte de sílica: aumento do teor do agente alcalinizante ou um prolongamento do tempo de cristalização. Neste trabalho a segunda opção foi utilizada, o que resultou na diminuição da fase amorfa e aumento da cristalinidade relativa.

5.4 Cristalinidade Relativa dos Materiais Obtidos

A partir dos dados de DRX utilizando apenas as amostras onde predominou a fase zeolítica Y, foi possível calcular a cristalinidade relativa das amostras através da Equação 2, utilizando como padrão a amostra do tipo sílica-380-24h-12, que apresentou o maior somatório em relação à área dos picos. Os dados de cristalinidade estão apresentados na Tabela 14. Em relação às amostras com silicato de sódio como fonte de sílica e tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas, como esperado a maior diferença na percentagem de cristalinidade se dá quanto a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta de 10 para 12. No intervalo de 12 para 14 a diferença é mínima.

Em relação às amostras com silicato de sódio como fonte de sílica para o tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas, a cristalinidade aumenta com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de silicato-24h-6 para silicato-24h-8, diminui um pouco de silicato-24h-8 para silicato-24h-10, permanece praticamente constante de silicato-24h-10 até silicato-24h-12 e volta a aumentar de silicato-24h-12 para silicato-24h-14. Segundo, Hildebrando (2012), não existe uma correlação quantitativa entre a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial da mistura reacional e a razão Si/Al do produto final. Assim a razão Si/Al do produto zeolítico não pode ser simplesmente ajustada pela variação dessa razão na mistura reacional, outras condições de síntese bem otimizadas devem ser acertadas para se obter o produto desejado. Contudo, Quint et al (2010) reporta que o aumento da razão inicial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode estimular o equilíbrio de dissolução das fontes de sílica e resultar assim em uma alta concentração destas espécies na solução, e segundo Lechert, Staelin e Kuntz (1996) o excesso de silício geralmente não é incorporado dentro da estrutura zeolítica, precipitando assim na forma de silicatos amorfos, o que em alguns casos pode causar a diluição de cristalitos provocando até mesmo uma diminuição da cristalinidade relativa.

Tabela 14 – Cristalinidade relativa

Amostra	Cristalinidade (%)
Padrão	100
silicato-7h-14	97
silicato-7h-12	98
silicato-7h-10	85
silicato-24h-14	98
silicato-24h-12	97
silicato-24h-10	96
silicato-24h-8	96
silicato-24h-6	87
sílica-380-24h-14	99
sílica-380-24h-10	98
sílica-380-24h-8	60
sílica-200-24h-7-50°	50

O que se constata, portanto é que existe realmente uma faixa da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial que resulta em produtos onde a cristalinidade não sofre alterações consideráveis.

Na sequencia de experimentos que utiliza sílica aerosil 380 como fonte de sílica e tempo de tratamento hidrotérmico 24 horas, a cristalinidade aumentou linearmente com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 8 e 14 da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não apresentando grande modificação de 12 (padrão) a 14.

A amostra sílica-200-24h-7-50°, que utiliza sílica aerosil 200 como fonte de sílica e tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas foi a que apresentou a menor cristalinidade relativa, o que pode ser devido à metodologia de síntese utilizada (metodologia A) que não apresenta a etapa de obtenção do gel de semente, pois a utilização da metodologia B conduziu a formação de materiais mais cristalinos.

5.5 Avaliação da influencia da fonte de Sílica na obtenção da zeólita Y

Quando foi utilizada a sílica aerosil 200 como fonte de sílica foi necessário à utilização de uma temperatura de agitação de 50°C para eliminar a fase indesejada nesse caso a zeólita NaP, enquanto que quando se utilizou silicato de sódio e sílica aerosil 380 a agitação ocorreu à temperatura ambiente, mesmo para diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

A utilização de sílica aerosil 380 como fonte de sílica com tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas conduziu a formação predominante de outra fase zeolítica (zeólita A) para baixas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (6 e 8) e a obtenção de material amorfo (não cristalizado) para razões maiores não levando a formação da zeólita Y (ver Figura 31). O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico pra 24 horas conduziu a formação da zeólita Y para a maioria das composições utilizadas (8,10,12 e 14).

A utilização de silicato de sódio como fonte de sílica levou a formação da zeólita Y pura para as 3 três composições (10, 2 e 14) das cinco (6, 8, 10, 12 e 14) utilizadas quando o tempo de tratamento hidrotérmico foi de 7 horas. Quando o tempo de tratamento hidrotérmico foi de 24 horas em todas as composições utilizadas a zeólita Y foi formada sem a presença de impurezas (ver figura 23).

Tanto a sílica aerosil 200 quanto a sílica aerosil 380 apresentaram baixa taxa de reação em relação ao silicato de sódio considerando as condições utilizadas, o que pode ser devido aos seguintes fenômenos: (a) a forte estabilidade estrutural da sílica pura precipitada no líquido, (b) a lenta penetração por difusão do sódio no interior da estrutura zeolítica e (c) a distribuição uniforme de alumínio na superfície de partículas de sílica durante o rearranjo do precursor amorfo de sílica - alumina na estrutura de faujasita. O mecanismo heterogêneo de síntese de zeólitas do tipo Y sugere tais eventos durante a cristalização (KARAMI e ROHANI, 2009).

As considerações feitas sobre a influência da fonte de sílica na síntese da zeólita Y baseadas nos resultados obtidos, levam a conclusão de que para as condições utilizadas neste trabalho o silicato de sódio foi a fonte de sílica que apresentou o melhor aproveitamento, pois resultou na formação da zeólita Y para a maioria das composições nas condições mais amenas de síntese (temperatura de agitação ambiente, tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas). Porém as

amostras que apresentaram os maiores valores de cristalinidade foram aquelas com sílica 380 como fonte de sílica (ver Tabela 14).

Pode-se verificar, portanto que, o mecanismo formação das zeólitas é bastante complexo. Pois cada uma das etapas de síntese envolve um grande número de espécies reativas com solubilidades variáveis que participam de muitas reações de polimerização-despolimerização e nucleação. Contudo é o controle das variáveis de síntese, que determina a pureza do produto formado. A variável tempo de tratamento hidrotérmico, mostrou grande influencia sobre o produto formado para as três fontes de sílica utilizadas, pois observou-se que com 24 horas de tratamento hidrotérmico todas as fontes utilizadas resultaram na formação da zeólita Y.

5.6 Avaliação da Metodologia de síntese na obtenção da zeólita Y

Foram utilizadas diferentes metodologias (A e B), com o objetivo de obter o mesmo produto - zeólita Y. Os métodos diferem principalmente na forma de dissolução das espécies reagentes e nas etapas do processo reacional (ver materiais e métodos). Na metodologia A, o gel de síntese formado a partir das soluções 1 e 2, uma solução contendo a fonte de sílica e a outra contendo a fonte de alumina, é envelhecido por 24 horas e logo em seguida submetido ao período de tratamento hidrotérmico.

Na metodologia B primeiramente é preparado um gel que servirá como semente, o mesmo é envelhecido por 24 horas e após o período de envelhecimento outro gel é preparado e a esse é adicionado o gel de semente, só após a dissolução do gel de semente no novo gel é iniciado o período de tratamento hidrotérmico.

Verificou-se partir dos resultados obtidos que as duas metodologias podem levar a formação da zeólita Y, mesmo utilizando diferentes fontes de reagentes, porém é necessário ajustar as condições de síntese (temperatura de agitação, composição química e tempo de síntese) de forma a eliminar fases zeolíticas indesejadas e a obter produtos com boa cristalinidade.

5.7 Membranas zeolíticas

Para proceder à síntese e caracterização das membranas zeolíticas foram selecionadas as condições de síntese e os produtos zeolíticos onde predominou a fase zeolítica Y. As Figuras abaixo apresentam os difratogramas de raios X, das membranas zeolíticas sintetizadas a través do método secundário – rubbing, onde cristais da zeólita Y, foram friccionados na superfície de um disco de alumina e esse material foi mergulhado em um gel de síntese de mesma composição da zeólita, que foi friccionada.

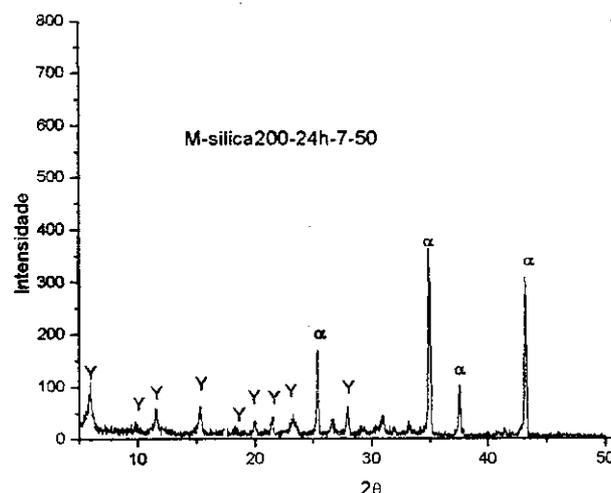
5.7.1 Membrana zeolítica sintetizada a partir do gel de síntese com sílica aerosil 200 como fonte de sílica

Difração de raios X

Na Figura 37 abaixo é apresentado o difratograma de raios X da amostra M-silica-200-24h-7-50°. O produto da síntese apresenta picos característicos da alumina em $2\theta = 26^\circ; 35,5^\circ; 37,8^\circ$ e $43,4^\circ$, de acordo com a ficha JCPDS 10-0173 e também de picos referentes à zeólita Y em $2\theta = 6,2^\circ; 10,3^\circ; 12,5^\circ; 15,8^\circ; 17,6^\circ; 20^\circ; 21,7^\circ; 27,9^\circ; 31^\circ$ e 34° . Não foi observada a presença de outras fases zeolíticas.

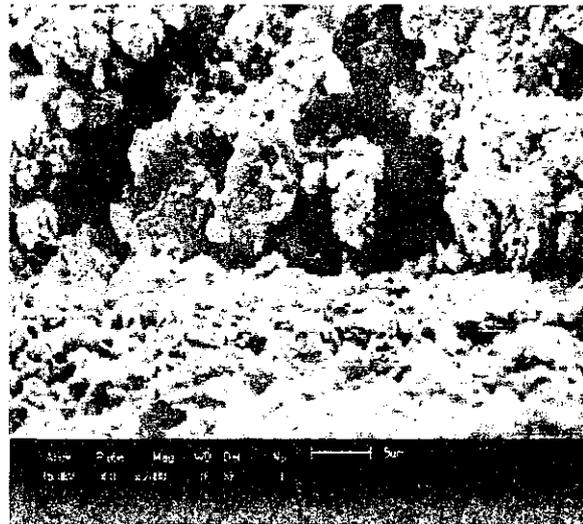
Conclui-se que as condições de síntese utilizadas foram adequadas levando a formação da camada zeolita Y sobre o suporte sem a presença de impurezas.

Figura 37. DRX do material M-silica-200-24h-7-50



Na Figura 38 é apresentado MEV da seção transversal de M- sílica-200-24h-7-50 onde é possível observar a formação de grãos com contornos semelhantes aos da zeólita sílica-200-24h-7-50 (Figura 21). Verifica-se também a presença de defeitos na estrutura indicando que alguns pontos do suporte podem não estar recobertos pela camada zeolítica.

Figura 38. MEV do material M-silica200-24h-7-50



5.7.2 Membranas zeolíticas sintetizadas a partir do gel de síntese com silicato de sódio como fonte de sílica.

5.7.2.1 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 7 horas

Difração de Raios X

Pela análise dos difratogramas (Figuras 39, 40 e 41), verifica-se que em todas as amostras se identifica a presença de picos característicos da alumina em $2\theta = 26^\circ$; $35,5^\circ$; $37,8^\circ$ e $43,4^\circ$, de acordo com a ficha JCPDS 10-0173 e também de picos referentes à zeólita Y em $2\theta = 6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $17,6^\circ$; 20° ; $21,7^\circ$; $27,9^\circ$; 31° e 34° . Porém nas amostras M-silicato-7h-10 (Figura 39) e M-silicato-7h-12 (Figura 40) além de picos da alumina e da zeólitas Y aparecem também picos da zeólita P (GIS), mas para a amostra M-silicato-7h-14 (Figura 41) não há a presença dessa impureza,

ou seja, para as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iniciais menores que 14 verifica-se a presença de outra fase zeolítica na síntese da membrana zeolítica. De acordo com Liu et al. (2003), as zeólitas NaP e NaA são fases competitivas que se fazem presentes junto com produtos zeolíticos do tipo NaY. As variáveis de síntese devem ser rigorosamente controladas, pois longos tempos de síntese e baixas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ favorecem a formação dessas impurezas.

Figura 39. DRX de M-silicato-7h-10

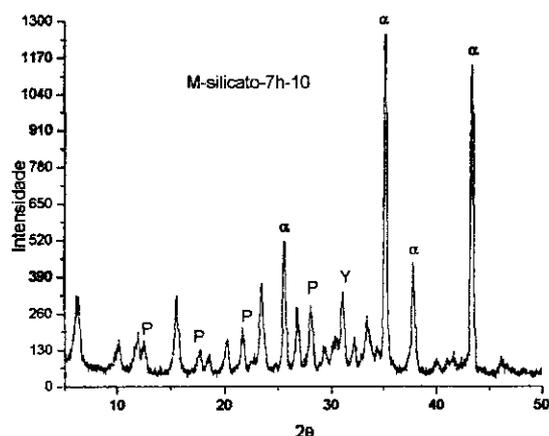


Figura 40. DRX de M-silicato-7h-12

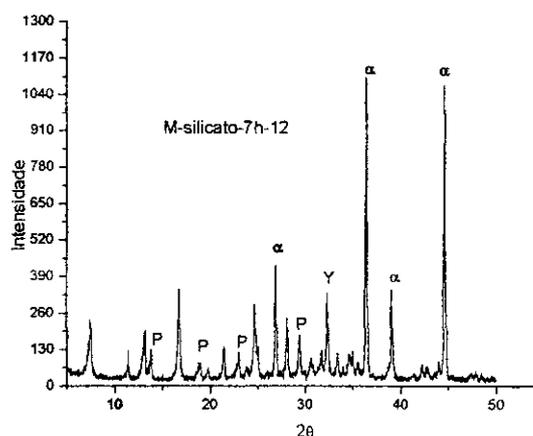
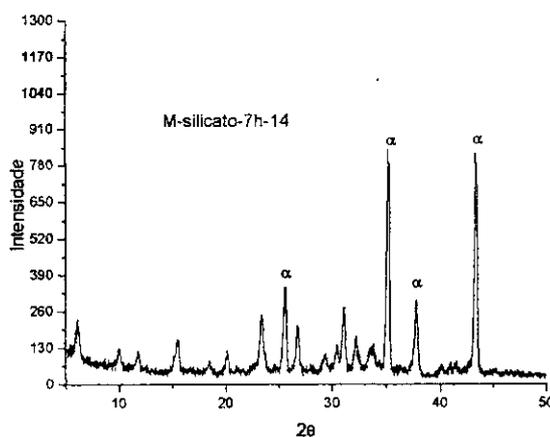


Figura 41. DRX de M-silicato-7h-14



Wang et al. (2013) e Yang et al. (2012), também identificaram a presença das fases zeolíticas indesejadas quando sintetizaram membranas zeolíticas variando as variáveis de síntese. Zhou et al. (2012) ao otimizar a preparação de membranas zeolíticas NaY, verificou que o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ extinguiu a presença da fase zeolítica P resultando em membranas puras em relação a fase Y. Então nesse trabalho se observa que, quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial aumentou para 14 se

verificou apenas a presença da fase zeolítica Y e da alumina referente ao suporte, indicando que essa razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é a mais adequada para se obter membranas livres de impurezas.

Microscopia eletrônica de Varredura

A partir das imagens de microscopia da seção transversal dos materiais M-silicato-7h-10 (Figura 42), M-silicato-7h-12 (Figura 43) e M-silicato-7h-14 (Figura 44), é possível analisar as características das membranas. O suporte foi coberto com material zeolítico nos três casos, porém é possível observar a presença de cristais referentes a zeólita P, para o material M-silicato-7h-10. Tais observações também podem ser feitas com relação ao material M-silicato-7h-12. A geometria das partículas torna-se mais homogênea à medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial aumenta. Para o material M-silicato-7h-14, verifica-se que uma camada fina de zeólita Y foi formada sobre o suporte, pois é possível observar morfologia das partículas da alumina e também da zeólita Y na imagem.

Figura 42. MEV de M-silicato-7h-10

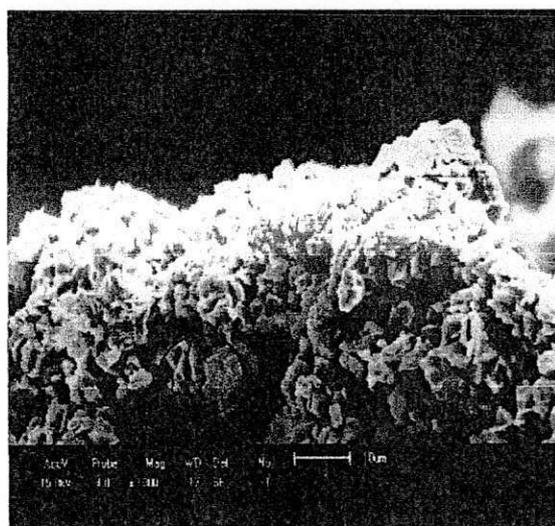


Figura 43. MEV de M-silicato-7h-12

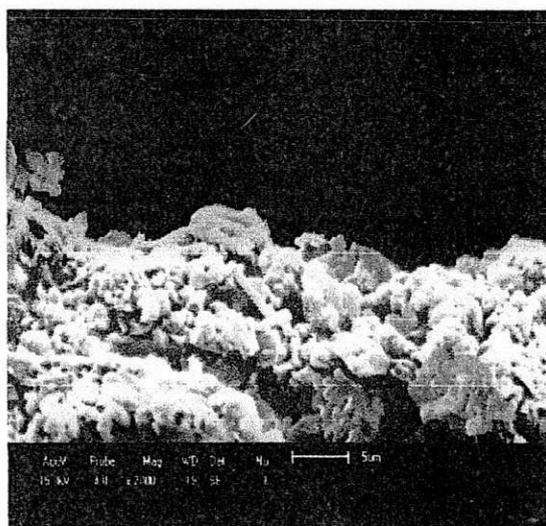
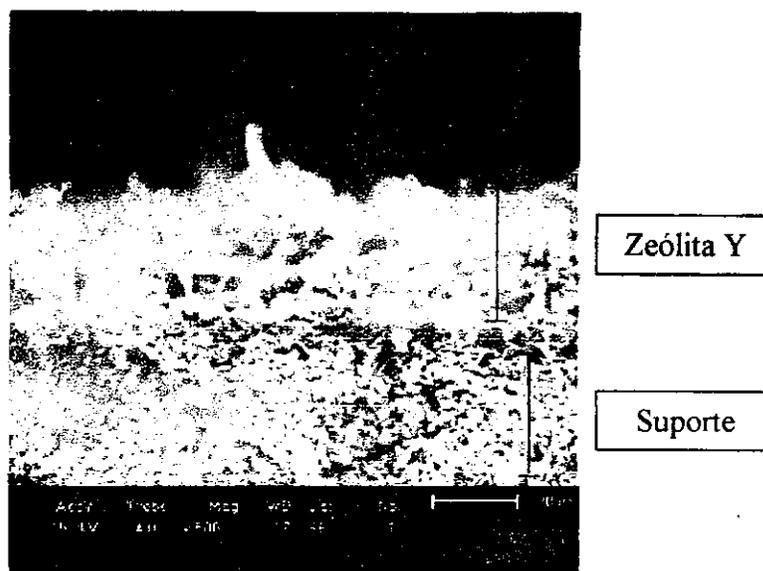


Figura 44. MEV de M-silicato-7h-14



5.7.2.2 Tempo de Tratamento hidrotérmico de 24 horas

Difração de Raios X

Ao se aumentar o tempo de tratamento hidrotérmico de 7 para 24 horas pôde-se avaliar a cristalinidade dos materiais formados, pois nesse caso não foi observada a presença de impurezas, apenas a presença da zeólita Y e da alumina. Verifica-se que a cristalinidade da zeólita Y aumentou com o aumento da $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial, onde para M-silicato-24h-10 (Figura 45) a cristalinidade de Y foi extremamente baixa resultando em uma alta intensidade dos picos de difração referentes a alumina, mas a medida que a cristalinidade em relação a zeólita Y aumenta a intensidade dos picos de difração da alumina diminuem como é evidente em M-silicato-24h-12 (Figura 46) e M-silicato-24h-14 (Figura 47). O que sugere um maior recobrimento da camada zeolítica sobre o suporte de alumina, que é resultado dos cristais maiores obtidos nesse caso pelo uso de uma maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inicial. Esse fato também foi observado por Wang et al. (2013) também verificou que os picos da alumina diminuam com o recobrimento mais homogêneo da camada zeolítica sobre o suporte. Zhou et al. (2012) sintetizou membranas zeolíticas do tipo Y sobre um suporte de

mulita e também identificou decréscimo da intensidade dos picos do suporte com o aumento da densidade da camada zeolítica.

Figura 45. DRX de M-silicato-24h-10

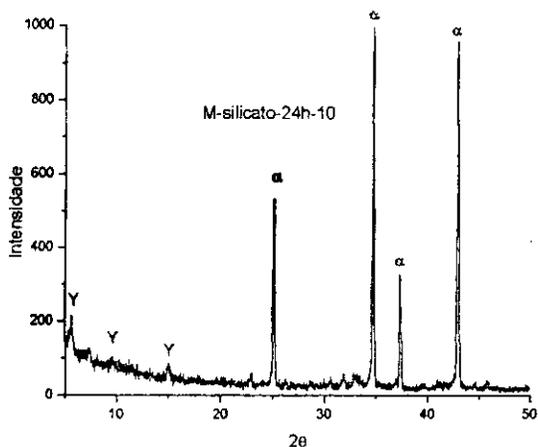


Figura 46. DRX de M-silicato-24h-12

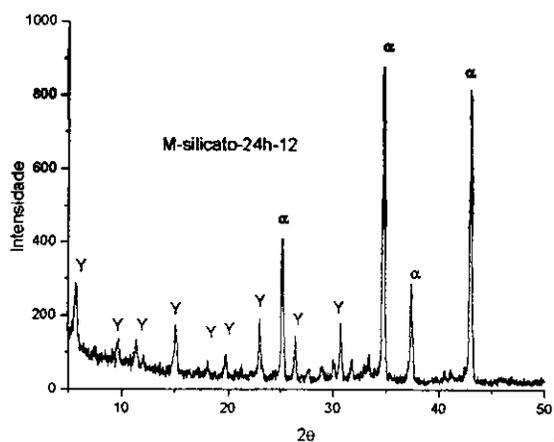
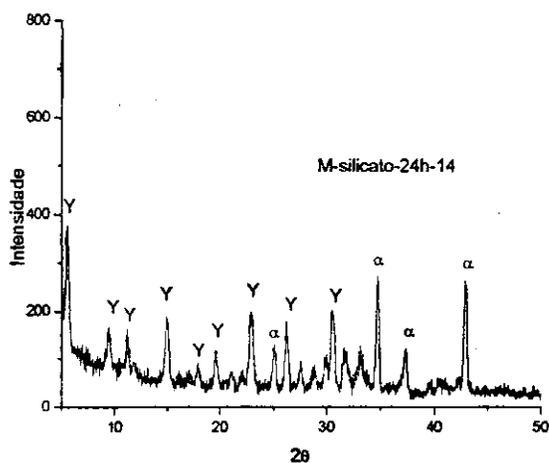


Figura 47. DRX de M-silicato-24h-14



Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 48, 49 e 50 são apresentados as micrografias da seção transversal dos materiais M-silicato-24h-10, M-silicato-24h-12 e M-silicato-24h-14 respectivamente. Com o aumento do tempo de síntese o recobrimento do suporte pela zeólita Y se mostrou mais eficaz, com menos defeitos. As partículas de zeólita Y apresentam geometria octaédrica mais uniforme e não são observados cristais de outros materiais. Na Figura 66 para a amostra M-silicato-24h-14 é possível observar a formação da camada zeolítica sobre o suporte.

reduzida, o que os autores indicaram ser referente a um maior gradiente de crescimento da camada zeolítica sobre o suporte.

5.7.3 Membranas zeolíticas sintetizadas a partir do gel de síntese com sílica aerosil 380 como fonte de sílica.

5.7.3.1 Tempo de Tratamento Hidrotérmico de 24 horas

Difração de Raios X

Foram sintetizadas membranas zeolíticas usando como fonte de sílica a sílica aerosil apenas para o tempo de tratamento de 24 horas, pois a síntese da zeólita Y com essa fonte de sílica para o tempo de tratamento de 7 horas não resultou no produto zeolítico desejado.

Nessa sequência que de experimentos foi observada uma tendência em relação aos produtos formados, semelhante àquela observa quando se usou como fonte de sílica o silicato de sódio com 24 horas de tratamento, pois houve um aumento da cristalinidade de Y com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e conseqüentemente uma diminuição da intensidade dos picos da alumina referentes ao suporte como pode ser acompanhado a partir das Figuras 51, 52 e 53, porém nessa sequência de experimentos a cristalinidade da camada zeolítica foi muito baixa, o que sugere uma baixa taxa de reação e conseqüente formação de cristais pequenos que se deve provavelmente a baixa solubilidade da sílica aerosil 380 em relação ao silicato de sódio. Espécies amorfas limitam a cristalinidade

Figura 51. DRX de M-sílica380-24h-10

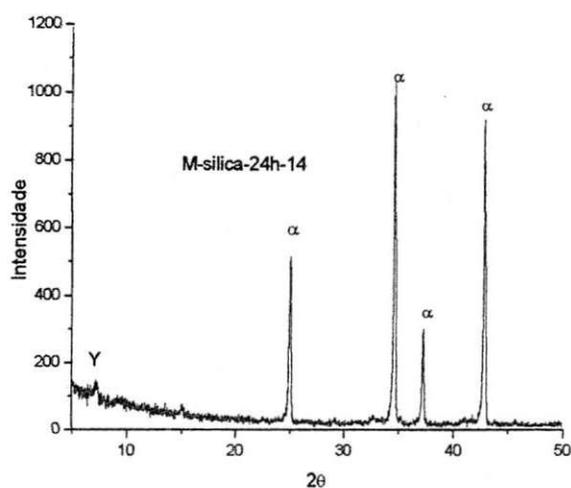


Figura 52. DRX de M-sílica380-24h-12

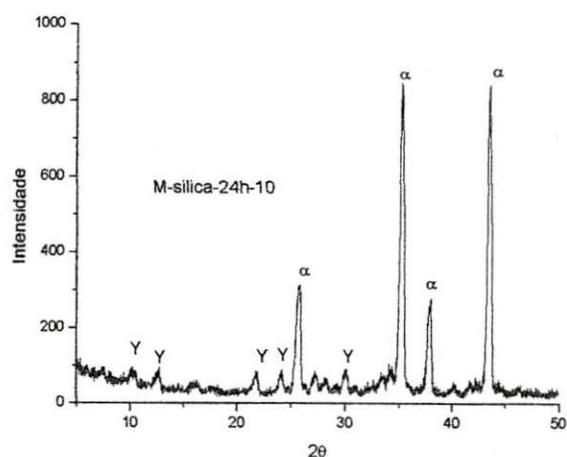
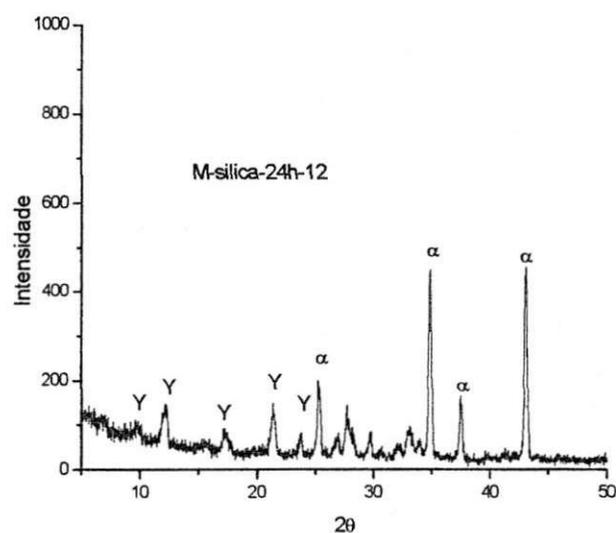


Figura 53. DRX de M-sílica380-24h-14



Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias mostram imagens dos produtos: M-sílica380-24h-10 (Figura 54), M-sílica380-24h-12 (Figura 55) e M-sílica380-24h-14 (Figura 56). Para o material M-sílica-24h-10 observa-se falhas no recobrimento do suporte, pois os cristais da zeolita se apresentam dispersos sobre o suporte o que está de acordo com o difratograma de raios x, pois essa amostra apresenta baixa cristalinidade em relação a zeolita Y. Verifica-se que a densidade e a homogeneidade de forma aumentam com

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho inserem novas informações na área de membranas zeolíticas no que diz respeito à avaliação dos parâmetros que influem na síntese, onde a contribuição científica de inovação se evidencia em relação a comparação de metodologias de síntese da zeólita Y, aos valores de temperatura de agitação estudados, a faixa de variação da composição aplicada e aos tempos de tratamento hidrotérmico empregados, associados ao método indireto - rubing de preparação das membranas. As principais conclusões da pesquisa foram:

1. Tanto a metodologia A, quanto a metodologia B, levam a formação da zeólita Y, porém a utilização da metodologia B que utiliza um gel de semente levou a formação de produtos zeolíticos com melhores cristalinidades.
2. Nas condições de síntese utilizadas nesse trabalho o silicato de sódio foi a fonte de sílica que apresentou o melhor desempenho na obtenção da zeólita Y, pois para o tempo de 7 horas de tratamento hidrotérmico foi formada a zeólita Y sem a presença de outras fases para a maioria das composições avaliadas e para o tempo de 24 horas e tratamento hidrotérmico, em todas as composições avaliadas foi predominante a fase zeolítica Y.
3. O tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas não favoreceu a formação da zeólita Y quando se utilizou como fonte de sílica a sílica aerosil 380, pois para baixa composições foi formada a zeólita NaA e para composições mais altas verificou-se a formação material não cristalizado (amorfo).
4. O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico de 7 horas para 24 horas viabilizou a formação da zeólita Y levando a obtenção desta fase zeolítica para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de 8.
5. O tempo de síntese hidrotérmica mostrou-se sensível a fonte de sílica empregada; Foi determinado que para sílica aerosil 200 e sílica aerosil 380 foram necessárias 24 horas de tratamento hidrotérmico através das metodologias A e B

respectivamente; Para o silicato de sódio só foram necessárias 7 horas utilizando a metodologia B, na obtenção da zeólita Y pura e com boa cristalinidade.

6. Pela análise do DRX da membrana zeolítica preparada com sílica aerosil 200 como fonte de sílica tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas e com temperatura de agitação e 24 horas encontrou-se que as condições de síntese foram adequadas levando a formação de uma camada zeolítica sobre o suporte sem a presença de impurezas.

7. Na síntese da zeolita Y com silicato de sódio como fonte de sílica e tempo de tratamento de 7 horas não foi observada a presença de impurezas para as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 12$ e 14 . No entanto, na síntese da membrana zeolítica foi observada a formação da zeolita P nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ e 12 , sendo que na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 14$ foi obtida a membrana zeolita Y sem a presença de outras fases.

8. Na síntese da membrana zeolítica Y com silicato como fonte de sílica e tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas foi encontrado que se empregando as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 12$ e 14 não há formação de outras fases em nenhum dos três casos. A cristalinidade da zeolita Y aumentou com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

9. Nas membranas zeolíticas onde foi utilizada sílica aerosil 380 como fonte de sílica para o tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas, houve um aumento da cristalinidade relativa de Y com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, porém a cristalinidade da camada zeolítica foi muito baixa, o que sugere uma baixa taxa de reação que se deve provavelmente a baixa solubilidade da sílica aerosil 380 em relação ao silicato de sódio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes de permeação de gases ou líquidos através das membranas zeolíticas sintetizadas nas condições onde não foi observada a presença de impurezas. Não foi possível à realização de tais testes porque os sistemas de permeação e separação de misturas líquidas até a conclusão desse trabalho ainda estavam em fase de calibração.
- Verificar a influência de outras fontes de sílica como TEOS e casca de arroz na cristalinidade e pureza da zeólita Y usando tempos de cristalização de 7 e 24 horas para emprega-las na síntese de membranas zeolíticas.
- Utilizar diferentes faixas de variação da composição
- Estudar a influência da fonte de alumina na cristalinidade e pureza da zeólita Y utilizando diferentes composições do gel de síntese para emprega-las na síntese de membranas zeolíticas.
- Estudar a influencia do teor de agua e das razões água/sílica, água/alumia e água/Na₂O.
- Avaliar a influência da alcalinidade e do teor de água do gel de síntese na cristalinidade da camada zeolítica.

- Depositar mais de uma camada zeolítica sobre o suporte através de sínteses hidrotérmicas sequenciadas a fim de diminuir os defeitos e formar uma camada zeolítica uniforme.
- Estudar a interação entre o gel de síntese e o suporte e os mecanismos de crescimento da camada zeolítica sobre o suporte.

REFERÊNCIAS

- ARRUEBO, M., IRUSTA, S., MALLABA, R., PINA, M. P., TÉLLEZ, C., CORONAS, J., HERGUIDO, J., MENÉNDEZ, M., SANTAMARÍA, J., Investigación sobre membranas inorgánicas, **grupo de catálises, separaciones moleculares e ingeniería do reator (CREG)**, Universidad de Zaragoza, (2006).
- ATKINS, P.; JONES, L., **Princípios de Química**, 5ª Edição, Editora Bookman, (2012).
- AUERBACH, S., CARRADO, K., DUTTA, P., Handbook of Zeolite, **Science and Technology**, New York, (2003).
- BAERLOCHER, C., MEIER, W. M., OLSON, D. H., Atlas of Zeolite Framework Types, **Elsevier**, Amsterdam, (2001).
- BAKER, R. W., Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. **Ind. Eng. Chem. Res.**, V. 41, p. 1393-1411, (2002).
- BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances computations from nitrogen isotherms, **Journal American Chemistry Society**, V. 73, p. 373-380, (1951).
- BERNAL, M. P., XOMERITAKIS, G., TSAPATSI, M., Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth, **Catal. Today**, v. 67, p.101-107, (2001).
- BONACCORSI, L., PROVÉRPIO, E., Influence of process parameters in microwave continuous synthesis of zeolite LTA, **Microporous Mesoporous Materials**, 112, p. 481-493, (2008).
- BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H., Descrições Estruturais Cristalinas de Zeolitos, **Química Nova**, v. 30, p. 178, (2007).
- BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves, **Wiley**, Nova Iorque, (1974).
- BRUNAUER, S., The Adsorption of gases and vapors, **Oxford: University Press**, (1945).
- BURDA, C.; CHEN, X., NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A, Chemistry and properties of different shapes, **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, (2005).
- CAMBLOR, M. A., CORMA, A., VALENCIA, S., Characterization of nanocrystalline zeolite beta, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, p. 59-74, (1998).
- CARRIAZO, J., BARRERA, M., ALMANZA, O., Evaluation of the Platinum Impregnation Effect On The Surface And Structure Features Of A Zeolite Y, **Revista Colombiana de Química**, v. 36, nº. 3, p. 361-376, (2007).

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

CARO, J., NOACK, M., Zeolite membranes – State of their developments and perspective, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, p.13-24, (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).

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

CASTRO, F. H. B., HOCES, M. C., Influence of quebracho and sodium silicate on flotation of celestite and calcite with sodium olate, **International Journal of Mineral Processing**, v. 37, p. 283-298, (1993).

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

CHENG, Z.; GAO, E.; WAN, H., Novel synthesis of FAU-type zeolite membrane with high performance, **Chemic Commun.**, p. 1718 – 1719, (2004).

CHIANG, A. S. T.; CHAO, K., Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials, **J. Phis. Chem., Sol.**, v. 62, p. 1899-1910, (2001).

CLET, G., GORA, L., NISHIYAMA, N., JANSEN, J. C., BEKKUMA, H. V., MASCHMEYER, T., An alternative synthesis method for zeolite Y membranes, **Chem., Commun.**, p. 41–42, (2001).

CONNOLLY, J. R, Elementary Crystallography for X-Ray diffraction, **Spring**, (2007).

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

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

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

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

CUNDY, C. A., COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: recursors, intermediates and reaction mechanism, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p.1-78, (2005).

EVONIK DEGUSSA CORPORATE, disponível em: <<http://corporate.evonik.com>>, Acesso em 24 de março de (2013).

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

DROBEK, M., MOTUZAS, J., DURAND, V., DUCHATEAU, M., CHARMETTE, C., HERTZ A., LOUBAT, C., JULBE, A., Evaluation of a new supercritical CO₂-assisted deposition method for preparing gas selective polymer/zeolite composite membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 428–435, (2013).

FIGUEROA, J. D., FOUT, T., PLASYNSKI, S., MCILVRIED, H. SRIVASTAVA, R.D., Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.2. (2008).

FLANIGEN, E. M., Zeolites and molecular sieves: An historical perspective, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 11-35, (2001).

FONG, Y. Y., ABDULLAH, A. Z., AHMAD, A. L., BHATIA, S., Development of Functionalized Zeolite Membrane and its Potential Role as Reactor Combined Separator for Para-Xylene Production From Xylene Isomers, **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 172–193, (2008).

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

FRITZSCHE A., KURZ J., The separation of gases by membranes, in: Handbook of industrial membrane technology porter MC, **Publishing**, p.559-593, (1990).

GIANNETTO, G., Zeolitas, Caracas, **Innovación Tecnológica**, (1990).

GINTER, D. M., BELL, A. T., RADKE, C. J., Synthesis of Microporous Materials, **Molecular Sieves**, New York, v. 1, p. 6, (1992).

GOBINA, E., Zeolitic Systems for Gas Separations and Integrated Membrane, **Membrane Technology**, v. 6, p. 7-12, (1998).

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

GUILLOU, F., ROULEAU, L., PIRNGRUBER, G., VALTCHER, V., Synthesis of FAU-type zeolite membrane: An original in situ process focusing on the rheological control

of gel-like precursor species, **Microporous and mesoporous Materials**, v.119, p.1-8, (2009).

GRECCO, S. T. F., RANGEL, M. C., Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas, **Quim. Nova**, v. 36, No. 1, p.131-142, (2013).

GREGG, S. J., SING, K. S. W., Adsorption, **Surface area and porosity**. 2ed.; Academic Press; London; (1982).

HASEGAWA, Y.; WATANABE, K.; KUSAKABE, K.; MOROOKA, S., The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations, **Separation and Purification Technology**, p. 319–325, (2001).

HILL, T., Surface diffusion and thermal transpiration in fine tubes and Pores, **J. Chem. Phys.**, v. 25, p. 730-745, (1956).

IZA International Zeolite Association, **Commission on natural zeolites**, Disponível em: <<http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Faujasite/faujasite.htm>>. Acesso em: 14 de Janeiro de (2011).

HILDEBRANDO, E. A., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., VALENZUELA-DIAZ, F. R., Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim, **Cerâmica**, v. 58, p. 453-458, (2012).

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

HTAY, M. M., OO, M. M., Preparation of Zeolite Y Catalyst for Petroleum Cracking, World Academy of Science, **Engineering and Technology**, v. 48, p. 144-120, (2008).

HUANG, Q. LIU, N. WANG, X. TONG, B. HUANG, M. WANG, CARO, J., Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports, **J. Membr. Sci.**, v.437, p. 57-64, (2013).

KARAMI, D., ROHANI, S., Synthesis of pure zeolite Y using soluble silicate, a two-level factorial experimental design, **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 1288–1292, (2009).

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

KHOONSAP, S., AMNUAYPANICH, S., Mixed matrix membranes prepared from PVA incorporated with zeolite 4A-g-PHEMA for the pervaporation dehydration of water acetone mixtures", **Journal of Membrane Science**, v. 367(1-2), p. 182-189, (2011).

KUSAKABE, K., KURODA, T., MOROOKA, S., Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen Using Ion-Exchanged Faujasite-Type Zeolite Membranes Formed on Porous Support Tubes, **J. Memb. Sci.**, v.148, p.13, (1998).

LASSINANTTI, M., HEDLUND, J., STERT, J., Faujasite-type films synthesized by seeding, **Microporous Mesoporous Mater.**, v.38, p. 25–34, (2006).

LI, S.G., TUAN, V.A., FALCNOER, J.L., NOBLE, R.D., Separation of 1,3-propanediol from aqueous solutions using pervaporation through an X-type zeolite membrane, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 1952–1959, (2001a).

LI, S.G., TUAN, V.A., NOBLE, R.D., FALCONER, J.L., Pervaporation of water/THF mixtures using zeolite membranes, **Ind. Eng. Chem. Res.** 40 (2001b) 4577–4585.

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

LISBOA, D. O., FAGUNDES, R. C. LIMA, Y. S., Avaliação da capacidade de adsorção de CO₂ em zeólitas 13X e 5A através do Método Gravimétrico, **Seminário Estudantil Produção Acadêmica**, v. 10, Nº 1, (2006).

LIU, X., WANG, Y., CUI, X., HE, Y., MAO, J., Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals, **Powder Technology**, v. 243, p.184-193, (2013).

LUNA, F.J., SCHUCHADT, U., Modificação de Zeólitas para o uso em Catálise, **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, (2001).

MAKITA, K., HIROTA, Y., EGASHIRA, Y., YOSHIDA, K., SASAKI, Y., NISHIYAMA, N., Synthesis of MCM-22 zeolite membranes and vapor permeation of water/acetic acid mixtures, **J. Membr. Sci.**, v. 372, p. 269-276, (2011).

MARTINS, L., CARDOSO, D. Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas. **Química Nova**, v. 29 (2), p. 358-364, (2006).

MINTOVA, S., VALTCHEV, V., BEIN, T, Formation of colloidal molecular sieves: influence of silica precursor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v. 127, p. 153-157, (2003).

MOHAMED, R.M., ISMAIL, A. A., KINI, G., IBRAHIM, I.A., KOOPMAN, B., Synthesis of highly ordered cubic zeolite A and its ion-exchange behavior, **Colloids Surf**, v. 348 p. 87–92, (2009).

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

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).

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M., Separação de CO₂ por Meio de Tecnologia PSA, **Quim. Nova**, v. 28, N. 4, p.622-628, (2005).

NIKOLAKIS, V., VLACHO, D. G., TSAPATSIS, M., Modeling of zeolite crystallization: the role of gel microstructure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p. 337-346, 1998.

NISHIYAMA, N., MATSUFUJI, T., UHEYAMA, K., MATSUKATA, M., FER membrane synthesized by a vapor-phase transport method: its structure and separation characteristics, **Microporous Materials**, v. 12, p. 293-303, (1997).

NUNES, S. P., PEINEMANN, K.V., Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications, **Membrane Technology in the Chemical Industry**, p. 299, (2001).

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

PIERROT, K. D., JULIN, D. J., Zeolite Membrane and a Process for the Production Thereof, NY, United States Patent, **Patent N^o.= US 6.440.885 B1**, (2002).

POPE, C. G., Nucleation and growth theory in zeolite synthesis, **Microporous and Mesoporous Materials**, 21, p. 333-336, (1998).

PUCCI, J. R.; SOUZA SANTOS, P. Estudo sobre a obtenção de zeólitos de sódio e de prata a partir da caulinita, **Ciência e Cultura**, v. 15, n. 119, (1963).

RAHMAN, M.M.; AWANG M.B.; YUSOF, A.M., Preparation, Characterization and Application of Zeolite-Y (Na-Y) for Water Filtration, **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.6, n.1, p. 50-54, (2012).

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, New York, p. 433, (1984).

SANTOS, M. C., **Cinética e Cálculo de Reatores II**, CTEC, UFAU, (2010).

SATO, K., SUGIMOTO, K., NAKANE, T., Synthesis of industrial scale NaY zeolite membranes and ethanol permeating performance in pervaporation and vapor permeation up to 130 °C and 570 kPa, **J. Membr. Sci.**, v. 310, p. 161-173, (2008).

SEIKE, T., MATSUDA M., MIYAKE, M., Preparation of FAU type zeolite membranes by electrophoretic deposition and their separation properties, **J. Mater. Chem.**, v. 12, p. 366-368, (2002).

SCHOLES, C. A., KENTISH, S. E., STEVENS, G. W., **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, p. 52-66, (2008).

SHQAU K., WHITE, J. C., P. K., DUTTA, H., VERWEI, J., Modified Zeolite Y membranes for High-Performance CO₂ Separation, **United States, Patente nº 8.337.588 B2**, (2012).

SILVESTRE, A. H. O., VIEIRA, E. B., BARRETO, L. S., Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc), **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras**, v. 2, p. 63-75, (2012).

SILVA, F. E. B., ALVES, M. C. M., MOTTA, M., Lama vermelha da Indústria de Beneficiamento de Alumina: Produção, Disposição e Aplicações Alternativas, **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 322-338, (2007).

SOYDAS, B., DEDE, O., CULFAZ A., KALIPCILAR, H., Separation of gas and organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system, **Micropor. Mesopor. Mater**, v. 127, p. 96-103, (2010).

SUTHERLAND, J., FREE, M.J., A Method for Monitoring Leakage Through Membranes During Ultrafiltration of Milk, **Journal Dairy Technology**, Austr., (1991).

THANG, H. V., GRAJCIAR, L., NACHTIGALL, P., BLUDSKY, O., AREÁN, C. O., FRYDOVÁ, E., BULÁNEK, R., Adsorption of CO₂ in FAU zeolites: Effect of zeolite composition, **Catalysis Today**, v. 227, p. 50–56, (2014).

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

THANH, V., Synthesis and Characterization of Nanozeolites, **Maitre ès Sciences**, Université Laval, Québec, (2006).

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

THOMPSON, R.W., FRANKLIN, K.C., Linde Type A, in: H. Robson (Ed.), **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, 2nd revised ed., **Elsevier Science B.V.**, Amsterdam, The Netherlands, p. 179–180. (2001).

TREACY, M.M.J., HIGGINS, J.B., Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, **Elsevier**, 4^o Edição, (2001).

WANG, Z. Z., KUMAKIRI, I., TANAKA, K., CHEN X., KITA, H., NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 182, p. 250–258, (2013).

WEBB, P.A., ORR, C., Analytical Methods in Fine Particle Technology. **Micromeritics Instrument Corporation**, Norcross, (1997).

WEE, S. L., TYE, C. T., BHATIA, S., Membrane separation process - Pervaporation through zeolite membrane, **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 500–516, (2008).

WHITE, J. C., DUTTA, P. K., SHQAU, K., VERWEIJ, H., Synthesis of Ultrathin Zeolite Y Membranes and their Application for Separation of Carbon Dioxide and Nitrogen Gases, **Langmuir**, v. 26 (12), p. 10287–10293, (2010).

VALTCHEV, V., RIGOLET, S., BOZHILOV, K. N., Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90°C. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, p. 73-82, (2007).

VALTCHEV, V. P., FAUST, A-C., LÉZERVANT, J., Rapid synthesis of silicalita-1 nanocrystals by conventional heating. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 68, p. 91-95, (2004).

YANG, Z. Z., LIU, Y., YU, C., GU, X., XU, N., Ball-milled NaA zeolite seeds with submicron size for growth of NaA zeolite Membranes, **Journal of Membrane Science**, v.392, p. 18– 28, (2012).

YATES, D. J. C., Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and X-ray crystallography, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, p.1695, (1967).

ZHANG, J., LI, X., WHITE, J., DUTTA, P. K., Effects of Surface and Morphological Properties of Zeolite on Impedance Spectroscopy-Based Sensing Performance, **Sensors**, v.12, p.13284-13294, (2012).

ZHANG, X., TANG, D., JIANG, G., Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution **Advanced Powder Technology**, v. 24, p. 689–696, (2013).

ZHANG, D., WANG, R., YANG, X., Application of fractional factorial desing to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, p. 8-13, (2009).

ZHOU, R., ZHANG, Q., SHAO, J., WANG, Z., CHEN, X., KITA, H., Optimization of NaY zeolite membrane preparation for the separation of methanol/methyl methacrylate mixtures, **Desalination**, v. 291, p. 41–47, (2012).

ZHU, G., LI, Y., ZHOU, H., LIU, J., YANG, W., FAU-type zeolite membranes synthesized by microwave assisted in situ crystallization, **Materials Letters**, v. 62 , p. 4357–4359, (2008).

APÊNDICES

APÊNDICE 1. Planilha utilizada para o cálculo das quantidades dos reagentes usados na síntese dos materiais zeolíticos.

Composição da mistura:

10NaOH: 160H₂O: 1Na₂Al₂O₄: 7SiO₂

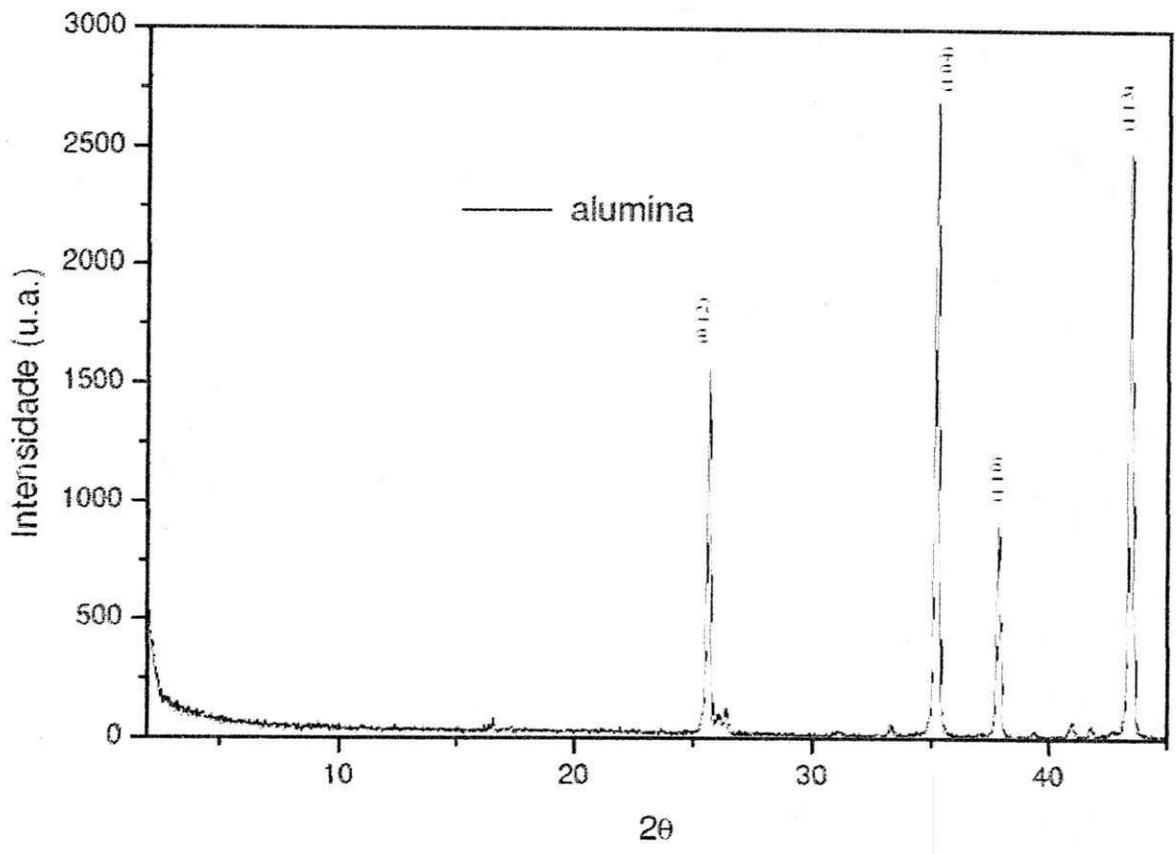
composição final do gel:

6Na₂O: 1Al₂O₃: 7SiO₂: 165H₂O

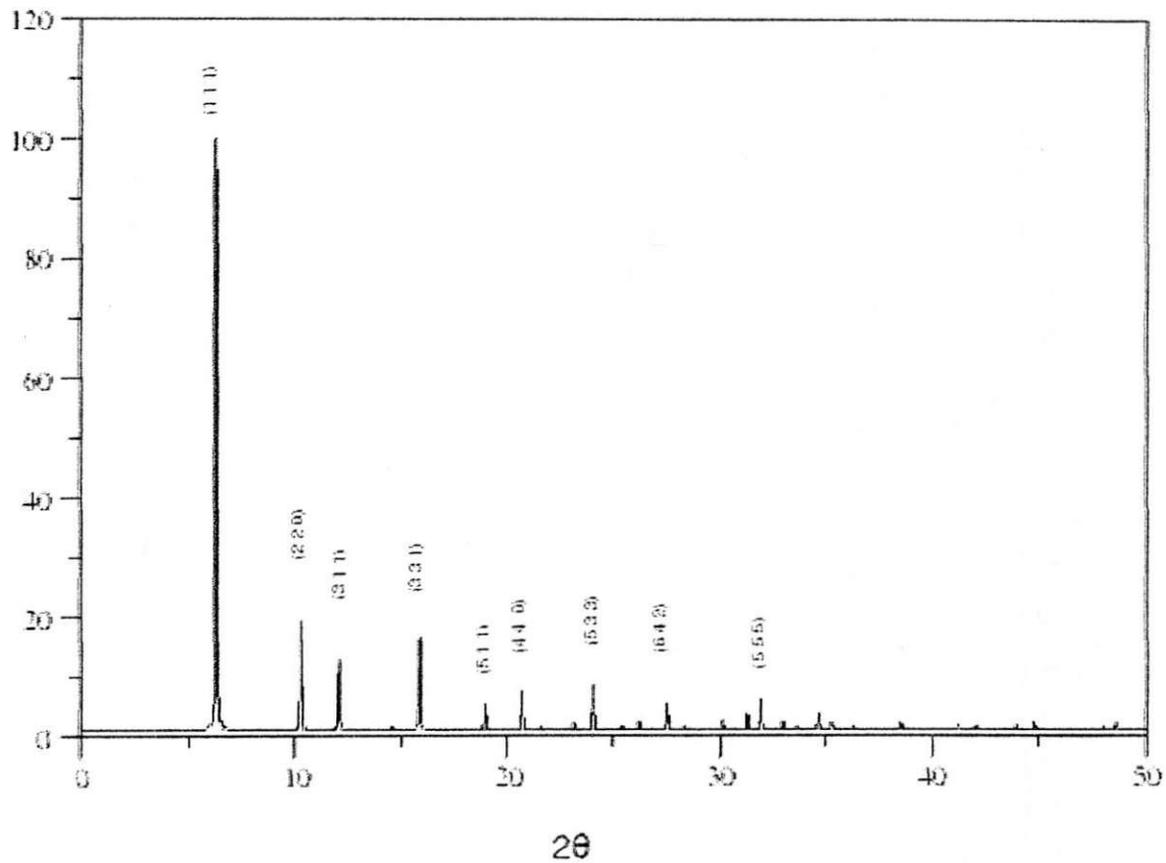
Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável indep.		
	N.º de autoclaves:	unidades			
Massa de Gel	200	g			
Reagentes	Proporção	MM (g.mol ⁻¹)	m (g)	% mássica	Massa (g) no meio reacional
SiO ₂	7	60,08	420,56	0,109	21,77
Na ₂ Al ₂ O ₄	1,00	163,94	163,94	0,042	8,48
NaOH	10	39,99	399,90	0,103	20,70
H ₂ O total	160	18	2880,00	0,745	149,05
		Soma=	3864,40		200,00

ANEXOS

ANEXO 1. Difratoograma padrão da α -alumina para fins de comparação, obtido de FREITAS et al., 2006.



ANEXO 2. Difratoograma padrão da zeólita Y para fins de comparação



Obtido de, GINTER, D. M.; BELL, A. T.; RADKE, C. J., Disponível em: <<http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Faujasite/faujasite.htm>>. Acesso em: 14 de Janeiro de (2011).

ANEXO 3. Especificações AEROSIL® 200 e AEROSIL® 380. Sílica Hidrofílica Sólida.

Properties	Unit	AEROSIL® 200	AEROSIL® 380
Specific surface area (BET)	m ² /g	200 ± 25	380 ± 30
Tamped density* acc. to DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983	g/l	approx. 50	approx. 50
Loss on drying* 2 hours at 105 °C	wt. %	≤ 1.5	≤ 2.0
Ignition loss 2 hours at 1000 °C based on material dried for 2 hours at 105 °C	wt. %	≤ 1.0	≤ 2.5
pH in 4% dispersion		3.7–4.7	3.7–4.7
SiO₂-content based on ignited material	wt. %	≥ 99.8	≥ 99.8

* ex plant

The data represent typical values (no product specification)

Obtido de, EVONIK DEGUSSA CORPORATE, página da internet:
<http://corporate.evonik.com>, acessado em 24 de março de (2013).