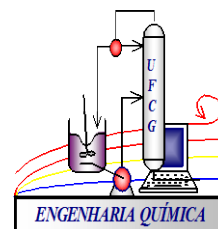




**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Unidade Acadêmica de Engenharia Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**



## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE DE ZEÓLITA ZSM-5 E MEMBRANA ZEOLÍTICA  
(ZSM-5/ $\alpha$ -ALUMINA) ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO**

**MARCELO BATISTA DE QUEIROZ**

**Campina Grande**  
**Novembro / 2010**

MARCELO BATISTA DE QUEIROZ

SÍNTESE DE ZEÓLITA ZSM-5 E MEMBRANA ZEOLÍTICA  
(ZSM-5/ $\alpha$ -ALUMINA) ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO

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

**Orientadora:** Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

**Campina Grande**  
**Novembro / 2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

Q384s

Queiroz, Marcelo Batista de.

Síntese de zeólita ZSM-5 e membrana zeolítica (ZSM/ $\alpha$ -alumina) através do método hidrotérmico / Marcelo Batista de Queiroz. — Campina Grande, 2010.

92 f.: il. col.

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

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

Referências.

1. ZSM-5 - Zeólita. 2. Catalisadores. 3. Membrana Zeolítica. I. Título.

CDU 661.183.6(043)





MARCELO BATISTA DE QUEIROZ


SÍNTESE DE ZEÓLITA ZSM-5 E MEMBRANA ZEOLÍTICA  
(ZSM-5/ $\alpha$ -ALUMINA) ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 09 / 11 / 10

**EXAMINADORES:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
(Orientadora - UAEQ/CCT/UFCG)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Hervé Michel Laborde  
(Examinador Interno - UAEQ/CCT/UFCG)

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira  
(Examinador Externo - Pesquisador / PETROBRAS)

**Campina Grande**

**Novembro / 2010**

*À minha mãe **Naide** pelo exemplo de vida, dignidade, força, e coragem. Agradeço por todo o amor que me dedicou, minha gratidão ultrapassa o alcance das palavras. A ela posso apenas dedicar cada conquista e cada vitória pois **sua fé em mim me ensinou a ter fé em mim mesmo.***

## AGRADECIMENTOS

A **Deus** por me guiar e permitir que eu tenha chegado até aqui, Ele é o meu refúgio, a minha fortaleza e Nele confiarei.

Aos meus irmãos **Márcio** e **Roberta** e ao meu pai **Roberto** por acreditarem em mim, pelo apoio e paciência.

À professora **Meiry Gláucia** pela orientação, oportunidade, confiança e por acreditar em meu trabalho.

À **Mariaugusta** por estar sempre por perto. A amizade que me dedica representa grande privilégio pra mim.

A **Todos** os amigos do LABNOV, em especial a **Wellington, Liliane, Antonielly e Solange** por serem a minha família emprestada.

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

Ao **Departamento de Engenharia de Materiais** - UFCG, pela realização das análises de Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva.

Aos **Professores** do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFCG, pela contribuição na minha formação.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial a **Maricé** pela ajuda e profissionalismo.

À **CAPES**, pela concessão da bolsa de mestrado.

À **PETROBRAS** pelo apoio financeiro.

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

*Novos horizontes, se não for isso o que será?*  
(Humberto Gessinger)

## RESUMO

As membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde cristais de zeólitas crescem em forma de um filme contínuo sobre um suporte poroso. Este trabalho tem como objetivos sintetizar e caracterizar zeólitas ZSM-5, sintetizar membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) em escala de laboratório utilizando a síntese hidrotérmica sucessiva - Método Direto “*in situ*”, e utilizando o Método do Crescimento Secundário. Foram desenvolvidos os seguintes materiais: zeólita ZSM-5, através do método convencional (utilizando a técnica da síntese hidrotérmica), suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) utilizando a técnica de conformação seguida por sinterização, e membranas zeolíticas através do Método Direto “*in situ*” e pelo Método do Crescimento Secundário. Os resultados mostraram que: o difratograma de raios X da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário e o difratograma da membrana zeolítica obtida após a 3ª síntese sucessiva pelo Método Direto “*in situ*” apresentaram a fase cristalina da zeólita ZSM-5, com picos característicos da estrutura do grupo MFI, nos intervalos de  $2\theta = 7 - 9^\circ$  e  $23 - 25^\circ$ , assim como a formação dos picos característicos da  $\alpha$ -alumina em  $25, 35, 38$  e  $43^\circ$ . Com relação às imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal (fraturada) das membranas zeolíticas pode-se observar que a membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário apresentou três regiões distintas (I, II e III) enquanto que a membrana zeolítica obtida após a 3ª síntese sucessiva pelo Método Direto “*in situ*” apresentou a formação de apenas duas regiões (I e II). Com base nos resultados pôde-se concluir que a presença dos picos específicos da zeólita ZSM-5 juntamente com os da  $\alpha$ -alumina no difratograma de raios X confirmou a formação da estrutura das membranas zeolíticas obtidas através dos dois métodos (Método do Crescimento Secundário e Método Direto “*in situ*”).

**Palavras-Chave:** ZSM-5,  $\alpha$ -alumina, Membrana Zeolítica



## ABSTRACT

Zeolite membranes are a class of inorganic microporous membranes where zeolite crystals grow in form of a continuous film on a porous support. This work aims to synthesize and characterize ZSM-5 zeolite, synthesize zeolite membranes (ZSM-5 /  $\alpha$ -alumina) on laboratory scale using successive hydrothermal synthesis. We have developed the following materials: zeolite ZSM-5, through the conventional method (using hydrothermal synthesis technique), the ceramic support ( $\alpha$  -alumina) using molding technique followed by sintering, and zeolite membranes by Direct Method "in situ" and Secondary Growth Method. Results showed that: X-ray diffractogram of zeolite membrane obtained by Secondary Growth Method and the zeolite membrane diffractogram obtained after the 3rd successive synthesis by Direct Method "in situ" showed the crystallization of ZSM-5, with characteristic peaks of the MFI group structure, at the ranges  $2\theta = 7-9^\circ$  and  $23-25^\circ$ , as well as the formation of the  $\alpha$ -alumina characteristic peaks at  $25, 35, 38$  and  $43^\circ$ . About the cross section scanning electron microscopy images (fractured) from the zeolite membranes, can be observed that the zeolite membrane obtained by secondary growth method showed three distinct regions (I, II and III) while the zeolite membrane obtained after the 3rd successive synthesis by Direct Method "in situ" showed the formation of two regions only (I and II). Based on results it was concluded that the presence of ZSM-5 specific peaks together with the  $\alpha$  -alumina in the X-ray diffractograms confirmed the zeolite membrane structure formation obtained by both methods (Secondary Growth Method and Direct Method "in situ").

**Key-Words:** ZSM-5,  $\alpha$ -alumina, zeolite Membrane

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	12
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	14
<b>LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS</b> .....	15
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>1.1. Justificativa</b> .....	21
<b>1.2. Objetivos</b> .....	21
1.2.1. Objetivo Geral .....	21
1.2.2. Objetivos Específicos .....	22
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
<b>2.1. Zeólitas</b> .....	23
2.1.1. Fundamentos e Características .....	23
2.1.2. Zeólitas do Tipo ZSM-5 .....	27
<b>2.2. Processos de Separação por Membranas</b> .....	29
2.2.1. Membranas .....	29
2.2.2. Morfologia das Membranas, Força Motriz e Transporte .....	30
2.2.3. Membranas Cerâmicas .....	32
<b>2.3. Membranas Zeolíticas</b> .....	33
2.3.1. Fundamentos e Características .....	33
2.3.2. Conceitos de Preparação de Membranas Zeolíticas .....	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
<b>3.1. Síntese da Zeólita ZSM-5 através do Método Hidrotérmico</b> .....	45
3.1.1. Reagentes Utilizados .....	45
3.1.2. Método .....	46
3.1.3. Cristalização da Mistura Reacional .....	46
3.1.4. Filtração, Lavagem e Secagem .....	47
<b>3.2. Preparação dos Suportes Cerâmicos (<math>\alpha</math>-alumina)</b> .....	48
<b>3.3. Síntese da Membrana Zeolítica (ZSM-5/<math>\alpha</math>-alumina)</b> .....	50
3.3.1. Reagentes Utilizados .....	50
3.3.2. Método .....	50
3.3.2.1. Método Direto “ <i>In Situ</i> ” .....	50

3.3.2.2. Método do Crescimento Secundário .....	51
<b>3.4. Caracterizações .....</b>	<b>53</b>
3.4.1. Caracterização Mineralógica .....	53
3.4.1.1. Difração de Raios X (DRX) .....	53
3.4.2. Caracterização Química .....	53
3.4.2.1. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) ..	53
3.4.3. Caracterização Morfológica .....	53
3.4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	53
3.4.3.2. Porometria de Mercúrio .....	54
3.4.4. Caracterizações Térmicas .....	54
3.4.4.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica .....	54
<b>3.5. Efeito do Tratamento Térmico sobre a Estrutura .....</b>	<b>55</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1. Zeólita ZSM-5 .....</b>	<b>56</b>
4.1.1. Difração de Raios X .....	56
4.1.2. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) .....	57
4.1.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (TGA / DTA) .....	58
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	60
<b>4.2. Suporte Cerâmico (<math>\alpha</math>-alumina) .....</b>	<b>62</b>
4.2.1. Difração de Raios X .....	62
4.2.2. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) .....	63
4.2.3. Porosimetria de Mercúrio .....	64
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	66
<b>4.3. Membrana Zeolítica – Método do Crescimento Secundário .....</b>	<b>67</b>
4.3.1. Difração de Raios X .....	67
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	68
<b>4.4. Membrana Zeolítica – Método Direto “<i>in situ</i>” .....</b>	<b>71</b>
4.4.1. Difração de Raios X .....	71
4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	72
<b>4.5. Comparação entre o Método Direto “<i>in situ</i>” e o Método do     Crescimento Secundário .....</b>	<b>74</b>
4.5.1. Difração de Raios X .....	74

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	75
<b>4.6. Análises de Difração de Raios X após os Tratamentos Térmicos das Membranas Zeolíticas .....</b>	<b>76</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>83</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Exemplos de Zeólitas .....	24
Figura 2.2:	Princípio básico de uma peneira molecular .....	26
Figura 2.3:	Sistema de poros da zeólita ZSM-5 .....	28
Figura 2.4:	Representação do processo de separação por membrana .....	29
Figura 2.5:	Classificação das membranas quanto à morfologia .....	31
Figura 2.6:	Representação esquemática da membrana zeolítica .....	34
Figura 2.7:	Número de publicações e patentes em membranas zeolíticas ...	35
Figura 2.8:	Mecanismo de formação da membrana zeolítica .....	41
Figura 2.9:	Esquema da técnica de crescimento secundário .....	42
Figura 2.10:	Fluxograma da técnica de crescimento secundário .....	43
Figura 3.1:	(a) Imagem da solução final da síntese da zeólita (ZSM-5) a ser cristalizada; (b) Imagem da autoclave de aço inoxidável (à esquerda) e reator de teflon (à direita) utilizado no processo de cristalização .....	47
Figura 3.2:	Diagrama das etapas do processo de obtenção da Zeólita ZSM-5 através do método hidrotérmico .....	48
Figura 3.3:	Suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) sinterizado a 1400°C .....	49
Figura 3.4:	Fluxograma das etapas do processo de obtenção do suporte cerâmico .....	49
Figura 3.5:	Diagrama das etapas do processo de obtenção da Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) pelo Método Direto “ <i>In Situ</i> ” .....	51
Figura 3.6:	Diagrama das etapas do processo de obtenção da Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) pelo Método do Crescimento Secundário .....	52
Figura 4.1:	Difratograma de raios X da zeólita ZSM-5 .....	56
Figura 4.2:	TGA e DTA da zeólita ZSM-5 .....	59
Figura 4.3:	Micrografia da zeólita ZSM-5 - 3000x .....	60
Figura 4.4:	Micrografia da zeólita ZSM-5 - 10000x .....	60
Figura 4.5:	Micrografia da zeólita ZSM-5 - 20000x .....	61

Figura 4.6:	Difratograma de raios X do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) .....	62
Figura 4.7:	gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado de mercúrio no suporte cerâmico .....	64
Figura 4.8:	Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte cerâmico .....	65
Figura 4.9:	Micrografias do suporte cerâmico de $\alpha$ -alumina (a) aproximação de 4000 vezes (b) aproximação de 10000 vezes .....	66
Figura 4.10:	Difratograma de raios X da membrana zeolítica – Método do Crescimento Secundário .....	67
Figura 4.11:	Micrografia da secção transversal da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário .....	68
Figura 4.12:	Micrografia da superfície da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário .....	70
Figura 4.13:	Difratogramas de raios X da membrana zeolítica - Método Direto “in situ” .....	71
Figura 4.14:	Micrografia da secção transversal da membrana zeolítica obtida através do Método Direto “in situ” .....	73
Figura 4.15:	Micrografia da superfície da membrana zeolítica obtida através do Método Direto “in situ” .....	74
Figura 4.16:	Difratogramas do tratamento térmico realizado na membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário ..	77
Figura 4.17:	Difratogramas do tratamento térmico realizado na membrana zeolítica obtida através do Método Direto “in situ” .....	78
Figura A.1:	Difratograma de raios X da zeólita ZSM-5 com os índices de Miller .....	90
Figura A.2:	Difratograma de raios X do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) com os índices de Miller .....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Diâmetro e átomos constituintes de algumas zeólitas .....	26
Tabela 4.1: Parâmetros cristalográficos da zeólita ZSM-5 .....	57
Tabela 4.2: Composição química da zeólita ZSM-5 .....	58
Tabela 4.3: Parâmetros cristalográficos do suporte ( $\alpha$ -alumina) .....	63
Tabela 4.4: Composição química do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) .....	63
Tabela 4.5: Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte .....	65

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Zeólita A
AIPO	Aluminofosfatos Microporosos
ANA	Analcima
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDX	Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva
FAU	Faujazitita
FER	Ferrierita
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LTA	Linde Tipo A
MCM	Mobil Corporation Mobile
MD	Método Direto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Mordenite Framework Inverted
MS	Método Secundário
SAPO	Silicoaluminofosfatos Microporosos
TGA	Análise Termogravimétrica
TPA <sup>+</sup>	Cátion de Tetrapopilamônio
TPABr	Brometo de Tetrapopilamônio
TPAOH	Hidróxido de Tetrapopilamônio
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
X	Zeólita X
Y	Zeólita Y
ZSM	Zeolite Socony Mobil



## 1. INTRODUÇÃO

As zeólitas são usadas extensivamente na catálise, na separação e purificação de gases. Se a zeólita pode ser empregada na forma de membrana, a separação de gases pode ser realizada através de um fluxo constante de maneira mais simples e mais econômica. As membranas zeolíticas são promissoras para processos em reator de membrana onde a integração da separação com a reação química pode melhorar a conversão ou a seletividade da reação. Na síntese hidrotérmica padrão, os cristais de zeólitas crescem soltos e decantam pela ação da gravidade no fundo do vaso de síntese. Para preparar uma membrana zeolítica, entretanto, os cristais devem crescer em forma de blocos para dar forma a uma camada contínua de zeólita sobre o suporte. Esta camada deve ser fina para fornecer uma boa permeação, no entanto mecanicamente durável; conseqüentemente, a camada deve ser crescida em um suporte poroso, por exemplo, um disco plano ou um tubo (YAN *et al.*, 1995).

Muitas reações catalíticas, de uso industrial, apresentam conversões relativamente baixas, devido a limitações de equilíbrio termodinâmico. Em vários sistemas, a conversão é limitada pela baixa seletividade, pela ocorrência de reações paralelas, ou pela cinética lenta da reação principal. Isto ocorre com a oxidação do metano para formar metanol: os altos valores de temperatura e pressão, necessários para produzir conversões aceitáveis, frequentemente criam complicações técnicas, além de exigirem processos e equipamentos de custo elevado e/ou catalisadores especiais. Os reatores de membranas catalíticas, operando a temperaturas elevadas, combinam simultaneamente as etapas de reação e separação, numa única unidade de operação e representam uma alternativa conveniente para solucionar esses problemas, em um grande número de reações industriais (RANGEL, 1997).

Os reatores catalíticos com membrana pertencem à categoria dos reatores chamados multifuncionais. Os processos de Isomerização são exemplos de aplicações potenciais. Em alguns processos o equilíbrio

termodinâmico conduz a uma mistura, visto que somente um dos componentes é desejado. Conseqüentemente, estes processos são combinados com uma unidade de separação que pode ser uma destilação ou um processo do sorção/dessorção com zeólitas. A destilação frequentemente exige um grande número de pratos e, conseqüentemente, conduz a um intenso requerimento de energia. Entretanto, em uma membrana zeolítica, o rendimento e a pureza requerida pelo isômero podem ser obtidos em um processo contínuo em uma única etapa (JANSEN *et al.*, 1998).

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

No Brasil, o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFPG) começou as primeiras pesquisas sobre este assunto, conforme mostrado no Quadro 1.1.

Quadro 1.1: Pesquisas desenvolvidas, referentes à preparação de membranas zeolíticas pelo grupo do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV).

<b>Título do Trabalho</b>	<b>Autor(es)</b>	<b>Ano</b>
Preparação e Caracterização de Membranas Zeolíticas ZSM-5	SANTOS <i>et al.</i>	2000
Síntese e Caracterização de Membranas Zeolíticas	SANTOS, M. S. F.	2001
Efeito da Calcinação na Preparação de Membranas Zeolíticas	SANTOS <i>et al.</i>	2001
Síntese de Filmes de Zeólita ZSM-5 e Y Sobre Membranas Cerâmicas	SANTOS <i>et al.</i>	2003

Síntese e Caracterização de membrana zeolítica (NaZSM-5/ $\alpha$ -alumina)	CRISPIM <i>et al.</i>	2009
Síntese e caracterização dos Sólidos: Zeólita MCM-22 e Membrana zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -alumina).	BARBOSA, A. S.	2009
Síntese de Membrana zeolítica (Zeólita Y/Membrana cerâmica) visando sua aplicação na catálise.	ARAÚJO, A. P.	2010

SANTOS *et al.*, (2000) quando estudaram a síntese e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5, utilizaram membranas de alumina anódica impregnada com a zeólita ZSM-5 calcinada no forno com fluxo de nitrogênio e ar, e na mufla à 500 °C com intuito de esclarecer o efeito da calcinação. Para tanto foram realizadas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. De acordo com a difração de raios X foi possível observar que as membranas zeolíticas preparadas e calcinadas apresentaram características de materiais cristalinos. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou que a camada da zeólita ZSM-5 sobre a membrana de alumina anódica calcinada é homogênea.

Já SANTOS (2001) estudou a síntese de filmes de zeólitas ZSM-5 e Y sobre membranas cerâmicas, e utilizou como suporte membrana de alumina anódica da Whatman, com 0,02 micrômetros de poro e 25 milímetros de diâmetro. De acordo com os resultados obtidos por difração de raios X, foi possível identificar as fases das zeólitas puras, da membrana pura e da membrana zeolítica. A partir da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que a morfologia dos cristais apresentou uma camada irregular das zeólitas sobre as membranas.

SANTOS *et al.*, (2001) dando continuidade aos trabalhos anteriores realizaram a impregnação da zeólita ZSM-5 sobre uma membrana de alumina anódica e verificaram o efeito da calcinação. As técnicas analíticas utilizadas foram: difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Neste trabalho

foram sintetizadas membranas de alumina anódica impregnada com a zeólita ZSM-5 calcinada em forno com fluxo de nitrogênio e ar, e na mufla à 500 °C com o intuito de esclarecer o efeito da calcinação. A difração de raios X revelou que as membranas zeolíticas preparadas e calcinadas na mufla e no forno eram cristalinas. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou que a camada da zeólita ZSM-5 sobre a membrana de alumina anódica calcinada na mufla e no forno eram homogêneas. Foi possível então identificar a morfologia da zeólita nas membranas impregnadas.

CRISPIM *et al.*, (2009) prepararam membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina), utilizando o método de síntese hidrotérmica com semente (método do crescimento secundário). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X onde confirmou-se a formação da membrana zeolítica.

BARBOSA (2009) desenvolveu materiais do tipo: zeólita MCM-22, suporte cerâmico e membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina). A preparação das zeólitas MCM-22 foi realizada pelo método da síntese hidrotérmica, variando o tempo de cristalização de 8 a 10 dias. Foram realizadas caracterizações por DRX, EDX, MEV e ATD/TG. O suporte cerâmico foi preparado através da técnica de conformação e posteriormente submetido a sinterização a 1400 °C/1h e caracterizado por DRX, MEV e Porosimetria de Mercúrio. As membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina) foram preparadas através de três métodos: síntese hidrotérmica, crescimento secundário e mistura mecânica, foram caracterizadas por DRX e MEV. A obtenção da zeólita MCM-22 pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X, e observou-se que o material se tornou mais cristalino com o aumento do tempo de cristalização. A partir das imagens obtidas por MEV, foi possível observar que as zeólitas são constituídas por aglomerados de partículas de forma esférica. Os resultados de DRX para o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) demonstraram que ele apresenta os picos característicos do óxido de alumínio. Devido aos diâmetros médios de poros obtidos por porosimetria de mercúrio, o suporte pode ser classificado como de microfiltração. Através do método de síntese hidrotérmica observou-se que não ocorreu a formação de cristais da zeólita MCM-22 na membrana zeolítica, sendo

observados no DRX apenas os picos característicos da alumina. De acordo com o DRX para o método do crescimento secundário, observou-se que a zeólita MCM-22 sintetizada sobre o suporte cerâmico apresentou estrutura cristalina. O difratograma para a mistura mecânica mostrou picos característicos da zeólita MCM-22 e do suporte cerâmico, confirmando a formação da membrana zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -alumina). Através do MEV verificou-se na membrana zeolítica que os cristais com formatos esféricos encontravam-se dispersos no suporte cerâmico  $\alpha$ -alumina.

ARAÚJO (2010) desenvolveu membranas zeolíticas do tipo (zeólita Y/ $\alpha$ -alumina) utilizando o método do crescimento secundário. A zeólita Y foi sintetizada por meio do método hidrotérmico e caracterizada através das técnicas de EDX, DRX e MEV. A membrana zeolítica (zeólita Y/ $\alpha$ -alumina) foi caracterizada por DRX e MEV. Os resultados obtidos mostraram que os sólidos: zeólita Y, suporte cerâmico e membrana zeolítica foram formados. Os difratogramas de raios X indicaram que os processos de síntese hidrotérmica e conformação conduziram a formação da zeólita Y e suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina). A obtenção da membrana zeolítica pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X. A partir das imagens obtidas por MEV foi possível observar a formação de um filme zeolítico homogêneo sobre a superfície do suporte cerâmico.

Como se pôde observar, a tecnologia na área de membranas zeolíticas tem se desenvolvido nos últimos anos, os esforços tem se concentrado no melhoramento da síntese, buscando cada vez mais se obter materiais com alta performance e com baixo custo de produção. Isto 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 bastante promissora.

Sendo assim, este trabalho vem contribuir ainda mais com os demais trabalhos pertencentes ao grupo de pesquisa do LABNOV, no sentido de desenvolver membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) de maneira eficaz e que seja economicamente viável. Para isso foi necessário utilizar as técnicas de

síntese de membranas zeolíticas pelo método direto “in situ” e o método de crescimento secundário (semeado).

## 1.1. Justificativa

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

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral sintetizar membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) em escala de laboratório utilizando a técnica de síntese hidrotérmica sucessiva – Método Direto “in situ”, e utilizando o Método Secundário – Semeado.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar a zeólita ZSM-5 através do método convencional (síntese hidrotérmica);
- Sintetizar os suportes cerâmicos ( $\alpha$ -alumina);
- Sintetizar membranas zeolíticas (ZSM-5/  $\alpha$ -alumina) através do método direto “*in situ*” e pelo método secundário;
- Caracterizar a zeólita ZSM-5 através de Difração de raios X (DRX), Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (TGA/DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar os suportes cerâmicos ( $\alpha$ -alumina) através das técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Porosimetria de Mercúrio; e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar as membranas zeolíticas (ZSM-5/  $\alpha$ -alumina) por meio das técnicas: Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Estudar a resistência térmica das membranas zeolíticas obtidas por o Método Direto “*in situ*” e pelo Método Secundário.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Zeólitas

#### 2.1.1. Fundamentos e Características

A primeira zeólita mineral (stilbita) foi descoberta na Suécia, pelo Barão Cronstedt (1756); no entanto apenas em 1926 as características de adsorção das zeólitas (em especial a chabazita) foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo, assim, o termo “peneira molecular”. No final da década de 40 surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, primeiramente a mordenita e depois a produção comercial das zeólitas A, X e Y. A grande explosão ocorreu nas décadas de 80 e 90, com o desenvolvimento de espécies com microporos polimórficos baseados em aluminofosfatos e metalosílica. Pesquisas recentes têm se preocupado em estudar zeólitas que “limpem” os processos de produção, adequando o produto às exigências ecológicas, mas evitando-se um aumento significativo dos custos (BRAGA e MORGON, 2007).

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca de íons e a adsorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, a qual deriva das palavras gregas, zeo: que ferve, e lithos: pedra. Hoje em dia, esse termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns. Eles constam de um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (T = Si, Al, B, Ga, Fe, P, Co,...) unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa (PACE, 1990).



As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional composta por um conjunto de cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível. A estrutura apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å conforme o tipo de estrutura (Figura 2.1). Os elementos estruturais são os tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio comuns, originando assim uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros  $AlO_4$  são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. As cavidades são ocupadas por moléculas de água. Entre as zeólitas mais comuns estão as zeólitas A, X, e Y, Mordenita, Erionita, ZSM-5 e ZSM-11 (AGUIAR e NOVAES, 2002).

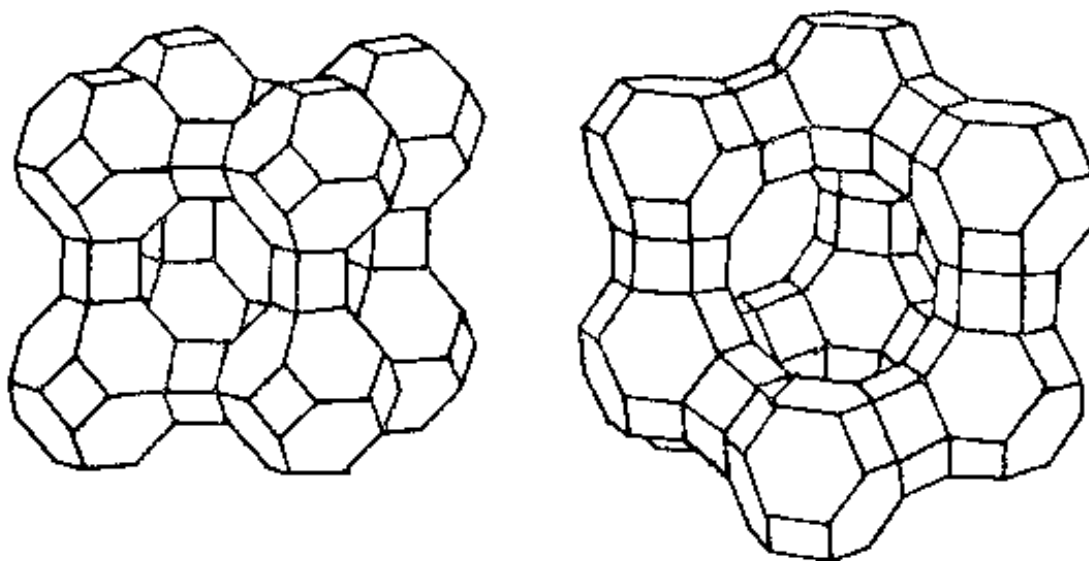


Figura 2.1: Exemplos de Zeólitas

Fonte: AGUIAR e NOVAES, 2002

À medida que as suas propriedades foram sendo descobertas, pesquisas começaram a ser desenvolvidas no sentido de se avaliar as possíveis aplicações comerciais em larga escala das zeólitas. Foi, então, que surgiram as primeiras

zeólitas sintéticas, que têm a vantagem de serem monominerálicas e possuírem apenas um tipo de cátion de troca com capacidade de troca iônica. Além disso, tamanhos de cristal e dimensões de poros pré-estabelecidos e um grande valor agregado, apresentando usos em diversas áreas, destacando-se seu uso em adsorventes para purificação de gases, troca iônica em detergentes, aplicações na indústria petroquímica e na síntese de produtos orgânicos em geral. As principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação, baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores (JUNIOR *et al.*, 2005).

Mesmo existindo várias zeólitas naturais, a indústria direciona seus investimentos à produção de catalisadores zeolíticos sintéticos. A isto pode-se atribuir três razões principais: as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um reservatório para outro e mesmo se tratando do mesmo depósito não há como se obter zeólitas de mesma composição e, a indústria, ao contrário da natureza, pode desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas para obtenção de catalisadores que sejam otimizados e específicos aos seus interesses (BRAGA e MORGON, 2007).

As zeólitas despertaram muita atenção no campo da catálise industrial pelas propriedades únicas conferidas pela natureza da sua rede cristalina. A sua seletividade molecular própria permite o controle sobre o tipo de moléculas que podem difundir na rede cristalina e chegar aos centros ativos da zeólita. A conformação estrutural da rede pode ainda interferir na formação dos produtos (FIGUEREDO, 2007).

A natureza microporosa das zeólitas permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho, que a abertura dos poros (Figura 2.2). Cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de tamanhos específicos. A Tabela 2.1 exemplifica tamanhos de poros

característicos para algumas das zeólitas mais citadas, assim como o número de átomos de Si ou Al que constituem o perímetro das aberturas (BRAGA e MORGON, 2007).

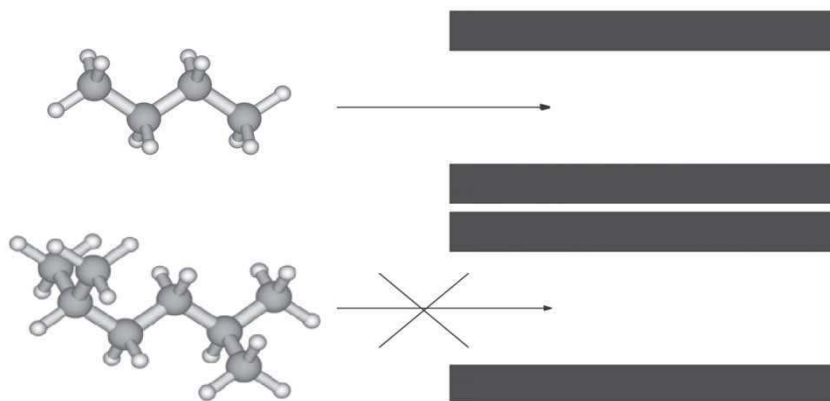


Figura 2.2: Princípio básico de uma peneira molecular

Fonte: BRAGA e MORGON, 2007

Tabela 2.1: Diâmetro e átomos constituintes de algumas zeólitas<sup>1</sup>

Zeólita	Diâmetro (nm)	N° (Si + Al)
A	0,41	8
Y	0,74	12
Mordenita	0,65 x 0,70	128
	0,26 x 0,57	
ZSM-5	0,53 x 0,56	10
	0,51 x 0,55	

<sup>1</sup>Duas dimensões referem-se a aberturas não circulares

Fonte: BRAGA e MORGON, 2007

Zeólitas estruturalmente diferentes, com propriedades características, podem ser obtidos ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, como temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e íons catiônicos. O tipo de cátion presente, por ex., pode dirigir a estrutura a ser formada, agindo como um “molde” (“*template*”). Assim, cátions sódio facilitam a formação de estruturas com duplos anéis de seis membros, enquanto grandes

cátions orgânicos podem levar a um aumento do volume dos canais (BRAGA e MORGON, 2007). Zeólitas do tipo MFI são sintetizadas frequentemente usando cátions de tetrapropilamônio como agentes direcionadores de estrutura, estes direcionadores devem ser removidos pela calcinação no ar para obter bons desempenhos dos materiais porosos (HASEGAWA *et al.*, 2007).

### 2.1.2. Zeólitas do Tipo ZSM-5

Em 1962, as faujazitas sintéticas X e Y foram introduzidas, em escala industrial, para catalisarem o craqueamento do óleo cru. Além das zeólitas serem várias vezes mais ativas cataliticamente que os processos que usavam sílica/alumina amorfas, estes proporcionavam a obtenção de gasolina em larga escala e de boa qualidade. A partir da inclusão do direcionador de estrutura durante o processo de síntese, novas zeólitas da família das ZSM (“Zeolite Socony Mobil”) passaram a ser produzidas. Durante 10 anos (1965-1975) as indústrias Mobil e Union Carbide obtiveram uma vasta variedade destas zeólitas. A partir de então, novos processos petroquímicos, baseados em catálise por seletividade geométrica (“*shape-selective*”), como isomerização do xileno, síntese de aminas, alquilação do tolueno para p-xileno, síntese de etilbenzeno, etc, estiveram sempre presentes (BRAGA e MORGON, 2007).

A zeólita ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em angström) faz parte da família pentasil. Caracteriza-se por um alto teor de silício ( $\text{Si/Al} > 15$ ). Na estrutura há um sistema com dois tipos de canais elípticos que se entrecruzam (Figura 2.3), um dos quais é retilíneo (abertura de  $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$ ) e o outro sinuoso (abertura de  $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) (GIANNETTO, 1990; FOLETTO *et al.*, 2000).

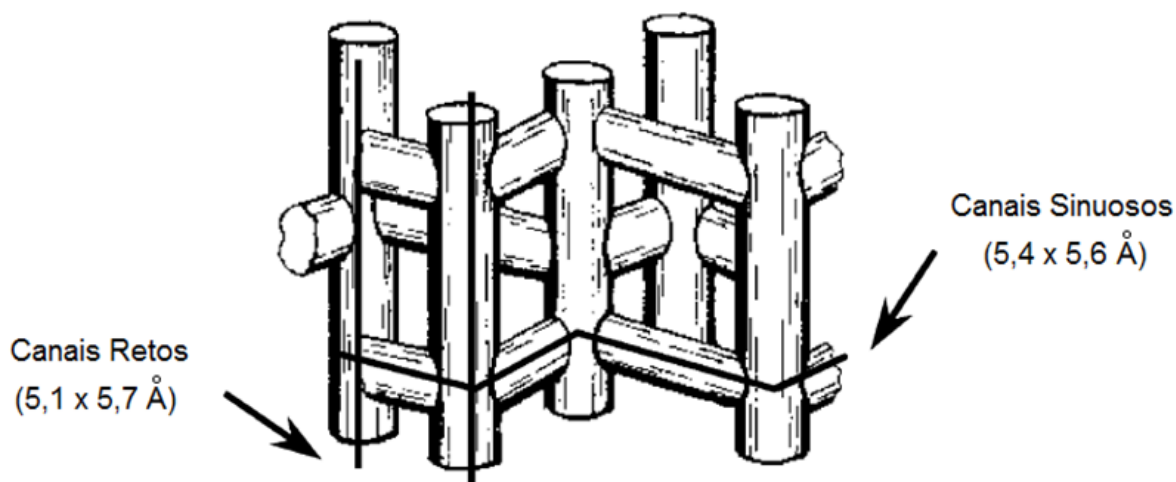


Figura 2.3: Sistema de poros da zeólita ZSM-5

Fonte: Adaptado de GIANNETTO, 1990

A ZSM-5 possui muitas aplicações industriais devido à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida. Nas zeólitas sintéticas, uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, cátions esses provenientes diretamente da síntese ou por troca iônica posterior ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , cátions orgânicos diversos) (FOLETTTO *et al.*, 2000).

A síntese da zeólita ZSM-5 é bem conhecida na literatura. Na síntese destes materiais utilizam-se vários reagentes: sílica, aluminato de sódio, hidróxido de sódio, água, reagente orgânico (“*template*”) etc. A síntese é realizada em autoclaves com aquecimento e a cristalização da fase zeolítica leva de alguns dias a duas semanas. Na busca de novas rotas de síntese da zeólita, é interessante obter as fases zeolíticas em menores tempos e empregando menores quantidades de reagentes orgânicos (viabilidade econômica) (MIGNONI *et al.*, 2007).

Tem crescido a atenção dada à síntese, às propriedades e às aplicações das zeólitas ZSM-5. Muitos direcionadores de estrutura foram relatados para a síntese das zeólitas ZSM-5, tais como o brometo de tetrapropilamina. As propriedades físico-químicas das zeólitas ZSM-5 são influenciadas pelo composto usado como direcionador, a composição do gel, a natureza dos reagentes e outros fatores. É de grande importância esclarecer se a ZSM-5 sintetizada com

direcionadores diferentes apresentam propriedades diferentes (SANG *et al.*, 2004).

## 2.2. Processos de Separação por Membranas

### 2.2.1. Membranas

Segundo Habert *et al.*, (2006), uma membrana, de maneira geral, é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Figura 2.4). As membranas são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos (SILVA e LIRA, 2006).

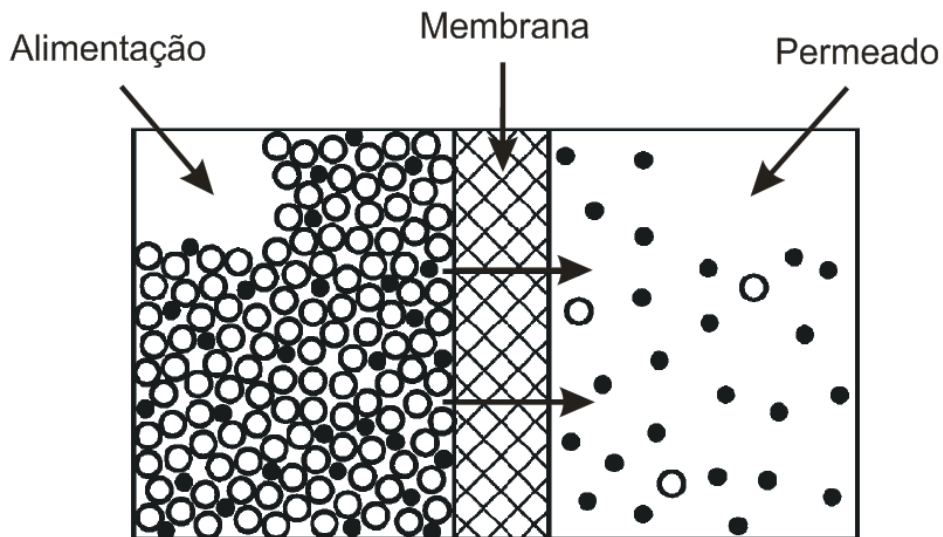


Figura 2.4: Representação do processo de separação por membrana

Fonte: Adaptado de BOWEN *et al.*, 2004

Há um grande interesse nas membranas feitas de materiais inorgânicos, tais como a cerâmica e os metais para aplicações em processos de separação,

devido às suas características superiores de estabilidades térmica, mecânica e estrutural, e da resistência química. A fim de desenvolver uma geração nova de membranas resistentes a altas temperaturas, os pesquisadores se empenharam no desenvolvimento das membranas inorgânicas. As membranas inorgânicas podem ser classificadas em dois tipos, as nonoporosas (denso) e as porosas. Baseado na definição da IUPAC, os materiais porosos, tais como adsorventes e as membranas porosas, são classificadas com relação a seu tamanho do poro, como segue: os poros com as larguras que excedem aproximadamente 50 nanômetros são chamados *macroporos*; os poros com larguras entre 2 e 50 nanômetros são chamados *mesoporos*; e os poros com as larguras que não excedem aproximadamente 2 nanômetros são chamados *microporos*. As membranas usadas nas aplicações práticas de hoje são na maior parte macroporosas com diâmetros de poro de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ . Incluem a alumina, a zircônia, e as membranas de vidro poroso. As membranas porosas de metal estão disponíveis, embora sejam relativamente limitadas na extensão do uso industrial por causa de seus custos (MATSUKATA e KIKUCHI, 1997).

### 2.2.2. Morfologia das Membranas, Força Motriz e Transporte

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução a ser separada é que vai definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. A figura 2.5 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT *et al.*, 2006).

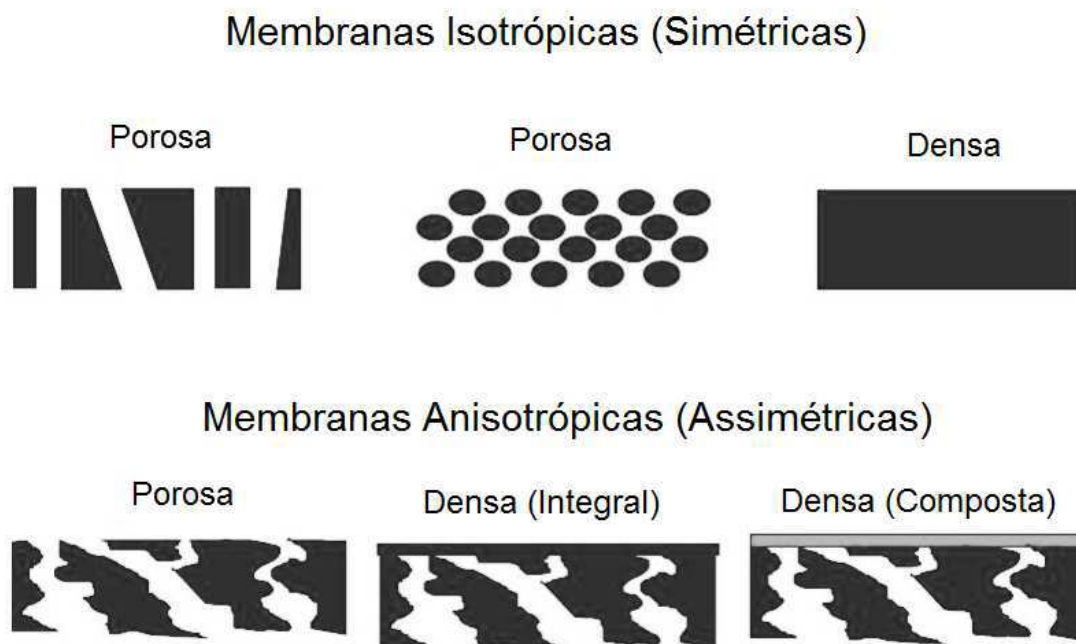


Figura 2.5: Classificação das membranas quanto à morfologia

Fonte: HABERT *et al.*, 2006

Duas classes principais de membranas podem ser descritas: membranas densas (são feitas de metais, híbridas orgânicas-inorgânicas, ou uma mistura de óxidos condutores) e porosas. Os poros podem ser uma característica inerente das estruturas cristalinas (zeólitas, argilas minerais) ou ser obtido pela junção e pela consolidação de partículas pequenas (COT *et al.*, 2000).

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessário a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto



pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (HABERT *et al.*, 2006).

### 2.2.3. Membranas Cerâmicas

Atualmente, a quantidade de pesquisa e o desenvolvimento sobre as membranas inorgânicas cresceram consideravelmente e uma grande diversidade de aplicações e de sentidos potenciais do desenvolvimento emergiu, devido ao progresso da ciência do estado sólido. De um ponto de vista material, desde o desenvolvimento das membranas celulósicas assimétricas para a dessalinização da água em 1960, um número de descobertas das aplicações das membranas foram conseguidas, primeiro com o desenvolvimento das membranas sintéticas poliméricas, depois com a utilização de materiais cerâmicos avançados. A maioria dos polímeros industriais existentes foram aplicados à preparação de membranas. Ainda hoje continuam os projetos e o desenvolvimento de novos polímeros para a aplicação em membranas. Uma evolução similar pode ser notada com os materiais inorgânicos usados em membranas incluindo os óxidos de metais e mais recentemente as zeólitas (COT *et al.*, 2000).

O grande avanço tecnológico alcançado nos processos de produção de cerâmica possibilita a obtenção de membranas com formatos complexos para propiciar grandes áreas superficiais e, assim, adequá-las ao uso em pequenos espaços físicos, aumentando a permeabilidade do sistema. Isto tudo, com um controle rigoroso no tamanho e na distribuição dos poros, para permitir uma alta seletividade e tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltração, ultrafiltração e, mais recentemente, em nanofiltração. O número de aplicações das membranas cerâmicas é imenso e está sempre aumentando. Estima-se que dentre os processos de separação por membranas, as membranas de cerâmica

têm crescido cerca de 15% ao ano, apesar dos conhecimentos detalhados sobre aplicações comerciais ainda serem restritos (SILVA e LIRA, 2006).

A membrana é a chave dos processos em que ela está presente, e as propriedades de transporte (eficiência de permeação e de separação) dos sistemas inorgânicos da membrana dependem, em grande parte, de suas características microestruturais (forma do poro, tamanho, tortuosidade) assim como a estrutura da membrana. O alvo da produção das membranas cerâmicas é obtê-las livre de defeitos com um controle perfeito da estrutura (tamanho do poro, volume do poro e área superficial). A estabilidade térmica de tais materiais é igualmente um parâmetro crucial para as aplicações (COT *et al.*, 2000).

Diversos estudos têm demonstrado que a utilização das membranas cerâmicas apresenta vantagens em relação às poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões. Outro ponto importante é a vantagem que as membranas cerâmicas apresentam em relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (SILVA e LIRA, 2006).

## 2.3. Membranas Zeolíticas

### 2.3.1. Fundamentos e Características

As membranas zeolíticas são camadas cristalinas de uma zeólita depositadas em suportes porosos inorgânicos (Figura 2.6), estas membranas têm o tamanho de poros uniforme (em escala molecular), e conseguem separar moléculas, baseados em diferenças nas propriedades de adsorção e de difusão dessas moléculas (BOWEN *et al.*, 2004).

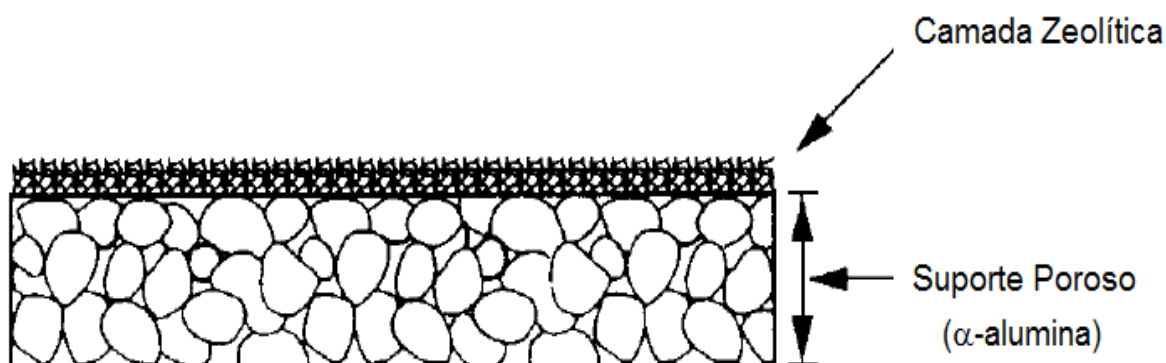


Figura 2.6: Representação esquemática da membrana zeolítica

Fonte: Adaptado de GOBINA, 1998

É o sonho de um engenheiro químico ter uma membrana que possa selecionar moléculas em altas temperaturas. As membranas zeolíticas são uma candidata promissora a concretizar este sonho. A Figura 2.7 mostra o começo das atividades nos anos 80 e desde então se pôde observar um aumento anual do número de trabalhos científicos e patentes relacionados às membranas zeolíticas. O tipo de zeólita preparada mais frequentemente em membranas é a MFI. As razões principais são o conhecimento acumulado na síntese da estrutura de MFI, o diâmetro apropriado do poro (0,55 nm), que é interessante para aplicações industriais, a facilidade relativa da preparação, as modificações possíveis nas composições químicas, e por último, mas especialmente, uma estabilidade térmica e química relativamente alta devido à relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  elevada (CARO *et al.*, 2000).

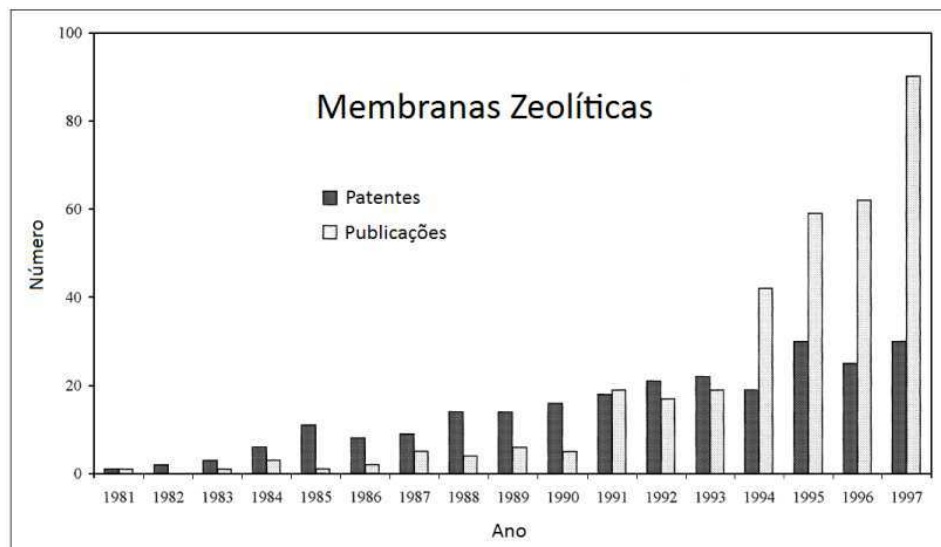


Figura 2.7: Número de publicações e patentes em membranas zeolíticas

Fonte: CARO *et al.*, 2000

As membranas zeolíticas foram uma área de pesquisa ativa por quase duas décadas por causa de seu grande potencial para aplicações nas separações moleculares e nos reatores com membranas. Entretanto, as aplicações industriais das membranas zeolíticas têm sido impedidas até agora, principalmente pelo custo proibitivo da produção da membrana e pela deficiência no desempenho da separação causado pela maior parte por imperfeições das membranas (TANG *et al.*, 2009).

Além de sua resistência térmica elevada e alta resistência mecânica as zeólitas têm as seguintes características vantajosas quando usadas como uma membrana.

1. A superfície interna das zeólitas pode prontamente ser modificada. O tamanho real do poro e a afinidade entre moléculas dependem do tipo de cátion, e são precisamente verificáveis pela troca iônica.
2. A natureza hidrófila/hidrofóbica das zeólitas pode ser ajustada mudando a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . O cátion que equilibra a carga negativa associada com os íons de alumínio da estrutura causa um campo eletrostático nas zeólitas. Assim, os poros da zeólita rica em alumínio são ocupados por

moléculas de água, enquanto uma diminuição no índice de alumínio conduzirá a natureza hidrofóbica.

3. Desde que as zeólitas demonstrem propriedades catalíticas, podem ser aplicadas aos reatores catalíticos de membrana.

Devido a estas razões, um interesse crescente foi observado na preparação das membranas zeolíticas. Considerando que as primeiras membranas zeolíticas foram propostas nos anos 80, estudos delas começaram ser relatados em jornais científicos a partir dos anos 90 (MATSUKATA e KIKUCHI, 1997). As propriedades específicas das zeólitas acopladas com as propriedades da separação por membranas abrem uma grande área onde se podem desenvolver pesquisas para o futuro (COT *et al.*, 2000).

As membranas Zeolíticas carregam uma variedade de aplicações potenciais como a separação e a catálise, sensores químicos, e dispositivos micro-eletrônicos. Com o desenvolvimento de estratégias de síntese, as membranas zeolíticas foram aplicadas com sucesso na separação e na reação catalítica. Uma membrana zeolítica pode distinguir uma espécie nas misturas gasosas e líquidas devido ao efeito “peneira molecular” e/ou à adsorção preferencial (WANG *et al.*, 2009).

As membranas zeolíticas de MFI, em suportes porosos planos ou tubulares, foram investigadas para a separação de gases, reatores catalíticos e aplicações de pervaporação. A porosidade estrutural da zeólita MFI consiste em canais de aproximadamente 5,5 Å de diâmetro, as composições ricas em sílica induzem propriedades hidrofóbicas e uma estabilidade a altas temperaturas (pelo menos 600 °C). Várias outras membranas zeolíticas também foram preparadas LTA (NaA), FAU (NaY, NaX), MOR (Mordenita), FER (ZSM-35, ferrierita), KFI (P) e ANA (Analcima). O método da síntese hidrotérmica foi usado também para preparar materiais zeolíticos como AIPO-5, SAPO-34 e MCM-41 (COT *et al.*, 2000).

As propriedades atrativas inerentes das zeólitas explicam porque a preparação e a aplicação das membranas zeolíticas são o assunto de

intensas pesquisas. Tais propriedades atrativas incluem tamanhos regulares de poros com dimensões moleculares, uma estabilidade térmica elevada, propriedades ácidas ou básicas, propriedades hidrofílicas ou organofílicas, possibilidade de troca iônica. Por combinar suas propriedades de adsorção e de peneira molecular, as membranas zeolíticas foram usadas para a separação de misturas que contêm moléculas não adsorvidas, ou compostos orgânicos diferentes, ou gases/vapores (COT *et al.*, 2000).

Cada vez mais novas aplicações das membranas em células a combustível e em reatores catalíticos de membrana são estudadas. As novas aplicações têm altas demandas e expectativas do material da membrana tal como a estabilidade térmica para aplicações a altas temperaturas, a estabilidade química e a habilidade de esterilização. Apesar de sua variabilidade material e sua tecnologia altamente desenvolvida, as membranas orgânicas poliméricas podem não cumprir as exigências estruturais e funcionais dos novos campos de aplicação. Consequentemente, começaram a crescer as pesquisas sobre as membranas inorgânicas (CARO *et al.*, 2000).

As membranas zeolíticas têm um futuro promissor na aplicação em reatores devido a sua seletividade, permeabilidade e estabilidade no que diz respeito as mais altas temperaturas e aos meios químicos agressivos. Podem especialmente serem usadas para melhorar o rendimento e a seletividade das reações que são limitadas pelo equilíbrio. Estes reatores aumentam a produtividade do processo e podem transformar-se numa alternativa excelente para reatores tradicionais. As membranas zeolíticas em uma unidade podem desenvolver uma dupla função: de catalisador e separador (TAVOLARO e TAVOLARO, 2007).

Em um número crescente, o desenvolvimento e o interesse no uso de revestimentos zeolíticos vêm mostrando-se evidentes. As zeólitas frequentemente estudadas e aplicadas são: A, Y, Mordenita, MFI e BETA, as mesmas são preparadas em suportes diferentes. Geralmente, o revestimento zeolítico no suporte pode ser feito em uma etapa de síntese direta com formação de grandes

ou pequenos cristais. A compatibilidade entre as condições de síntese da zeólita e do material de suporte é desejável (JANSEN *et al.*, 1998).

As aplicações industriais potenciais das membranas zeolíticas em processos contínuos de separação e em processos de reação-separação tendo como base a propriedade de “peneira molecular” das zeólitas têm motivado muitas tentativas e esforços na preparação das membranas zeolíticas. Está havendo um progresso significativo na demonstração do potencial das membranas zeolíticas em separar gases com mistura de hidrocarbonetos usando membranas zeolíticas do tipo MFI e do tipo A (ZHAO *et al.*, 2000).

Membranas zeolíticas são desenvolvidas com o objetivo final de conseguir uma separação em escala molecular em uma única etapa. As membranas são usadas em uma escala mais regular para controlar a alimentação dos componentes ou para separar um produto de uma mistura. Assim os reatores catalíticos de membranas mais procurados, são os que possuem configuração com membrana zeolítica unida com um processo de conversão catalítica para melhorar o desempenho do reator (JANSEN *et al.*, 1998).

As Zeólitas são silicatos cristalinos com disposições regulares de poros em escala de nanômetros que conduzem a uma grande variedade de aplicações importantes que envolvem reação ou a separação preferencial de moléculas pequenas de tamanhos e formas diferentes. As separações são executadas mais facilmente quando a zeólita está sob a forma de uma membrana (uma camada fina desenvolvida em um suporte macroporoso). O design e a otimização dos processos de separação beneficiam a compreensão e modelagem da permeação das membranas zeolíticas. Isto exige por sua vez as informações sobre as propriedades de adsorção da membrana zeolítica, e também as do suporte (HAMMOND *et al.*, 2008).

Os recursos limitados de material e energia transformam-se cada vez mais em um desafio para a produção química futura. De um ponto de vista da engenharia, a intensificação dos processos através de reatores multifuncionais ativou a pesquisa sobre reatores catalíticos de membrana. De acordo com a

definição da IUPAC, um reator de membrana é um dispositivo que combina uma separação (por membrana) e uma reação química em uma única unidade. Esta visão da engenharia de um reator químico de membrana não podia ser realizada devido a uma falta de resistência térmica e estabilidade química das membranas seletivas. Durante os últimos anos, membranas inorgânicas cerâmicas, zeólitas, metais, carbono e materiais híbridos foram desenvolvidos de forma que a realização de um reator químico de membrana foi crescentemente possível (CARO, 2008).

Entre as membranas zeolíticas, as membranas de MFI (ZSM-5) são as mais estudadas por vários pesquisadores, e assim, possuem grande quantidade de informações disponíveis na literatura relativa à sua síntese e aplicação. A estrutura de poros das zeólitas MFI são próximos aos tamanhos de muitas moléculas orgânicas industriais importantes, conseqüentemente sua membrana pode ser usada para a separação de compostos orgânicos com diâmetros cinéticos perto do tamanho de seus poros (FONG *et al.*, 2008).

Apesar do progresso feito no campo das membranas zeolíticas, um número de pontos ainda precisam ser explorados ou estudados como (COT *et al.*, 2000):

- melhorar o controle da síntese e a reprodutibilidade (em grande escala),
- controle de espessura da membrana e local (na superfície ou nos poros do suporte),
- controle da qualidade da membrana, detecção de micro-defeitos e influência no desempenho da membrana,
- extensão da síntese de membranas às zeólitas com poros menores (por exemplo 3 Å),
- esclarecer os mecanismos de transporte (sistemas multicomponentes em baixa e alta temperatura).



### 2.3.2. Conceitos de Preparação de Membranas Zeolíticas

Os principais métodos usados para a preparação de membranas zeolíticas são (NOACK *et al.*, 2005):

- a cristalização "in situ" de uma ou várias camadas zeolíticas,
- a cobertura do suporte com semente seguido da síntese hidrotérmica.

As técnicas de síntese de membranas zeolíticas que ocorrem na literatura podem ser classificadas em dois tipos. A primeira categoria é referida como a "in situ" que é uma técnica de crescimento da camada zeolítica sobre o suporte. Nesta técnica, a superfície de apoio é colocada em contato direto com a solução alcalina contendo os precursores da zeólita, e em seguida, são submetidos 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 apoio. Ao mesmo tempo que ocorrem reações em solução, também ocorre a deposição dos núcleos e cristais na superfície, seguido de sua incorporação na membrana (AUERBACH *et al.*, 2003).

As membranas zeolíticas do tipo MFI (ZSM-5) são preparadas frequentemente pela cristalização "in situ" ou pelo crescimento secundário semeado, sob as circunstâncias hidrotérmicas. As moléculas orgânicas do agente direcionador de estrutura tais como o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e o brometo do tetrapropilamônio (TPABr) são usadas frequentemente para guiar a estrutura do cristal de MFI e facilitar a cristalização. Estas estruturas orgânicas são removidas através da calcinação a 400 °C para liberar os poros da zeólita após a síntese. O método "in situ" de cristalização tem a vantagem do processo direto de síntese. Entretanto, uma repetição nos tratamentos hidrotérmicos pode ser necessária para minimizar os micro-defeitos na estrutura cristalina. Além disso, as condições do suporte podem afetar seriamente a qualidade e a reprodutibilidade da membrana quando os filmes finos de cristais zeolíticos crescem diretamente na superfície porosa do suporte (TANG *et al.*, 2009).

Um diagrama esquemático de um mecanismo plausível para a formação da membrana zeolítica através da síntese hidrotérmica pelo método direto é mostrado na Figura 2.8.

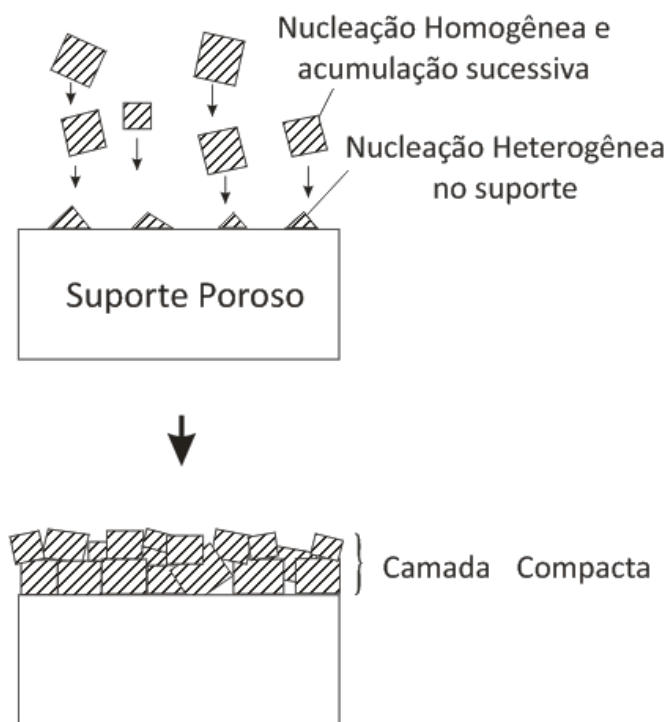


Figura 2.8: Mecanismo de formação da membrana zeolítica

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

Dois estágios críticos importantes devem ser considerados durante a formação de membrana zeolítica: a nucleação e o crescimento dos cristais. 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 embrionários da solução (nucleação homogênea). O processo de nucleação é sensível à composição e a temperatura da síntese, as propriedades físico-químicas do material do suporte e a presença de impurezas. Estas características fazem o processo de nucleação de difícil controle, e podem

contribuir para uma reprodutibilidade da microestrutura ineficiente (FONG *et al.*, 2008).

A segunda categoria é classificada como a técnica de crescimento secundário (ou semeada). Na Figura 2.9 observa-se uma representação esquemática deste método, em que a nucleação é em grande parte dissociada do crescimento da zeólita a partir de uma pequena camada de semente (cristais zeolíticos) pré-depositados na superfície do suporte. A superfície semeada em seguida é exposta a fontes hidrotérmicas sob as condições de crescimento dos cristais da semente para formar um filme contínuo (AUERBACH *et al.*, 2003).

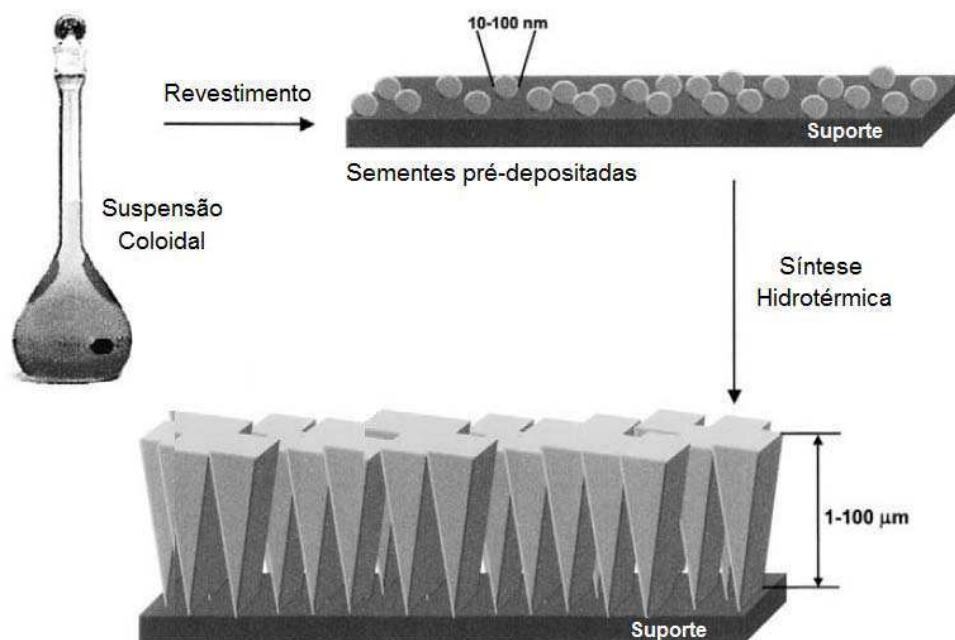


Figura 2.9: Esquema da técnica de crescimento secundário

Fonte: Adaptado de AUERBACH *et al.*, 2003

O método de crescimento secundário semeado tem diversas vantagens em relação ao método direto “in situ” de síntese. Primeiramente, aplicando-se uma camada de semente, que frequentemente é composta de nanocristais zeolíticos, a influência do suporte pode ser eliminada para permitir a reprodutibilidade e controle

muito melhores da qualidade final da membrana. Em segundo lugar, por causa da habilidade dos cristais da semente definirem a estrutura dos cristais da película zeolítica que irão crescer subsequentemente, as membranas de MFI podem ser obtidas na ausência do agente direcionador de estrutura. A síntese na ausência do direcionador não reduz somente o consumo desse composto de custo elevado, mas também evita a etapa da remoção do mesmo (TANG *et al.*, 2009).

Um fluxograma esquemático da técnica do crescimento secundário e apresentado na Figura 2.10.

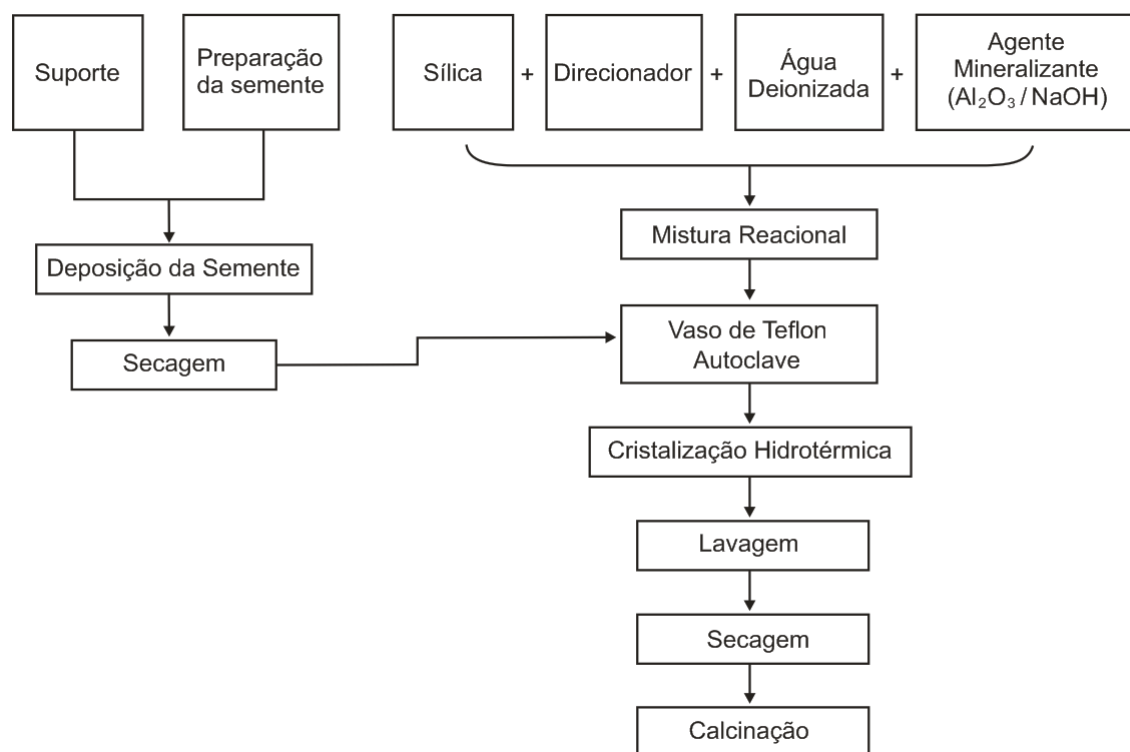


Figura 2.10: Fluxograma da técnica de crescimento secundário

Fonte: Adaptado de FONG *et al.*, 2008

O crescimento secundário de uma camada de sementes zeolíticas depositadas em um suporte é reconhecido atualmente como um dos métodos mais atrativo e mais flexível para a formação de membranas e de películas. O crescimento da membrana semeada fornece o melhor controle do processo de formação da membrana separando a nucleação e o crescimento dos cristais, que

conduz a tempos mais curtos de cristalização. O esquema do processamento consiste em fazer uma suspensão coloidal dos nanocristais zeolíticos que são usados para depositar uma camada de sementes em um suporte. Colocando o suporte semeado na mistura reacional de síntese e tratando sob as condições hidrotérmicas, a membrana contínua será formada por crescimento secundário dos cristais de sementes depositados no suporte. A eliminação da etapa da nucleação, devido à presença dos cristais de semente na superfície do suporte, fornece a flexibilidade no crescimento dos cristais e um melhor controle da microestrutura da película formada assim como a reprodutibilidade (FONG *et al.*, 2008).

As membranas zeolíticas estão sendo sintetizadas tipicamente em duas geometrias para o uso em processos das separações: planar e tubular. No arranjo planar, a permeação ocorre normal ao plano e a mistura a ser separada deve ser alimentada na parte superior ou na parte inferior da membrana. Em uma geometria tubular, a zeólita cresce tipicamente no interior ou a parte externa do tubo (suporte) e a mistura a ser separada é alimentada ao interior do tubo. A permeação ocorre no sentido radial. É mais fácil sintetizar as membranas em uma superfície planar, mas a geometria tubular é mais usada frequentemente em aplicações industriais porque essa geometria é mais apropriada para o controle e porque um tubo tem uma relação mais elevada de superfície-volume do que um disco (HAMMOND *et al.*, 2008).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

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

Neste trabalho foram desenvolvidos os seguintes materiais: zeólita ZSM-5, através do método convencional (utilizando a técnica da síntese hidrotérmica), suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) utilizando a técnica de conformação seguida por sinterização, e membranas zeolíticas através do Método Direto “*in situ*” e pelo Método do Crescimento Secundário.

#### 3.1. Síntese da Zeólita ZSM-5 através do Método Hidrotérmico

A metodologia descrita, síntese hidrotérmica, para obtenção da zeólita ZSM-5 é baseada no método da Mobil®, onde uma etapa essencial durante a síntese é o uso de cátions de tetrapropilamônio (TPA<sup>+</sup>), utilizados como direcionadores da estrutura durante a formação dos cristais da zeólita ZSM-5 (RODRIGUES, 1992; RODRIGUES *et al.*, 2001).

##### 3.1.1. Reagentes Utilizados

- Fonte de alumínio: sulfato de alumínio -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Reagen);
- Fonte de silício: sílica amorfa -  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 200, Degussa);
- Agente mineralizante: hidróxido de sódio - NaOH (Merck);
- Direcionador de estrutura: brometo de tetrapropilamônio -  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  (Aldrich);
- Solvente: água deionizada;
- Corretor de pH: ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Vetec).

### 3.1.2. Método

Foram preparadas três soluções, denominadas de A, B e C:

Solução A: o sulfato de alumínio foi dissolvido em água deionizada em um becker de vidro, sob agitação constante à temperatura ambiente.

Solução B: o brometo de tetrapropilamônio foi dissolvido em água deionizada em um bécker de vidro, sob agitação constante à temperatura ambiente.

Solução C: o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada num becker de vidro, sob agitação constante e após a dissolução, foi adicionada, aos poucos, no centro do becker a sílica, sob agitação constante à temperatura ambiente.

A solução B foi misturada lentamente no becker da solução A, mantendo agitação constante até completa homogeneização, obtendo-se uma nova mistura (A + B).

Foi adicionada a mistura (A+B) ao becker da solução C, sob agitação constante, e após a homogeneização, verificou-se o pH, cujo valor era aproximadamente 12.

Cerca de 1,5 mL de ácido sulfúrico concentrado foi adicionado lentamente, gota a gota, à solução final (na forma de um gel) para o controle do pH, até cerca de 10.

O gel formado foi transferido para um vaso de teflon e inserido em autoclave de aço inox (reator), iniciando-se a síntese hidrotérmica a temperatura de 170 °C em estufa.

### 3.1.3. Cristalização da Mistura Reacional

As autoclaves contendo o gel formado foram levadas à estufa, a uma temperatura de 170 °C, dando início ao processo de cristalização da zeólita

ZSM-5, sem agitação, por um período de 48 horas. A Figura 3.1 apresenta a imagem do gel da síntese da zeólita a ser cristalizada e de um reator (autoclave e um vaso de teflon) utilizado para cristalização da mistura reacional.

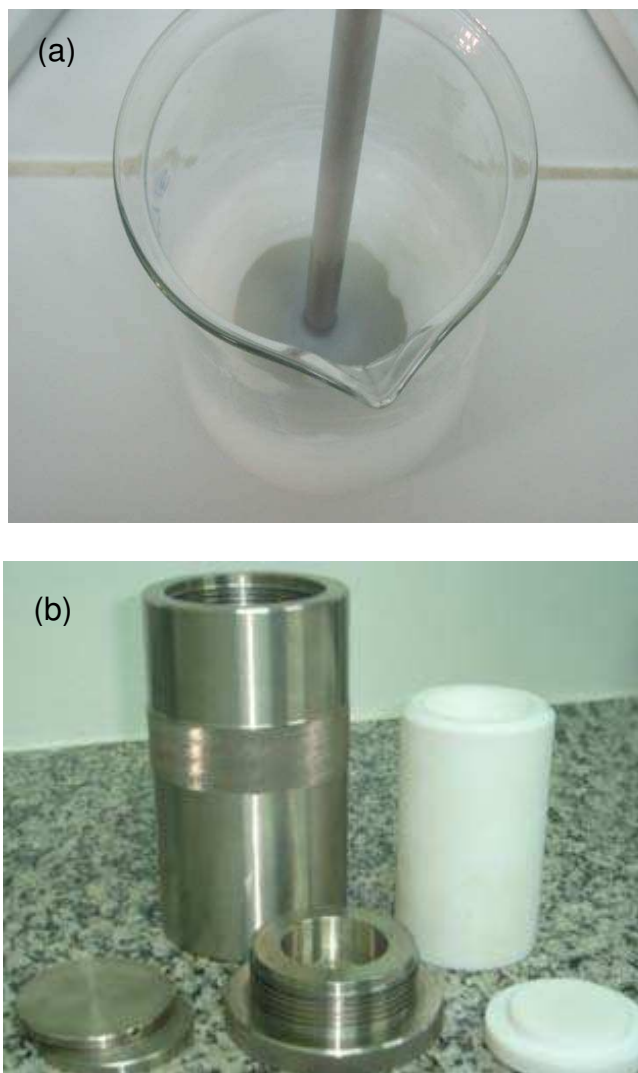


Figura 3.1: (a) Imagem da solução final da síntese da zeólita (ZSM-5) a ser cristalizada; (b) Imagem da autoclave de aço inoxidável (à esquerda) e reator de teflon (à direita) utilizado no processo de cristalização.

#### 3.1.4. Filtração, Lavagem e Secagem

Após a etapa de cristalização, as autoclaves contendo os cristais de zeólita ZSM-5 foram resfriadas. O material obtido, contido no recipiente de teflon foi



submetido a uma filtração a vácuo por meio de um funil de Büchner, e lavados com água deionizada até o efluente ter atingido pH neutro. O precipitado resultante foi transferido para um vidro de relógio e levado à estufa a uma temperatura de aproximadamente 70 °C.

A Figura 3.2 apresenta uma visão geral das etapas de obtenção da Zeólita ZSM-5 através do método hidrotérmico.

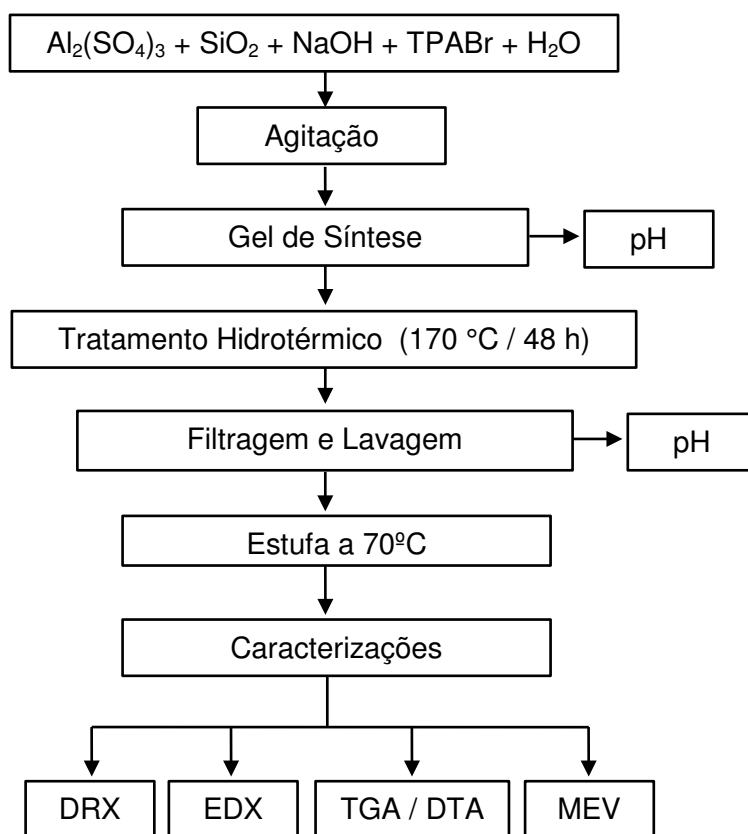


Figura 3.2: Diagrama das etapas do processo de obtenção da Zeólita ZSM-5 através do método hidrotérmico.

### 3.2. Preparação dos Suportes Cerâmicos ( $\alpha$ -alumina)

A metodologia utilizada para confecção dos suportes cerâmicos se deu da seguinte forma: inicialmente uma solução de alumina e álcool etílico foi preparada numa proporção em que 25 % do volume da solução foi de alumina e o restante completou-se com álcool etílico. Em seguida, foi submetida à agitação num

agitador mecânico à temperatura de 50 °C por 2 horas. Após este procedimento, foi posta para secar numa estufa à temperatura de aproximadamente 110 °C por 24 horas. A mistura foi desaglomerada num almofariz e posteriormente submetidas à prensagem mecânica. Os suportes apresentam diâmetro de 26,6 mm e espessura de 3,6 mm (Figura 3.3). Os suportes cerâmicos foram primeiramente submetidos à secagem natural, e após 24 h foram secos em estufa a temperatura de 90 °C onde permaneceram por 48 h. A sinterização do suporte cerâmico foi realizada em forno elétrico laboratorial (mufla) a 1400 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, após alcançada a estabilidade térmica o suporte foi mantido no forno por 1 hora.



Figura 3.3: Suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) sinterizado a 1400 °C

A metodologia descrita para a preparação dos suportes cerâmicos está apresentada na Figura 3.4.

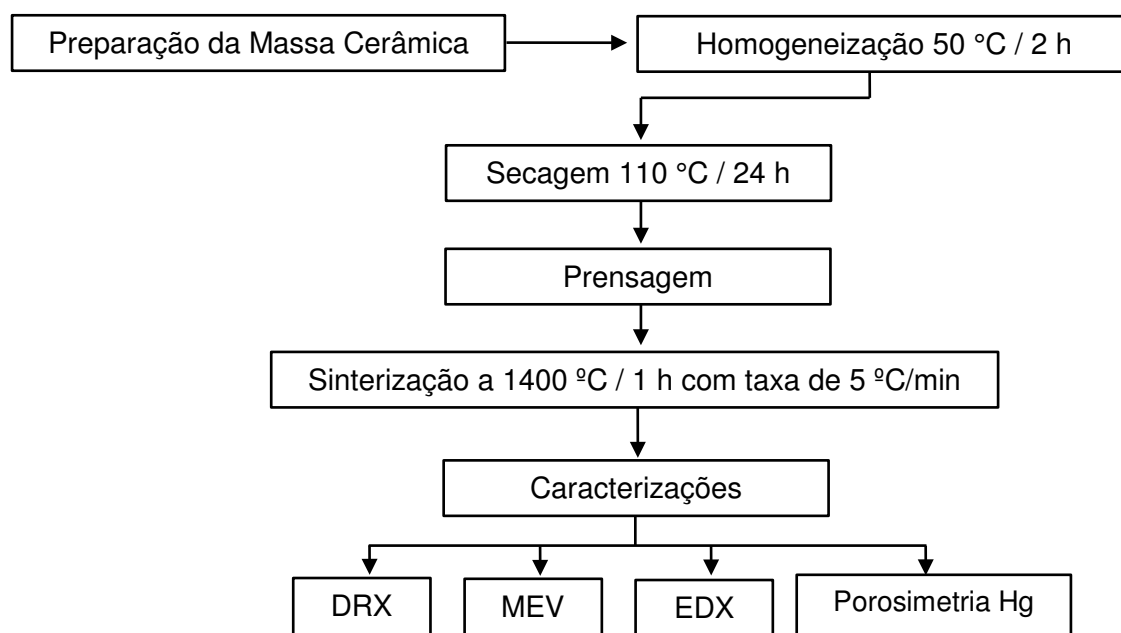


Figura 3.4: Fluxograma das etapas do processo de obtenção do suporte cerâmico

### 3.3. Síntese da Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina)

#### 3.3.1. Reagentes Utilizados

- Fonte de alumínio: sulfato de alumínio -  $Al_2(SO_4)_3$  (Reagen);
- Fonte de Silício: sílica amorfa -  $SiO_2$  (Aerosil 200, Degussa);
- Agente mineralizante: hidróxido de sódio - NaOH (Merck);
- Direcionador de estrutura: brometo de tetrapropilamônio -  $(CH_3CH_2CH_2)_4NBr$  (Aldrich);
- Solvente: água deionizada;
- Corretor de pH: ácido sulfúrico -  $H_2SO_4$  (Vetec);
- Suporte Cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

#### 3.3.2. Método

##### 3.3.2.1. Método Direto “*in situ*”

A metodologia empregada é semelhante à da síntese da zeólita, descrita anteriormente na seção (3.1) síntese da zeólita ZSM-5. Um suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) foi adicionado à solução final (na forma de um gel), então o produto (gel + suporte cerâmico) foi colocado em um vaso de teflon e inserido numa autoclave de aço inox (reator) e levado a estufa a temperatura de 170 °C por 48 horas. Após o tempo de cristalização, as autoclaves foram retiradas da estufa e suas temperaturas baixadas até temperatura ambiente. Os vasos de teflon foram retirados das autoclaves onde verificou-se que um sólido branco estava depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa. Este precipitado pode ser representado pela forma ZSM-5.

A membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) foi retirada do vaso de teflon e em seguida foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de buchner, os cristais foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente.

Em alguns casos é necessário que esta síntese seja feita por repetidas vezes usando o mesmo suporte cerâmico com a finalidade de melhorar a qualidade da membrana zeolítica. Neste trabalho, o procedimento da síntese hidrotérmica foi repetido três vezes.

A Figura 3.5 apresenta uma visão geral das etapas de obtenção da Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) pelo Método Direto “*In Situ*”.

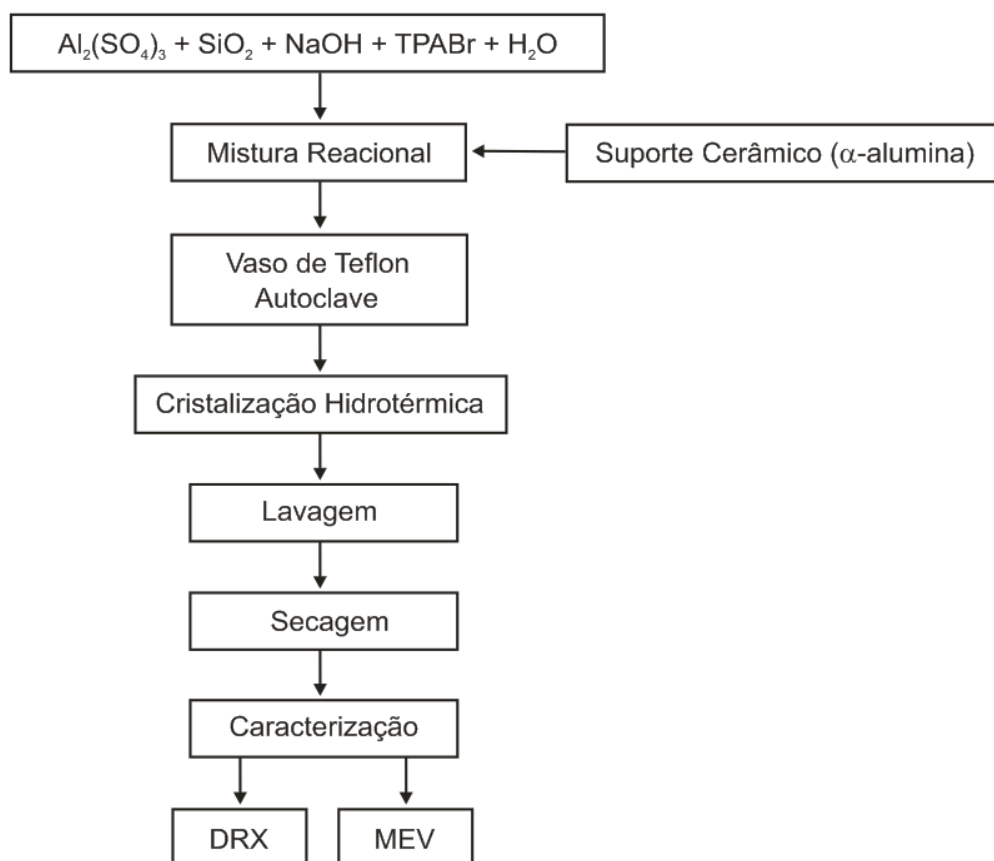


Figura 3.5: Diagrama das etapas do processo de obtenção da Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) pelo Método Direto “*In Situ*”.

### 3.3.2.2. Método do Crescimento Secundário

A metodologia empregada consiste em impregnar uma camada de semente (cristais zeolíticos previamente sintetizados) na superfície do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina. Em seguida este suporte com a camada de semente foi adicionado à mistura reacional (síntese convencional da zeólita ZSM-5), então o produto (gel +

suporte cerâmico) foi colocado em um vaso de teflon e inserido numa autoclave de aço inox (reator) e levado a estufa a temperatura de 170 °C por 48 horas. Após o tempo de cristalização, as autoclaves foram retiradas da estufa e suas temperaturas baixadas até temperatura ambiente. Os vasos de teflon foram retirados das autoclaves onde verificou-se que um sólido branco estava depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa. Este precipitado pode ser representado pela forma ZSM-5.

A membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) foi retirada do vaso de teflon e em seguida foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de buchner, os cristais foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente.

Um diagrama esquemático é apresentado na Figura 3.6, o mesmo mostra uma visão geral das etapas de obtenção da Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) pelo Método do Crescimento Secundário.

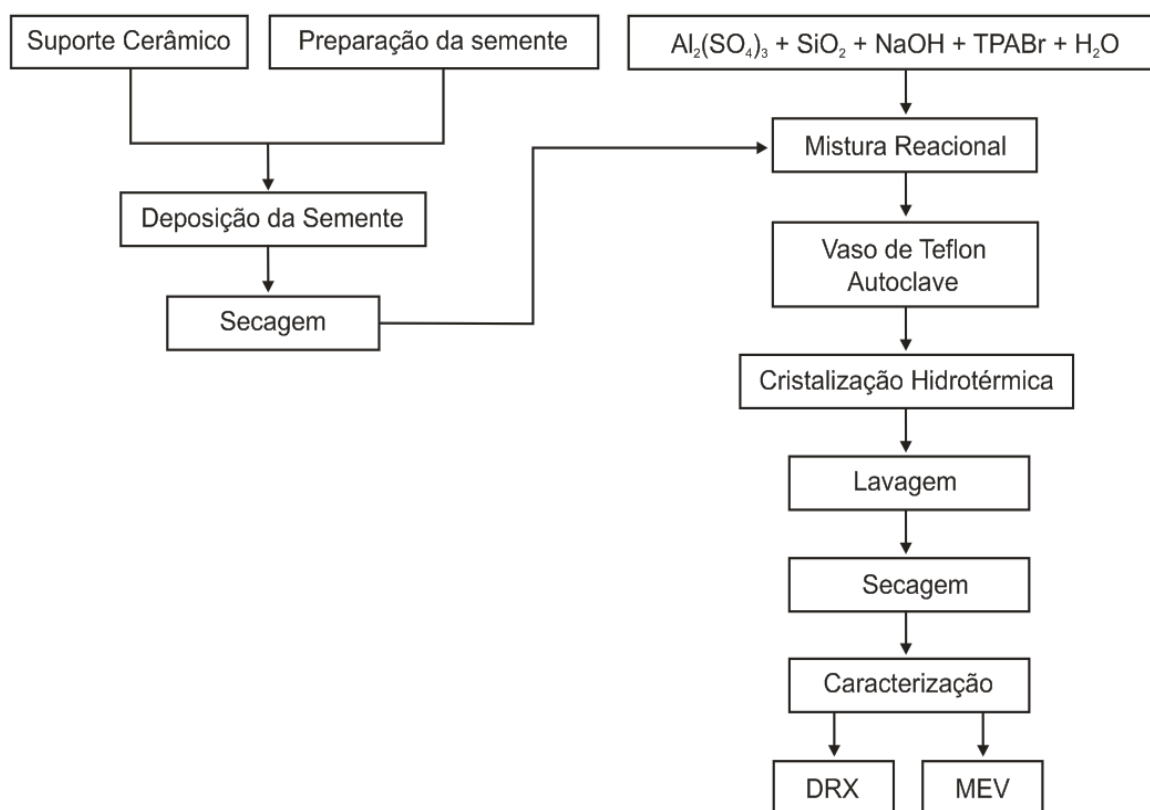


Figura 3.6: Diagrama das etapas do processo de obtenção da Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) pelo Método do Crescimento Secundário.

### 3.4. Caracterizações

#### 3.4.1. Caracterização Mineralógica

##### 3.4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Os ensaios de difração de Raios X foram realizados para identificação das fases cristalinas da zeólita, do suporte cerâmico e membrana zeolítica. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020  $2\theta$  e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de 5 a 50  $^\circ$ , pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### 3.4.2. Caracterização Química

##### 3.4.2.1. Análise Quantitativa de Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A técnica de espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX) é muito versátil e permite a aferição dos elementos químicos presentes nas amostras. É possível determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu 720, no laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

#### 3.4.3. Caracterização Morfológica

##### 3.4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como caracterização física morfológica da zeólita, do suporte cerâmico, e das membranas zeolíticas. Uma imagem de aparência tridimensional é útil para avaliar a superfície de uma

amostra, procurando analisar a presença de defeitos superficiais, uniformidade dos suportes e espessura das camadas presentes. A análise microestrutural realizada através de MEV é utilizada para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais. As amostras foram fixadas em um porta-amostra por uma fita adesivo de carbono. As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, Quanta 200 FEG. Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Recife - Pernambuco.

#### 3.4.3.2. Porometria de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio tem sido extensivamente utilizada como uma técnica experimental para se caracterizar um conjunto de propriedades do meio poroso. O ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio é uma técnica que permite a análise de uma larga faixa de poros (0,003  $\mu\text{m}$  a 360  $\mu\text{m}$ ), além disso, fornece outras informações relativas à estrutura da amostra, como a distribuição de tamanhos de poros, a área de superfície, densidade e a porosidade. O método caracteriza a porosidade de um material através da aplicação de várias pressões em uma amostra imersa em mercúrio. A pressão necessária para introduzir mercúrio dentro da amostra é inversamente proporcional ao tamanho dos poros. A porosimetria para os suportes cerâmicos foi executada em um porosímetro de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.05. Este ensaio foi realizado na Braskem – Centro de Tecnologia e Inovação/ Camaçari – BA.

#### 3.4.4. Caracterizações Térmicas

##### 3.4.4.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (TGA/DTA)

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H, com razão de aquecimento de 12,5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000  $^{\circ}\text{C}$  e o padrão utilizado na DTA foi o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Resíduos Sólidos da Unidade

Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### **3.5. Efeito do Tratamento Térmico sobre a Estrutura**

As membranas zeolíticas foram submetidas aos testes de resistência térmica visando avaliar suas estabilidades.

A análise foi feita em um forno (mufla), e as amostras foram submetidas às temperaturas: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min, depois de alcançada a temperatura desejada as membranas foram mantidas no forno por 1 hora. Após as membranas zeolíticas serem submetidas a cada temperatura, foram realizadas as análises de difração de raios X.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados relacionados às caracterizações da zeólita ZSM-5, do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina), das membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) obtidas por o Método Direto “in situ” e o Método do Crescimento Secundário e por fim o tratamento térmico realizado nas mesmas. A zeólita ZSM-5 obtida neste trabalho através da síntese hidrotérmica na presença do TPABr encontra-se na forma sódica (NaZSM-5).

### 4.1. Zeólita ZSM-5

#### 4.1.1. Difração de Raios X

Na Figura 4.1 é apresentado o difratograma de raios X da zeólita ZSM-5.

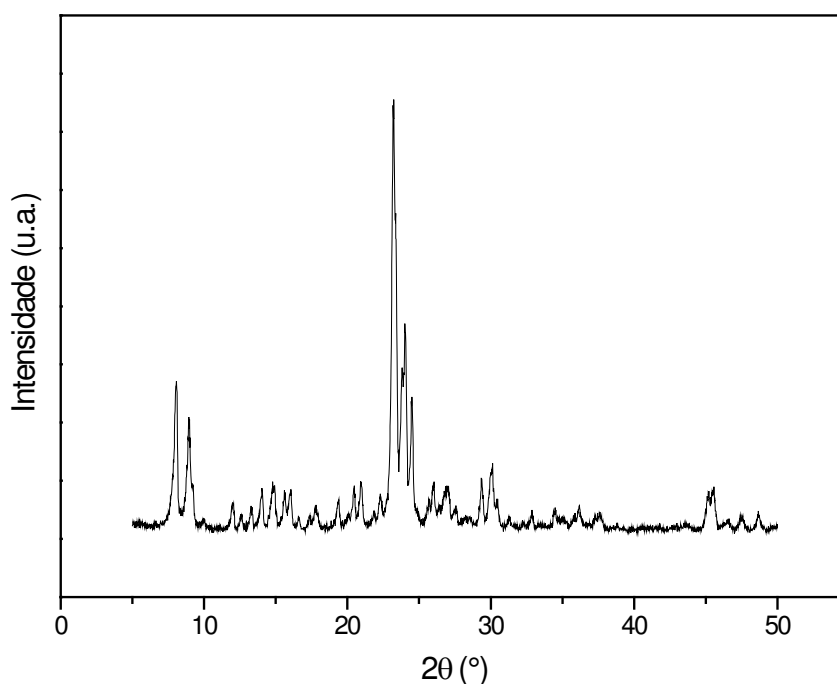


Figura 4.1: Difratograma de raios X da zeólita ZSM-5

De acordo com a Figura 4.1 pode-se observar que o difratograma da zeólita ZSM-5 apresenta a fase cristalina da mesma, com picos característicos da

estrutura do grupo MFI, nos intervalos de  $2\theta = 7 - 9^\circ$  e  $23 - 25^\circ$ , esses picos confirmam a formação da estrutura ZSM-5 da zeólita.

A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos por difração de raios X, comparando-se com padrões IZA (International Zeolite Association).

Tabela 4.1: Parâmetros cristalográficos da zeólita ZSM-5

	Parâmetros de rede (nm)			Volume de cela unitária (nm) <sup>3</sup>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ZSM-5 - Padrão*	2,002	1,989	1,338	5,327
ZSM-5	2,009	1,978	1,343	5,337
Erro Relativo (%)	0,349	0,553	0,373	0,187

\* IZA - Não Calcinada

Diante dos resultados da Tabela 4.1, pode-se observar que os parâmetros cristalográficos calculados para a zeólita ZSM-5 são praticamente idênticos ao padrão IZA não calcinado, não havendo distorções acentuadas na estrutura, indicando que a zeólita cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pnma. A síntese clássica da zeólita ZSM-5 utiliza TPA<sup>+</sup> como direcionador orgânico, o que poderia criar uma distorção na estrutura idealizada como ortorrômbica, visto que durante a análise por DRX a molécula orgânica ainda continua no interior do cristal, localizada na intersecção entre os canais retos e senoidais. Porém, a simetria Pnma já foi comprovada como o grupo espacial estável da ZSM-5 (BRAGA e MORGON, 2007).

#### 4.1.2. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Através da análise química por EDX pode-se analisar a composição química da amostra em questão e a percentagem de cada espécie dentro dela. A

Tabela 4.2 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, da amostra de zeólita ZSM-5.

Tabela 4.2: Composição química da zeólita ZSM-5

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Impurezas (%)	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZSM-5	90,2	7,0	2,8	12,89

De acordo com a Tabela 4.2, é possível observar que a amostra contém uma alto percentual de silício e baixo teor de alumínio na estrutura zeolítica. Isto lhe confere uma alta razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx$  13, característica da estrutura MFI.

Apesar da zeólita ZSM-5 ser caracterizada por possuir um alto teor de silício (Si/Al > 15), alguns autores (Auerbach *et al.*, 2003) sintetizaram ZSM-5 com uma concentração maior de alumínio (Si/Al = 11). Entretanto, a “*Mutinaite*” uma contrapartida natural da zeólita sintética ZSM-5 tem uma relação Si/Al = 7,6 indicando que as aproximações não convencionais podem ser exigidas para cruzar a barreira de Si/Al = 11 (GALLI *et al.*, 1997).

Os óxidos com baixos teores na composição da zeólita, chamados de impurezas, não provocaram mudanças consideráveis nos materiais, sendo consideradas impurezas oriundas dos reagentes utilizados na preparação do material, ou erros provenientes da análise, já que se trata de uma análise semi-quantitativa.

#### 4.1.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (TGA / DTA)

As curvas de TGA e DTA da zeólita ZSM-5 são apresentadas na Figura 4.2.

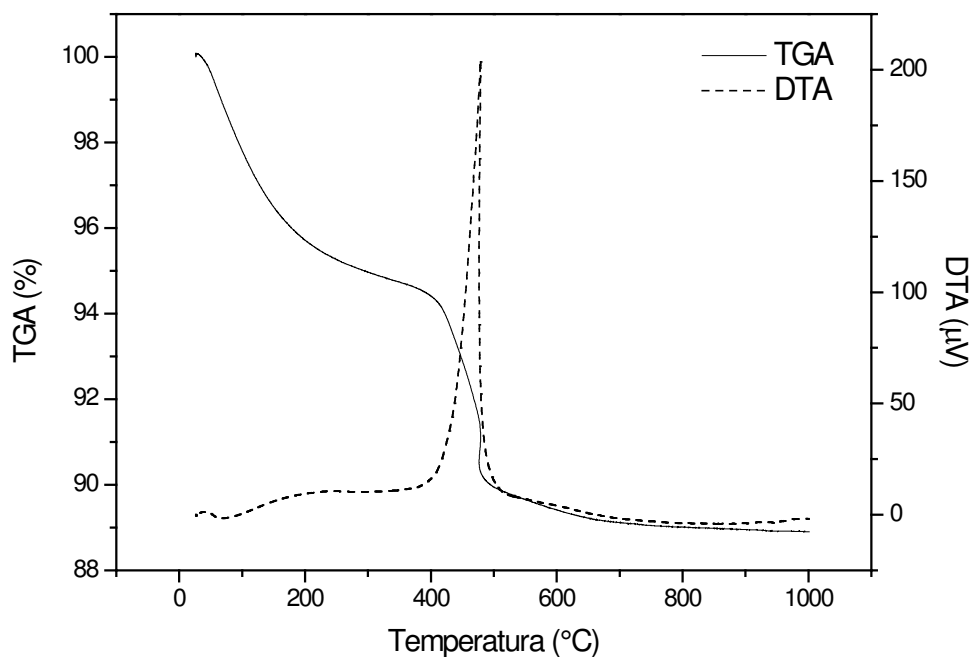


Figura 4.2: TGA e DTA da zeólita ZSM-5

Através da Figura 4.2, pôde-se observar perdas de massa até 200°C, relacionadas à eliminação da água fisissorvida (evaporação de moléculas fisicamente adsorvidas, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados às partículas). Entre 200 e 350°C a perda de massa é resultado da remoção de água fortemente adsorvida e o início da decomposição oxidativa de íons amônio provenientes do agente direcionador. Entre 350 e 500°C, os compostos quaternários de amônio (agentes orgânicos direcionadores de estrutura) ocluídos nos poros e dentro dos canais da zeólita sofreram decomposição em atmosfera oxidante, como a do ar sintético (GONZAGA, 2007).

No caso da Análise Térmica Diferencial (DTA) a variação da temperatura é monitorada da temperatura da amostra em relação a um material de referência que não apresenta liberação ou absorção de calor. Um processo exotérmico é representado por um pico para cima, enquanto que um processo endotérmico é representado por um pico para baixo (GONZAGA, 2007). Na Figura 4.2 pode-se observar um pico na região entre 400 e 500°C característico da reação exotérmica de decomposição do agente orgânico direcionador de estrutura.

#### 4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZSM-5 nas magnitudes de 3000, 10000 e 20000 vezes, respectivamente.

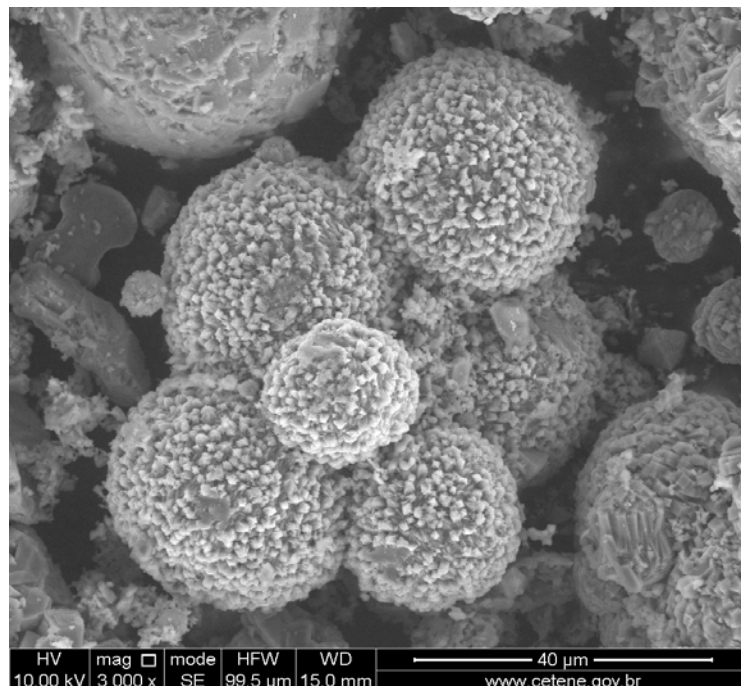


Figura 4.3: Micrografia da zeólita ZSM-5 - 3000x

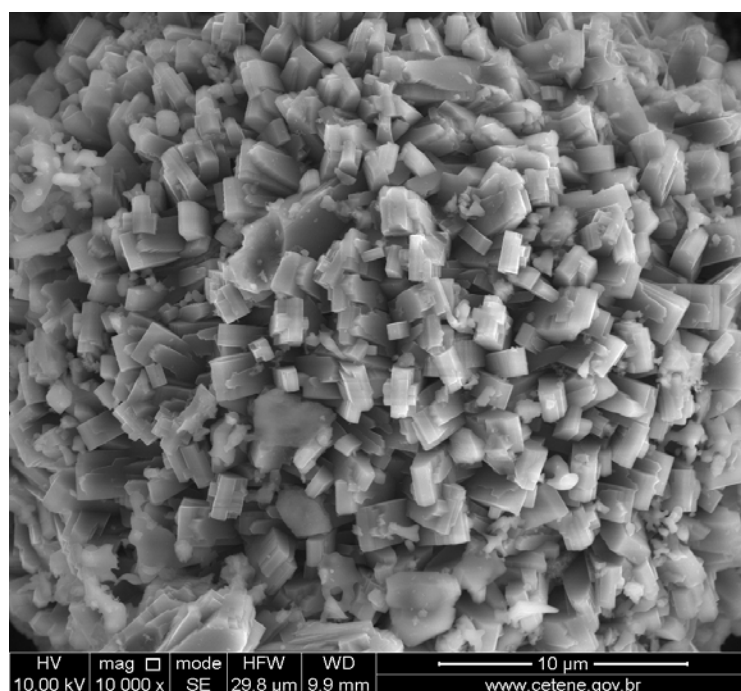


Figura 4.4: Micrografia da zeólita ZSM-5 - 10000x

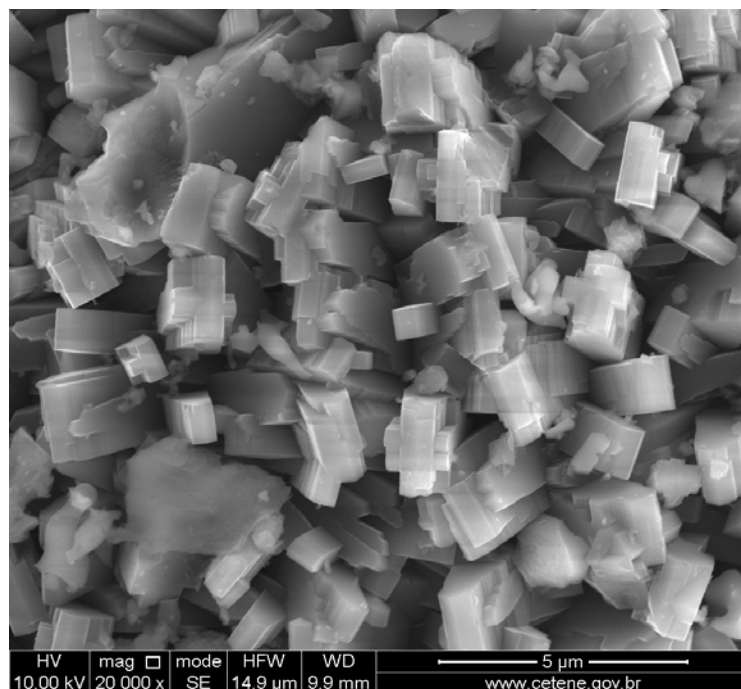


Figura 4.5: Micrografia da zeólita ZSM-5 - 20000x

Através da Figura 4.3 onde a magnitude é de 3000 vezes, pôde-se observar que a amostra é constituída de aglomerados esféricos de pequenos cristais. Estes aglomerados encontram-se na faixa de 6,1 a 41,1  $\mu\text{m}$ .

Nas Figuras 4.4 e 4.5 foi possível observar um aglomerado de cristais, estes cristais têm uma forma cúbica. Na magnitude de 10000 vezes verificou-se que os cristais estão na faixa de 0,44 a 4,9 $\mu\text{m}$ . Já na magnitude de 20000 vezes os cristais encontram-se na faixa de 0,42 a 5,2  $\mu\text{m}$ .

Em geral, em todas as micrografias analisadas observou-se morfologia regular, bem definida, com aglomerados em forma de esferas e cristais cúbicos. A presença de fase amorfa não é observada na superfície dos cristais.

Foletto *et al.*, (2000) sintetizaram a zeólita ZSM-5 e observaram nas microscopias que as partículas apresentaram-se limpas, isoladas e com formas arredondadas, com presença de uma pequena quantidade de material não cristalino. Esses aglomerados encontram-se na faixa de 5,4 a 36,4  $\mu\text{m}$ . O presente trabalho encontra-se em concordância com os autores.

## 4.2. Suporte Cerâmico ( $\alpha$ -alumina)

### 4.2.1. Difração de Raios X

Na Figura 4.6 encontra-se o difratograma de raios X do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

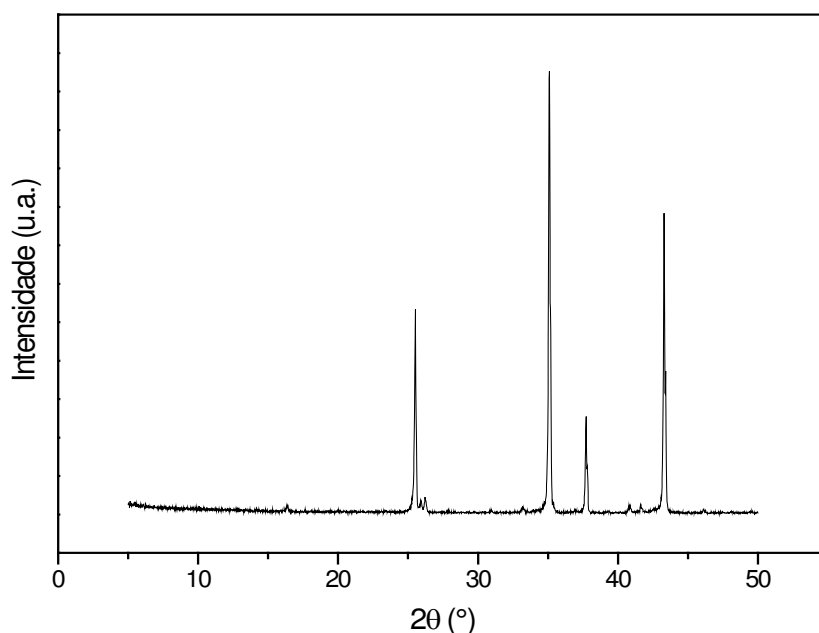


Figura 4.6: Difratograma de raios X do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina)

Através da Figura 4.6 pode-se observar que o difratograma do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) apresenta apenas a formação dos picos característicos da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Os ângulos de difração dos picos característicos da amostra são bem coerentes com os do padrão JCPDS 10-0173 (HUANG *et al.*, 2007). Estes picos estão compreendidos em 25, 35, 37 e 43°. Nenhum pico característico de impureza ou outros compostos são observados.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos por difração de raios X, comparando-se com o padrão JCPDS 10-0173 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Tabela 4.3: Parâmetros cristalográficos do suporte ( $\alpha$ -alumina)

	Parâmetros de rede (nm)			Volume de cela unitária (nm) <sup>3</sup>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\alpha$ -alumina - Padrão*	4,758	4,758	12,991	294,098
$\alpha$ -alumina	4,777	4,777	13,014	296,976
Erro Relativo (%)	0,399	0,399	0,177	0,979

\*JCPDS 10-0173

Através dos resultados da Tabela 4.3, pode-se observar que os parâmetros cristalográficos calculados para o suporte cerâmico são idênticos ao padrão JCPDS 10-0173, os valores de erros relativos não ultrapassam 1% não havendo distorções na estrutura, indicativo de que a  $\alpha$ -alumina cristaliza no sistema hexagonal.

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

A Tabela 4.4 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

Tabela 4.4: Composição química do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina)

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Impurezas (%)
Suporte Cerâmico	1,85	96,64	1,51

De acordo com a Tabela 4.4, é possível observar que o suporte cerâmico é constituído basicamente de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As impurezas (óxidos com baixos



teores) não provocaram mudanças nos materiais, sendo consideradas impurezas oriundas dos reagentes utilizados na preparação dos materiais.

#### 4.2.3. Porosimetria de Mercúrio

A Figura 4.7 apresenta o gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado de mercúrio.

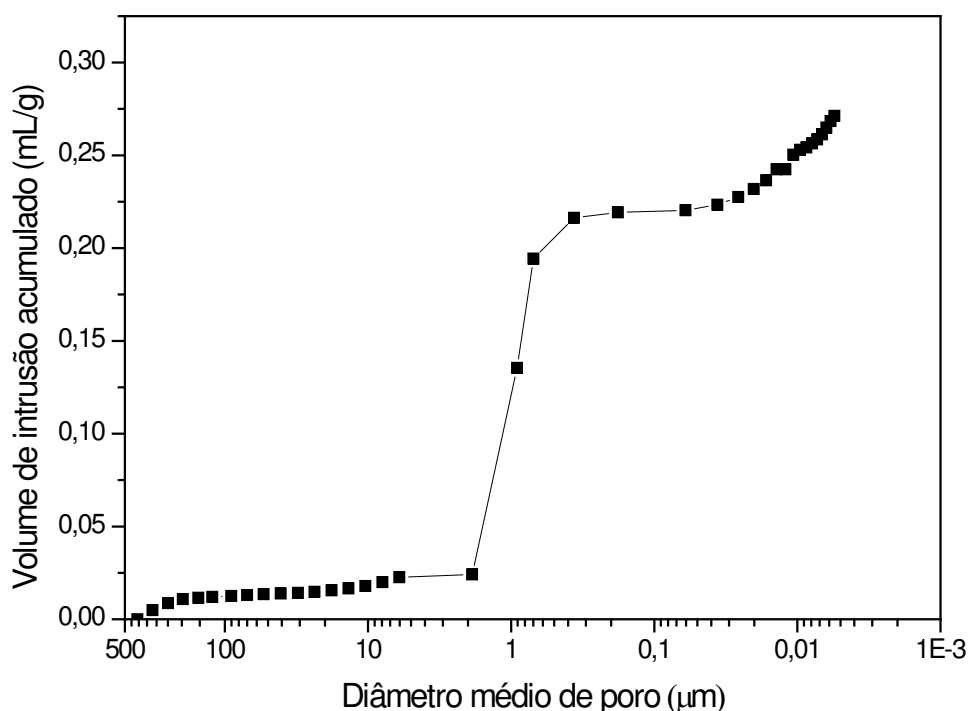


Figura 4.7: gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado de mercúrio no suporte cerâmico

Através da Figura 4.7 pode-se observar que o suporte cerâmico apresenta a maioria dos poros variando em torno de  $0,71 \mu\text{m}$ , como observado na inclinação da curva.

A Figura 4.8 apresenta o gráfico da distribuição dos diâmetros médios dos poros do suporte cerâmico. Verifica-se que o suporte apresenta uma estrutura

unimodal e uma estreita distribuição de poros, sendo este um fator determinante para caracterizá-lo como altamente seletivo na faixa de 0,71  $\mu\text{m}$  (FRANÇA, 2006).

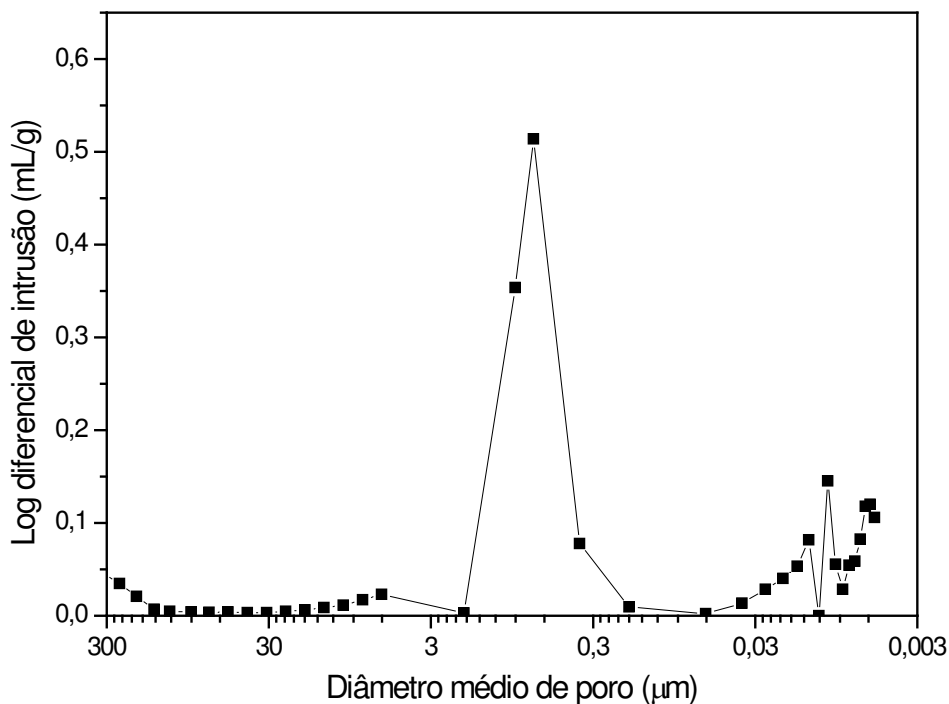


Figura 4.8: Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte cerâmico.

Os valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte cerâmico estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte

	Diâmetro médio dos poros ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade
Suporte cerâmico	0,71	33,37

De acordo com os resultados da Tabela 4.5 pôde-se observar que o diâmetro médio dos poros pode ser classificado como suporte cerâmico de microfiltração. Em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros é muito provável que o suporte tenha alta seletividade.

#### 4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 4.9 apresentam-se as micrografias do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina.

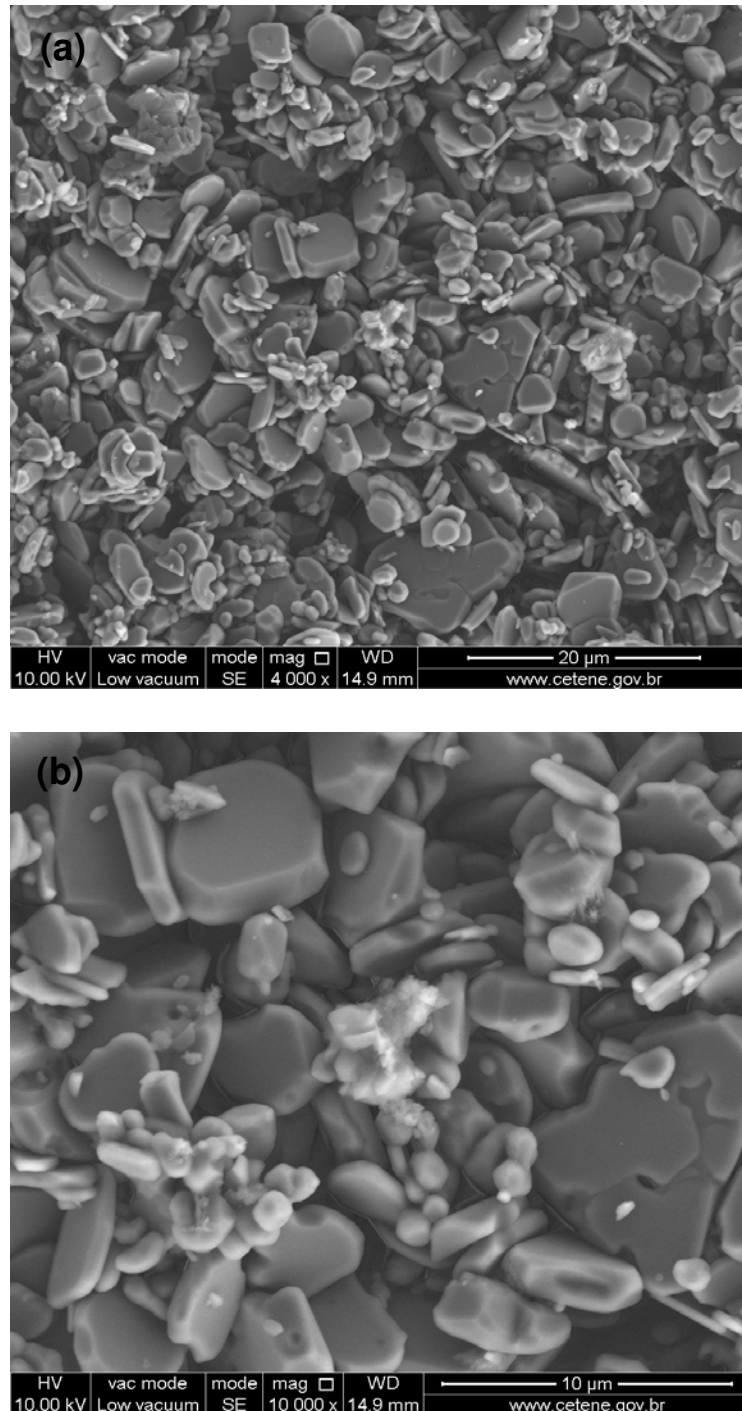


Figura 4.9: Micrografias do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina (a) aproximação de 4000 vezes (b) aproximação de 10000 vezes.

De acordo com a Figura 4.9 (a) e (b) referente às micrografias do suporte cerâmico obtido a 1400 °C, pode-se observar uma microestrutura heterogênea com regiões de grãos grandes e regiões de grãos pequenos de formas irregulares e presença de poros intergranulares. De uma forma geral o suporte cerâmico mostrara-se de forma compacta sem apresentar fissuras sobre as camadas.

### 4.3. Membrana Zeolítica – Método do Crescimento Secundário

#### 4.3.1. Difração de Raios X

Na Figura 4.10 é apresentado o difratograma de raios X da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) obtida através do Método do Crescimento Secundário.

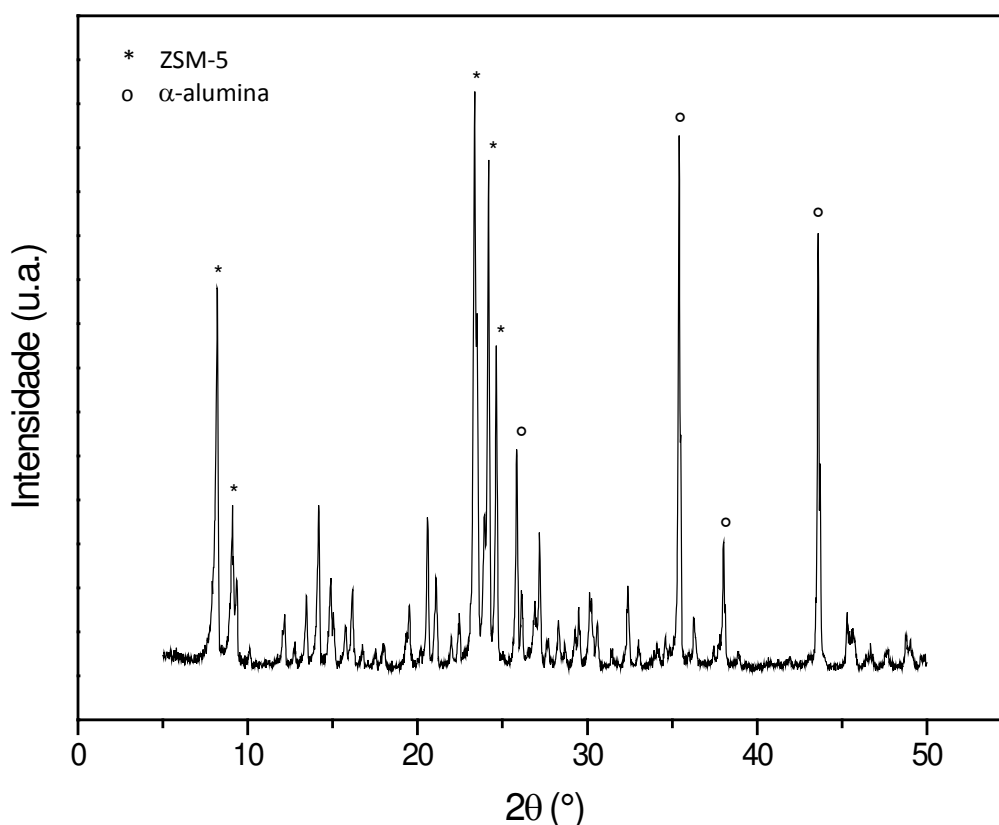


Figura 4.10: Difratograma de raios X da membrana zeolítica - Método do Crescimento Secundário

De acordo com a Figura 4.10 pôde-se observar que o difratograma da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) obtida através do Método do Crescimento Secundário apresenta a fase cristalina da zeólita ZSM-5, com picos característicos da estrutura do grupo MFI, nos intervalos de  $2\theta = 7 - 9^\circ$  e  $23 - 25^\circ$ , esses picos estão indicados na Figura 4.10 com asterisco (\*). Pôde-se observar também a formação dos picos característicos da  $\alpha$ -alumina em  $25, 35, 38$  e  $43^\circ$ , os mesmos estão representados por um círculo ( $^\circ$ ). A formação dos picos característicos da zeólita ZSM-5 e os da  $\alpha$ -alumina confirmaram a formação da estrutura da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina).

#### 4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem de microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário é apresentada na Figura 4.11.

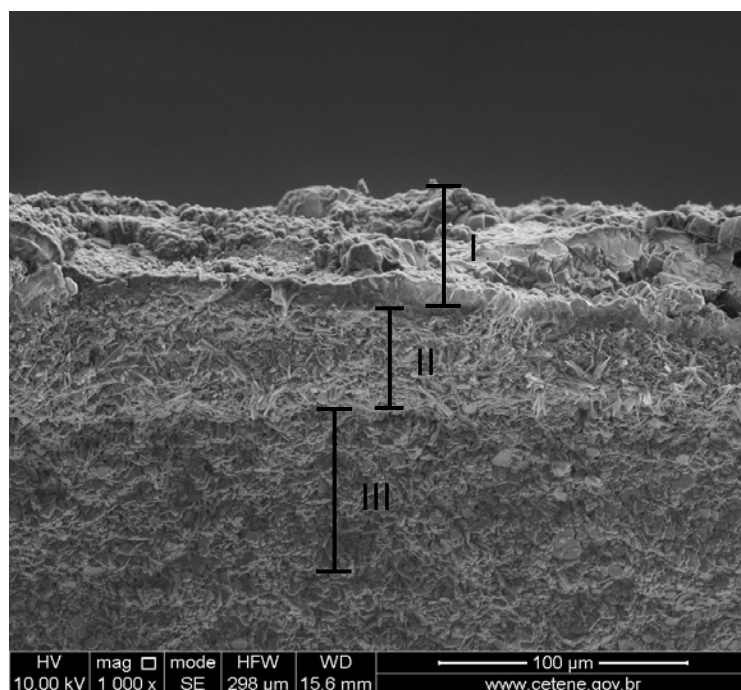


Figura 4.11: Micrografia da secção transversal da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário

Na Figura 4.11 apresenta-se uma micrografia da secção transversal (fraturada) da membrana zeolítica. Através da mesma pode-se observar a formação de três regiões distintas (I, II e III). Na região (I), verifica-se a formação de um filme zeolítico constituído de cristais de ZSM-5, esta camada tem uma espessura de aproximadamente 41,8  $\mu\text{m}$ . Na zona (II), observa-se a imagem da interface entre a zeólita ZSM-5 e o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina), nesta região há uma mistura de cristais zeolíticos e partículas de alumina, esta mistura foi obtida no momento em que foi feita a impregnação (fricção) dos cristais de ZSM-5 previamente sintetizados na superfície do suporte cerâmico, antes de ser submetido ao tratamento hidrotérmico. Esta região tem em média 42,7  $\mu\text{m}$  de espessura. Já na zona (III) observa-se a morfologia do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina), a imagem apresentada por esta camada está de acordo com as Figuras 4.9 (a) e (b), referentes ao suporte poroso de  $\alpha$ -alumina.

Este resultado mostra indicativos da importância da impregnação de cristais de zeólitas na superfície do suporte poroso para se obter uma membrana zeolítica de maneira mais simples e rápida já que neste método são utilizadas as sementes, o que favorece o processo de nucleação da zeólita na superfície do suporte.

ARAÚJO, 2010 sintetizou uma membrana zeolítica do tipo (zeólita Y/ $\alpha$ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário. A micrografia da secção transversal da membrana zeolítica obtida pela autora é bem semelhante à do presente trabalho, a imagem apresenta três regiões distintas: camada de zeólita Y, região de interface (zeólita / suporte cerâmico) e zona com a morfologia do suporte poroso de  $\alpha$ -alumina. Desta forma, pode-se afirmar a concordância deste trabalho com o da autora.

Na Figura 4.12 a imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana zeolítica obtida através do método de crescimento secundário é apresentada.

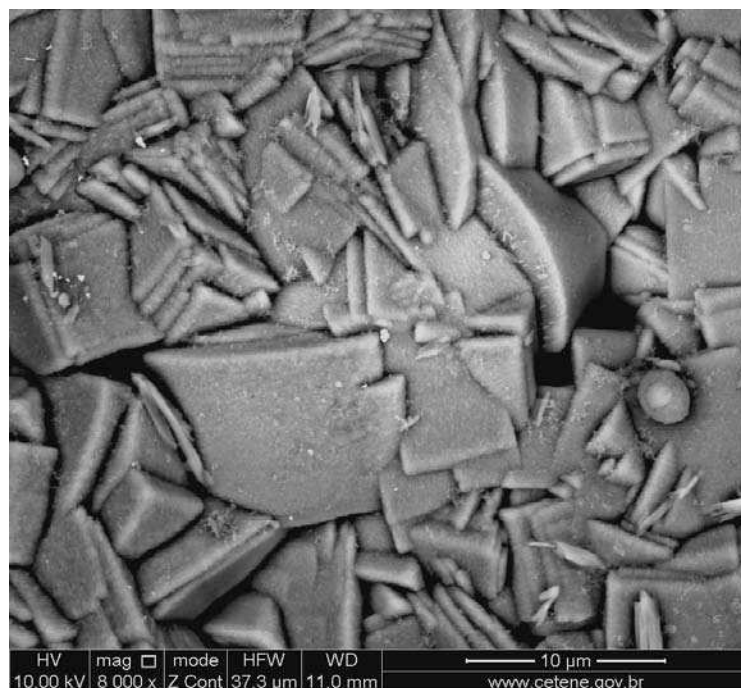


Figura 4.12: Micrografia da superfície da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário

Na Figura 4.12 apresenta-se uma micrografia da superfície da membrana zeolítica. Na imagem é possível observar um aglomerado de cristais da zeólita ZSM-5, estes cristais encontram-se distribuídos de forma heterogênea com regiões de partículas grandes e regiões de partículas pequenas. Os cristais da zeólita foram acumulados fortemente unidos uns aos outros. De uma forma geral a membrana zeolítica mostrara-se de forma compacta sem apresentar fissuras na superfície. A presença de fase amorfa não é observada na superfície da membrana.

#### 4.4. Membrana Zeolítica – Método Direto “*in situ*”

##### 4.4.1. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das três sínteses sucessivas da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) obtida através do método direto “*in situ*” são apresentados na Figura 4.13.

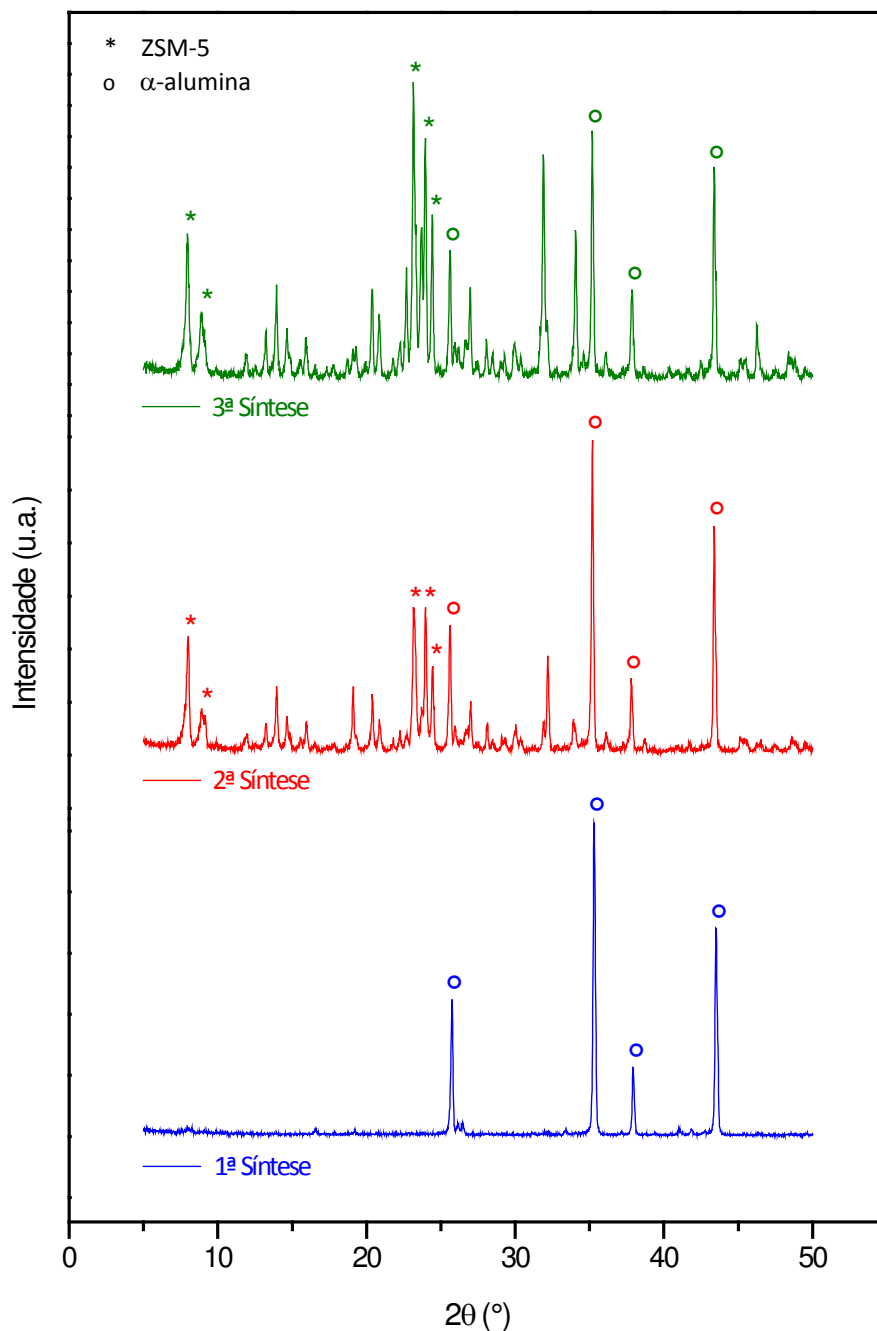


Figura 4.13: Difratogramas de raios X da membrana zeolítica - Método Direto “*in situ*”



A quantidade de síntese (1, 2, ou 3) introduz algumas mudanças na estrutura cristalina das membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina). Os resultados de DRX (Figura 4.13) mostram estruturas cristalinas para todas as sínteses, com picos bem definidos. As seguintes observações podem ser identificadas a partir das medidas de DRX:

- i) Foi possível verificar, na 1ª Síntese, que não houve a formação dos picos característicos da zeólita ZSM-5 ( $2\theta = 7-9^\circ$  e  $23-25^\circ$ ), formou-se somente os picos da  $\alpha$ -alumina ( $2\theta = 25, 35, 37$  e  $43^\circ$ ), representados na Figura 4.13 por um círculo (o).
- ii) Na 2ª Síntese consecutiva observa-se a formação dos picos da zeólita ZSM-5 - indicados na Figura 4.13 com asterisco (\*) - bem como os da  $\alpha$ -alumina, pode-se perceber também que os picos da zeólita encontram-se menos intensos que os da  $\alpha$ -alumina.
- iii) Após a 3ª Síntese sucessiva, a fase cristalina da zeólita ZSM-5 foi observada com um significativo aumento de intensidade, enquanto que os picos da  $\alpha$ -alumina tiveram uma notável redução de intensidade. Isto indica que houve um incremento na camada de zeólita após as repetições da síntese (Li *et al.*, 1998).

A formação dos picos específicos da zeólita ZSM-5 juntamente com os da  $\alpha$ -alumina confirmou a formação da estrutura da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina).

#### 4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.14 mostra uma imagem da secção transversal (fraturada) da membrana zeolítica obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura após a 3ª Síntese consecutiva.

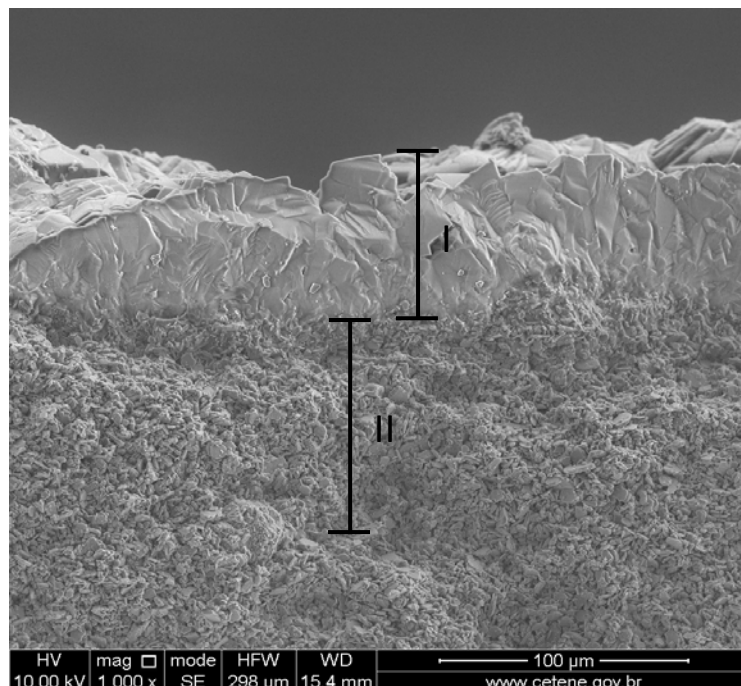


Figura 4.14: Micrografia da seção transversal da membrana zeolítica obtida através do Método Direto “in situ”

Através da Figura 4.14 pode-se identificar a formação de duas regiões distintas: I e II. Na região (I) observa-se um filme zeolítico homogêneo e uniforme composto por cristais da zeólita ZSM-5. Esta camada zeolítica tem uma espessura de aproximadamente 66,7  $\mu$ m. Nesta imagem não é observada uma região específica da interface entre a zeólita ZSM-5 e o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina), isso se deve ao fato de ocorrer uma nucleação heterogênea diretamente na superfície do suporte poroso, seguida de acumulação sucessiva de cristais formando uma camada compacta. Na região (II) é observada a mesma morfologia apresentada por o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

Essa imagem corrobora com os resultados de Difração de Raios X da membrana zeolítica (Figura 4.13), onde é possível definir com nitidez distintas fases. As fases cristalinas da zeólita ZSM-5 e as do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) respectivamente.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana zeolítica obtida após a 3ª Síntese consecutiva através do método direto “*in situ*” é apresentada na Figura 4.15.

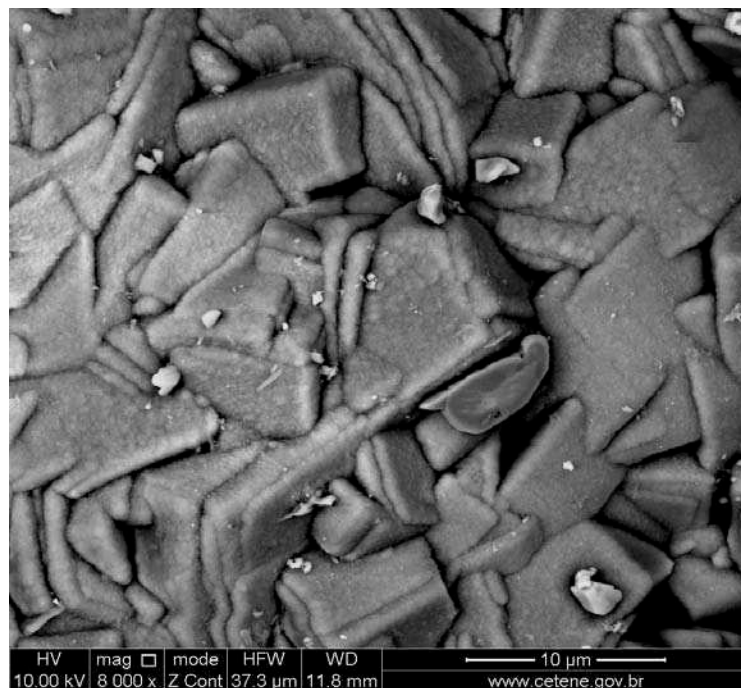


Figura 4.15: Micrografia da superfície da membrana zeolítica obtida através do Método Direto “*in situ*”

Na Figura 4.15 apresenta-se uma micrografia da vista frontal da membrana zeolítica obtida por o método direto, através da mesma é possível observar um aglomerado de cristais, sendo estes de formatos irregulares e distribuídos de forma heterogênea.

#### 4.5. Comparação entre o Método Direto “*in situ*” e o Método do Crescimento Secundário

##### 4.5.1. Difração de Raios X

Fazendo uma comparação entre o difratograma de raios X da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) obtida através do Método do Crescimento Secundário

(Figura 4.10) e o difratograma da membrana zeolítica obtida após a 3ª síntese sucessiva pelo Método Direto “in situ” (Figura 4.13) pôde-se observar que ambos os difratogramas apresentam a fase cristalina da zeólita ZSM-5, com picos característicos da estrutura do grupo MFI, nos intervalos de  $2\theta = 7 - 9^\circ$  e  $23 - 25^\circ$ , assim como a formação dos picos característicos da  $\alpha$ -alumina em  $25, 35, 38$  e  $43^\circ$  confirmando a formação da estrutura da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina).

#### 4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com relação às imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal (fraturada) das membranas zeolíticas pode-se observar que a membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário (Figura 4.11) apresentou três regiões distintas (I, II e III) enquanto que a membrana zeolítica obtida após a 3ª síntese sucessiva pelo Método Direto “in situ” (Figura 4.14) apresentou a formação de apenas duas regiões (I e II). Isto se deve ao fato da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário apresentar uma região de interface (mistura de cristais zeolíticos e partículas de alumina) obtida no momento em que foi feita a impregnação (fricção) dos cristais de ZSM-5 previamente sintetizados na superfície do suporte cerâmico. Essa região de interface não ocorre na membrana zeolítica obtida pelo Método Direto “in situ” por não haver a impregnação do suporte cerâmico com cristais zeolíticos.

A imagem da superfície da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário (Figura 4.12) é bem semelhante à imagem da superfície da membrana zeolítica obtida através do Método Direto “in situ” (Figura 4.15). Esta semelhança já era esperada, pois os dois métodos empregados na síntese das membranas zeolíticas (Método Direto “in situ” e Método do Crescimento Secundário) almejavam o mesmo objetivo: formar na superfície do suporte cerâmico um filme de cristais da zeólita ZSM-5.

#### **4.6. Análises de Difração de Raios X após os Tratamentos Térmicos das Membranas Zeolíticas**

Para o estudo das resistências térmicas das membranas zeolíticas foram realizados tratamentos térmicos em cada uma das temperaturas: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C, em seguida as membranas zeolíticas foram submetidas à análise de DRX. Na Figura 4.16 são apresentados os difratogramas da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário e na Figura 4.17 são apresentados os difratogramas da membrana zeolítica obtida após a 3<sup>a</sup> síntese hidrotérmica consecutiva no Método Direto “in situ”.

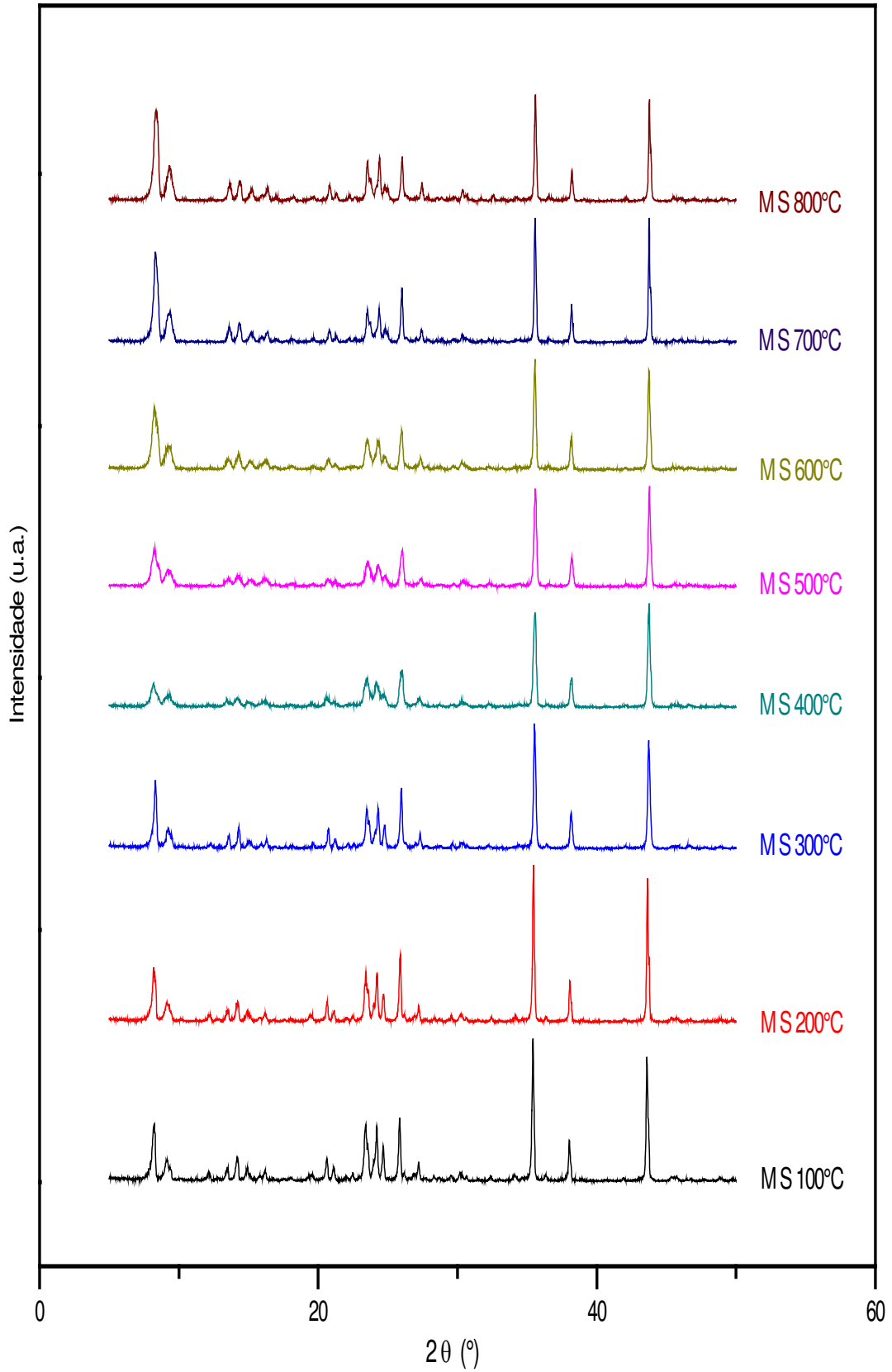


Figura 4.16: Difratomogramas do tratamento térmico realizado na membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário

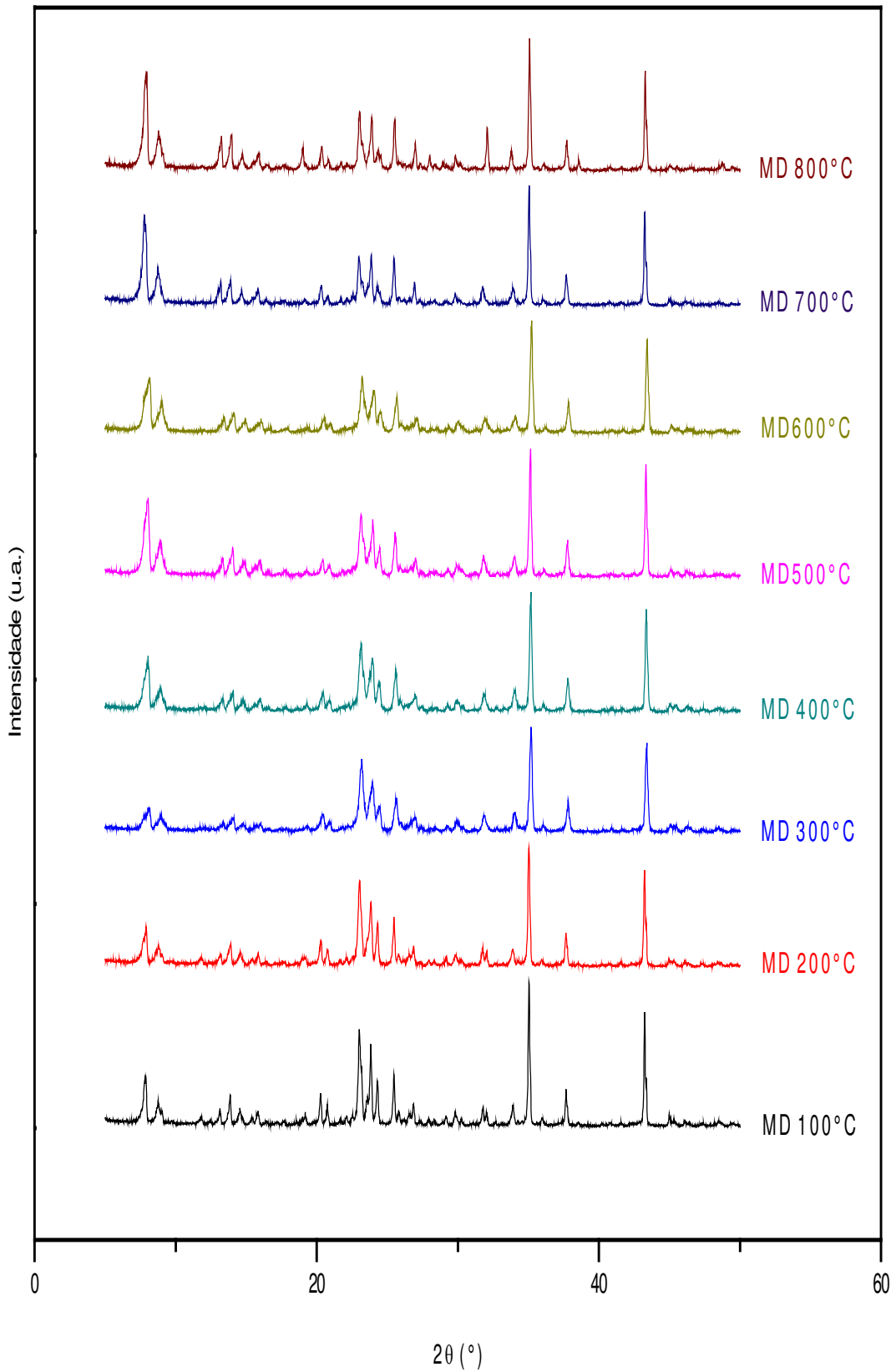


Figura 4.17: Difratogramas do tratamento térmico realizado na membrana zeolítica obtida através do Método Direto “in situ”

Nos difratogramas de raios X obtidos após os tratamentos térmicos (Figuras 4.16 e 4.17) é possível observar que os dois métodos utilizados nas sínteses das membranas zeolíticas não apresentaram mudanças na estrutura cristalina das mesmas com o aumento da temperatura, apresentando picos bem definidos. É possível verificar também que houve a manutenção dos picos característicos da zeólita ZSM-5 ( $2\theta = 7-9^\circ$  e  $23-25^\circ$ ) e da  $\alpha$ -alumina ( $2\theta = 25, 35, 37$  e  $43^\circ$ ) com o incremento da temperatura. Este fato era esperado para a  $\alpha$ -alumina devido à mesma possuir uma elevada estabilidade térmica (tendo em vista sua sinterização a  $1400^\circ\text{C}$ ). A zeólita ZSM-5 também possui uma alta estabilidade térmica devido a sua elevada relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito (GIANNETTO, 1990).

A estabilidade térmica das membranas zeolíticas é um fator importante porque a maioria dos processos de reação ou separação são realizados a altas temperaturas. Sob certas condições de atmosfera, a estabilidade térmica do suporte cerâmico é modificada. A uma temperatura particular a membrana zeolítica é termicamente estável, significando dizer que suas propriedades, tais como, estrutura e resistência mecânica, especialmente estrutura do poro pode modificar ou pode ter alguma modificação (ARAÚJO e RODRIGUES, 2010).

Em 2003, Auerbach *et al.*, estudaram o efeito da calcinação em membranas zeolíticas do tipo MFI e observaram que a calcinação com temperaturas em torno de  $400^\circ\text{C}$  são recomendadas para evitar a formação de rachaduras na superfície da membrana. Os autores afirmam que temperaturas mais elevadas podem ser prejudiciais porque podem provocar um aumento na disparidade entre a expansão térmica da camada zeolítica e do suporte poroso.

Uma variação na intensidade dos picos da zeólita ZSM-5 foi observada em algumas temperaturas, este fato ocorreu nas duas membranas zeolíticas estudadas. A posição em que a membrana zeolítica foi colocada no difratômetro de raios X provavelmente não foi a mesma durante as repetições das análises. Tendo em vista que a camada zeolítica sobre o suporte poroso não é totalmente uniforme, uma região de camada mais espessa apresenta a intensidade dos picos mais elevadas, enquanto que em uma região onde a camada de zeólita está mais



delgada resulta em picos com menor intensidade. Na Figura 4.16 este fato pode ser observado na temperatura de 400 °C e na Figura 4.17 em 300 °C.

A separação de isômeros de xilenos com membranas zeolíticas tipo MFI oferece uma alternativa promissora para a separação contínua do p-xileno de seus isômeros. Apesar de a permeação ser dependente das condições operacionais (pressão parcial, temperatura e composição), na prática industrial se requer trabalhar em temperaturas entre 350 e 400 °C (TARDITI, 2007).

Diante do exposto, pode-se afirmar que as membranas zeolíticas obtidas através dos dois métodos (crescimento secundário e método de sínteses sucessivas diretas) possuem uma excelente estabilidade térmica. Tendo em vista que a temperatura recomendada de operação é de aproximadamente 400 °C, as membranas estudadas no presente trabalho têm uma estabilidade térmica comprovada de até 800 °C, podendo ser aplicadas com uma margem de segurança.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados pode-se concluir que:

Os difratogramas de raios X da zeólita ZSM-5 apresentaram os picos característicos da estrutura do grupo MFI sem presença de fases secundárias.

Em todas as micrografias da zeólita ZSM-5 observou-se morfologia regular, bem definida, com aglomerados em forma de esferas e cristais cúbicos. A presença de fase amorfa não é observada na superfície dos cristais.

O difratograma do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) apresenta apenas a formação dos picos característicos da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Por meio da porosimetria de mercúrio do suporte cerâmico observou-se que o mesmo apresenta uma estreita distribuição dos poros na faixa de 0,71  $\mu\text{m}$ , apresentando uma alta seletividade podendo ser classificando como suporte para microfiltração.

De acordo com as micrografias do suporte cerâmico obtidas a 1400 °C foi possível observar uma microestrutura compacta, heterogênea e sem fissuras sobre as camadas.

Através do difratograma da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) obtida através do Método do Crescimento Secundário observou-se a formação dos picos característicos da zeólita ZSM-5 e os da  $\alpha$ -alumina confirmando a formação da estrutura da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina).

A micrografia da superfície da membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário apresentou um aglomerado de cristais da zeólita ZSM-5, formando uma camada compacta sem apresentar fissuras na superfície.

O difratograma de raios X da 3ª síntese sucessiva da membrana zeolítica obtida através do Método Direto “in situ” apresentou a fase cristalina da zeólita ZSM-5 e da  $\alpha$ -alumina.

A imagem da secção transversal da membrana zeolítica obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura após a 3ª síntese consecutiva no Método Direto “in situ” corrobora com os resultados de Difração de Raios X, onde é possível definir com nitidez as distintas fases.

As membranas zeolíticas obtidas através dos dois métodos (Método do Crescimento Secundário e Método Direto “in situ”) possuem uma excelente estabilidade térmica. Tendo em vista que a temperatura recomendada de operação é de aproximadamente 400 °C, as membranas estudadas no presente trabalho têm uma estabilidade térmica comprovada de até 800 °C.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a proposta de aprimorar os estudos iniciados neste trabalho, sugere-se o aprofundamento nos seguintes itens:

- ✓ Otimizar a síntese da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) visando rotas mais econômicas;
- ✓ Analisar a reprodutibilidade das membranas em maior escala;
- ✓ Avaliar a seletividade das membranas através de testes catalíticos;
- ✓ Aperfeiçoar a espessura da camada ativa da membrana zeolítica;
- ✓ Avaliar a qualidade das membranas zeolíticas em relação a testes de separação de gases ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ).

## 7. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002.

ARAÚJO, A. P. Síntese de Membrana zeolítica (Zeólita Y/Membrana cerâmica) visando sua aplicação na catálise. Dissertação de Mestrado, Campina Grande, 2010.

ARAÚJO, A. P.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese de membrana zeolítica (Y /  $\alpha$ -alumina): Efeito do tratamento térmico sobre a estrutura. In: XXII CICAT – Congresso Ibero-americano de Catálise, 2010.

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

BARBOSA, A. S. Síntese e caracterização dos Sólidos: Zeólita MCM-22 e Membrana zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -alumina). Dissertação de Mestrado, Campina Grande, 2009.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007.

BOWEN, T. C.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 245, 1–33, 2004.

CARO, J. Catalysis in Micro-structured Membrane Reactors with Nano-designed Membranes. *Chinese Journal of Catalysis*, 29(11) 1169–1177, 2008.

CARO, J.; NOACK, M.; KOLSCH, P.; SCHAFER, R. Zeolite membranes - state of their development and perspective. *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, 3–24, 2000.

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

CRISPIM, A. C. Síntese de Membranas Zeolíticas Visando suas Aplicações na Catálise. Relatório Parcial – Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica PIBIC/CNPq, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2008.

CRISPIM, A. C.; SILVA, V. J.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização de Membrana zeolítica (NaZSM-5/ $\alpha$ -alumina). VI Congresso de Iniciação Científica da UFCG, Campina Grande, 2009.

FIGUEIREDO, H. S. P. Reutilização Catalítica de Biossorbentes Suportados em Zeólitos. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Braga - Portugal, 2007.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica*, 46, 300, 210-213, 2000.

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

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

GALLI, E.; VEZZALINI, G.; QUARTIERI, S.; ALBERTI, A.; FRANZINI, M. Mutinaite, a new zeolite from Antarctica: The natural counterpart of ZSM-5. *Zeolites*, 19, 318-322, 1997.

GIANNETTO, G. Zeolitas – Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. EdIT – Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GOBINA, E. Zeolitic Systems for Gas Separations and Integrated Membrane. Membrane Technology, Number 9, (6), pp. 7-12, 1998.

GONZAGA, A. C. Desenvolvimento de nanocatalisadores (Fe/ZSM-5) destinados a Reação de Fisher-tropsch. Monografia (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás PRH-25), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro, e-papers, 2006.

HAIYANG, J. BAOQUAN, Z.; LIN, Y. S.; LI, Y. Synthesis of zeólita membranes. Chinese Science Bulletin, Vol. 49, Nº 24, 2547 – 2554, 2004.

HAMMOND, K. D.; HONG, M.; TOMPSETT, G. A.; AUERBACH, S. M., FALCONER, J. L.; CONNER JR., W. C. High-resolution physical adsorption on supported borosilicate MFI zeólita membranes: comparison with powdered samples. Journal of Membrane Science, 325, 413–419, 2008.

HASEGAWA, Y.; NAGASE, T.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F. Evaluation of effective routes and sizes for permeation through polycrystalline MFI-type zeolite membranes prepared by secondary growth. Journal of Membrane Science, 294, 186–195, 2007.

HUANG, K.; YIN, L.; LIU, S.; LI, C. Preparation and formation mechanism of  $Al_2O_3$  nanoparticles by reverse microemulsion. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17, 633-637, 2007.

JANSEN, J.C.; KOEGLER, J.H.; VAN BEKKUM, H.; CALIS, H.P.A.; VAN DEN BLEEK, CM.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A.; GEUS, E.R.; VAN DER PUIL, N. Zeolitic coatings and their potential use in catalysis. Microporous and Mesoporous Materials, 21, 213-226, 1998.

JUNIOR, C. S. S.; LOUREIRO, F. E. L.; NASCIMENTO, M. Investigação das Variáveis de Reação na Síntese de Zeólita a partir de Feldspato Potássico. XIII JIC – CETEM, 2005.

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

MATSUKATA, M.; KIKUCHI, E. Zeolitic Membranes: Synthesis, Properties, and Prospects. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 70, 2341 – 2356, 1997.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a partir de Argilas Naturais. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 45-48, 2007.

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

NOACK, M.; KOLSCH, P.; SEEFELD, V.; TOUSSAINT, P.; GEORGI, G.; CARO, J. Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79, 329–337, 2005.

PACE, G. G. Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales. EDIT – Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

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

RODRIGUES, M. G. F. Síntese da ZSM-5 sem a formação da fase de gel e sua atividade na alquilação do tolueno com metanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 1992.

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



SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, C.; HE, Y.; XU, L. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates, *Catalysis Today* 93–95, 729–734, 2004.

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

SANTOS, M. S. F. Síntese e Caracterização de Membranas Zeolíticas, Relatório de Iniciação Cinética, PIBIC/UFCG/CNPq, 2001.

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

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

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. *Cerâmica* 52, 276-282, 2006.

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

TARDITI, A. M. Isomerización de xilenos en reactores de membrana: Síntesis y evaluación de membranas compuestas tipo MFI. Tese de Doutorado, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé - Argentina, 2007.

TAVOLARO, A.; TAVOLARO, P. LTA zeolite composite membrane preparation, characterization and application in a zeolitic membrane reactor, *Catalysis Communications*, 8, 789–794, 2007.

WANG, C.; LIU, X.; CUI, R.; ZHANG, B. In situ evaluation of defect size distribution for supported zeolite membranes. *Journal of Membrane Science* 330, 259–266, 2009.

YAN, Y.; DAVIS, M. E.; GAVALAS, G. R. Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by In-Situ Crystallization on Porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1652-1661, 1995.

ZHAO, H.; JIN, T.; KURAOKA, K.; YAZAWA, T. A novel method for the synthesis of ZSM-5 zeolite membranes on a porous alumina tube: the role of a dry-gel barrier in pores. *Chem. Commun.*, 1621–1622, 2000.

## ANEXO

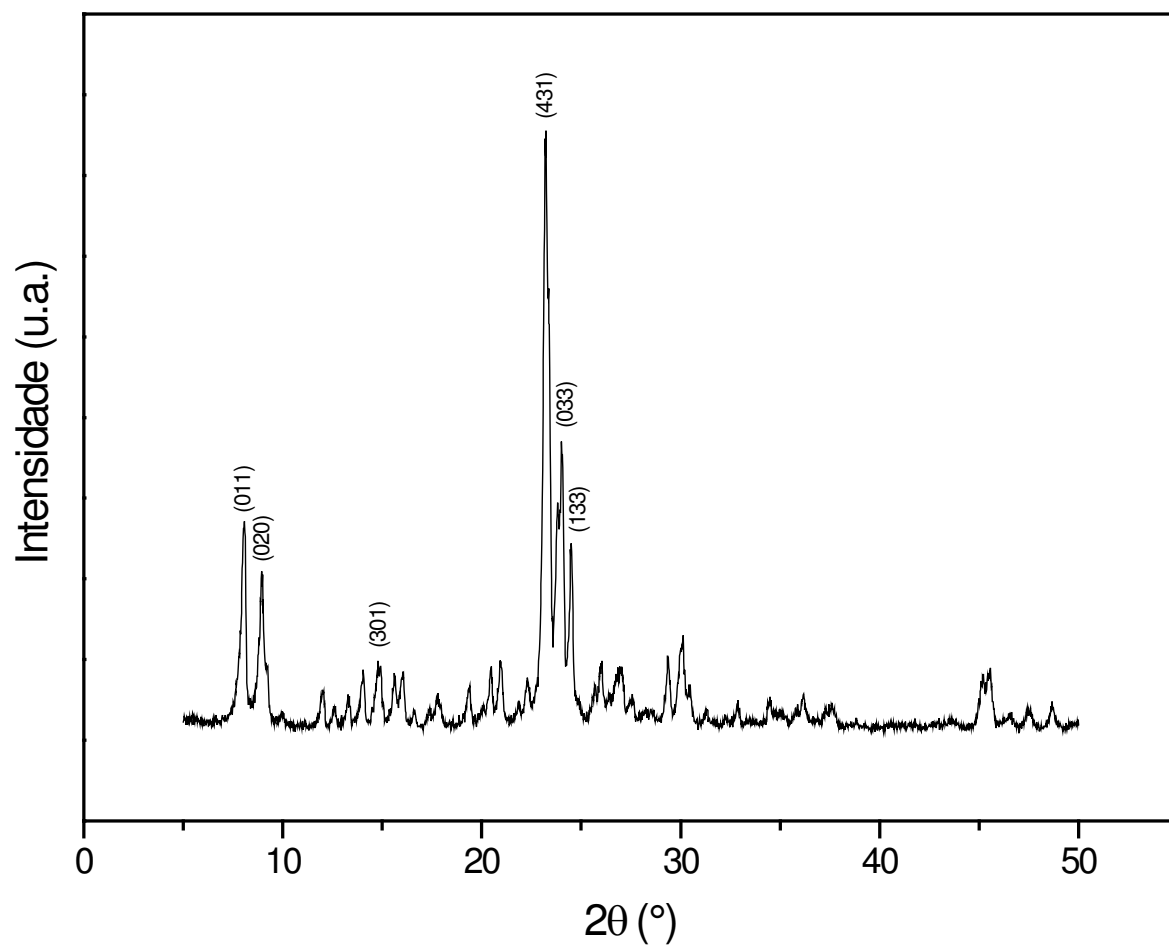


Figura A.1: Difratoograma de raios X da zeólita ZSM-5 com os índices de Miller

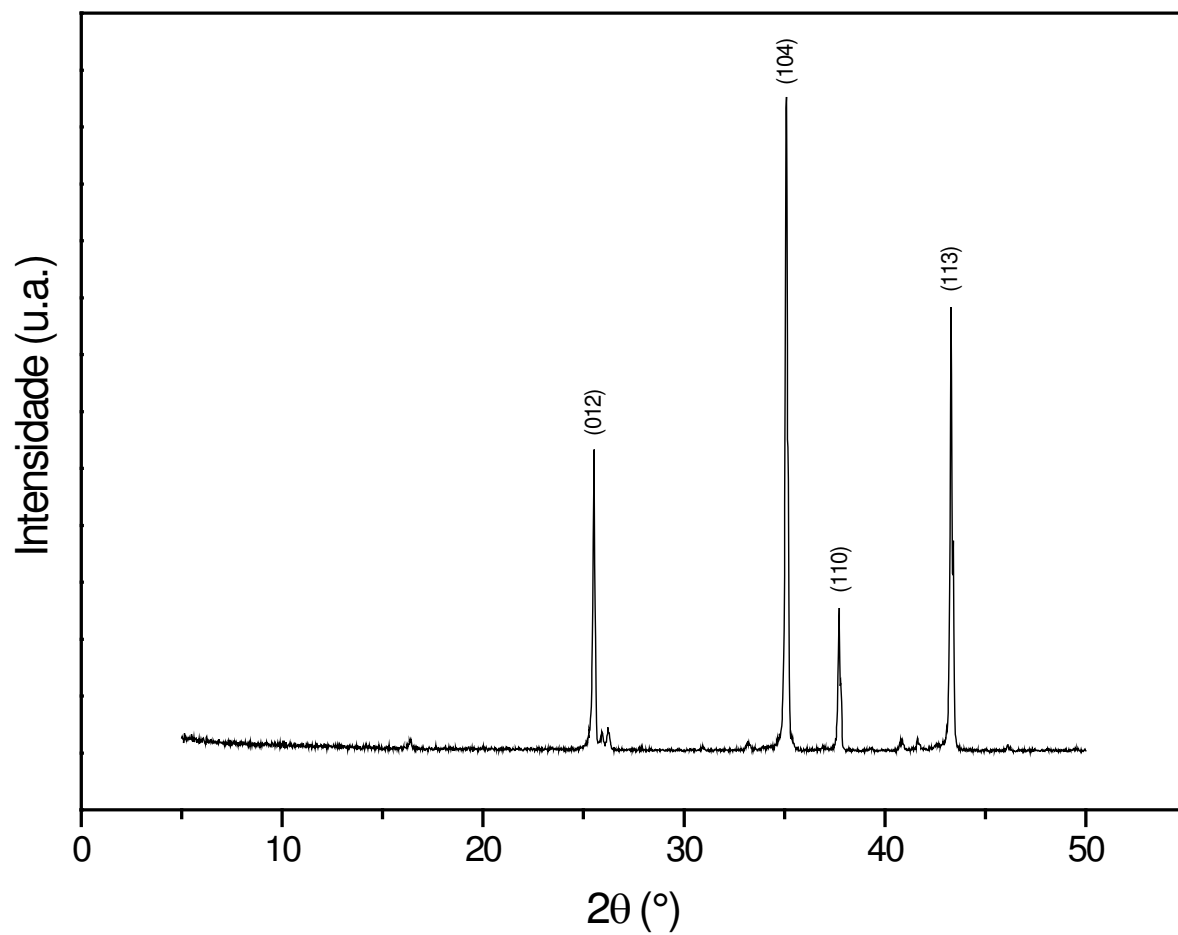


Figura A.2: Difratoograma de raios X do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) com os índices de Miller

## Cronograma de Atividades

Atividades	Período bimestral											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fase 1	■	■	■	■	■							
Fase 2	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Fase 3	■											
Fase 4		■	■	■								
Fase 5			■	■	■							
Fase 6					■	■						
Fase 7					■	■	■	■				
Fase 8						■	■	■				
Fase 9								■	■	■	■	
Fase 10										■	■	■

Fase 1: Curso de disciplinas do Mestrado.

Fase 2: Atualizações da Revisão Bibliográfica.

Fase 3: Planejamento dos experimentos de preparação das zeólitas (ZSM-5).

Fase 4: Caracterização das zeólitas (preparadas em laboratório).

Fase 5: Preparação e caracterização do suporte (membrana cerâmica).

Fase 6: Elaboração de artigos científicos publicados em congressos nacionais e internacionais e Redação e Exame de Qualificação.

Fase 7: Preparação das membranas zeolíticas (ZSM-5/membrana cerâmica).

Fase 8: Caracterização das membranas zeolíticas (ZSM-5/membrana cerâmica).

Fase 9: Caracterização das membranas zeolíticas (ZSM-5/membrana cerâmica).

Fase 10: Elaboração de artigos científicos publicados em revistas e jornais especializados com corpo editorial; bem como comunicações em congressos nacionais e internacionais e Redação Final e Defesa da Dissertação de mestrado.