



PRPG Pró-Reitoria de Pós-Graduação  
PIBIC/CNPq/UFPG-2009

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA ZEOLÍTICA (NaZSM-5/ALUMINA)

Alana Carolyne Crispim<sup>1</sup>, Valmir J. da Silva<sup>2</sup>, Hervé Michel Laborde<sup>3</sup>, Meiry G. Freire Rodrigues<sup>4</sup>

### RESUMO

O presente trabalho teve como finalidade preparar materiais sólidos do tipo: zeólita Na-ZSM-5, suportes cerâmicos de alumina e membranas zeolíticas (Na-ZSM-5/suporte cerâmico). Na síntese da zeólita Na-ZSM-5 foram utilizadas duas técnicas: a síntese hidrotérmica na presença do direcionador orgânico, baseada na Patente registrada pela MOBIL e a síntese na ausência do direcionador orgânico, baseada na patente (n° 8506248) registrada pela PETROBRAS. Os suportes cerâmicos foram obtidos por moagem, onde a mistura líquida (água e aditivos) bem homogênea foi submetida ao processo de conformação (prensagem) e posteriormente, os sólidos foram submetidos a temperatura de 1500°C/1h. Para a preparação da membrana zeolítica foi utilizada a técnica de cristalização direta (síntese hidrotérmica) sobre a superfície do suporte, denominada síntese *in situ*. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, EDX e Porosimetria de mercúrio. O método de síntese hidrotérmica *in situ* se mostrou eficiente, porém, é necessário que as condições de síntese sejam otimizadas e sínteses sucessivas sejam realizadas para que um filme zeolítico mais espesso se forme sobre o suporte cerâmico.

**Palavras-chave:** ZSM-5, direcionador, membrana cerâmica.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE MEMBRANE (NaZSM-5/ALUMINA)

### ABSTRACT

In this work were obtained solid materials such as: Na-ZSM-5 zeolite, ceramic membranes (based on alumina) and zeolite membranes (Na-ZSM-5/ ceramic membrane). The synthesis of zeolite Na-ZSM-5 have been used two techniques: the hydrothermal synthesis in the presence of organic template, based on patents registered by MOBIL and synthesis in the absence of organic template, based on the patent (n° 8506248) registered by PETROBRAS. The ceramic supports were obtained by milling, where the liquid mixture with water and additives and was subjected to homogeneous process of shaping (pressing) and then the solids were subjected to temperature of 1500°C/1h. For the preparation of zeolite membrane was used the technique of direct crystallization (hydrothermal synthesis) on the surface of the medium, called synthesis "in situ". The materials were characterized by XRD, XED and mercury porosimeter. The method of in situ hydrothermal synthesis was efficient, however, it is necessary that the conditions are optimized for synthesis and successive syntheses are performed for a zeolite thicker film is formed on the ceramic support.

**Keywords:** ZSM-5, template, ceramic membrane.

<sup>1</sup> Aluna de Curso de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [alanacrispim@yahoo.com.br](mailto:alanacrispim@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Químico Industrial. Doutorando em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [valmir\\_jspb@yahoo.com.br](mailto:valmir_jspb@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> Químico, Professor. Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [herve@labdes.ufcg.edu.br](mailto:herve@labdes.ufcg.edu.br)

<sup>4</sup> Engenheira Química, Professora. Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [meiry@deq.ufcg.edu.br](mailto:meiry@deq.ufcg.edu.br)

## INTRODUÇÃO

Argauer e Landolt (1972) patentearam uma nova zeólita, denominada ZSM-5 (“Zeolite Socony Mobil of Number 5”), que logo demonstrou ser extremamente útil na transformação de compostos orgânicos e no craqueamento catalítico. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito) (GIANNETTO, 1980). A estrutura apresenta dois sistemas que se entrecruzam, um que é retilíneo e o outro é sinosoidal, aos quais se ingressam por aberturas formadas por dez membros (10MR) de diâmetro cerca de 6 Å (Figura 1).

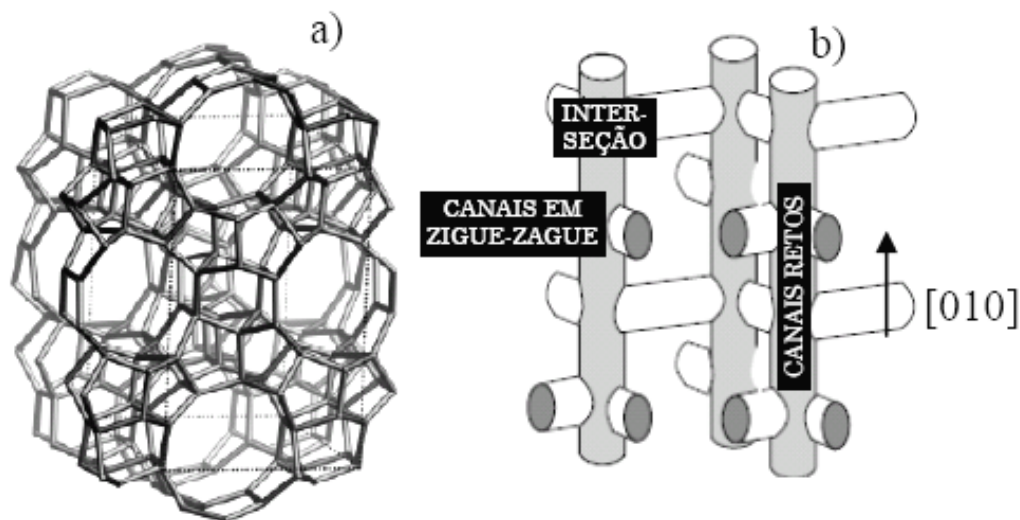


Figura 1: a) Estrutura da ZSM-5; b) representação simplificada, mostrando os dois sistemas de canais.  
Fonte: QUEIPO, 2008.

A zeólita ZSM-5 é preparada a partir de um gel aquoso obtido pela combinação de espécies dos elementos estruturais (Al e Si), cátion metálico de compensação das cargas negativas e direcionador de estrutura, como por exemplo, o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). Além das variáveis de composição da mistura reacional, como o tempo, a temperatura e agitação do meio reacional. Os géis são cristalizados em autoclaves, sob pressão autógena, com temperaturas variando entre 100 e 200°C, por períodos que podem variar desde algumas horas até várias semanas. O sólido obtido, depois de lavado para eliminação de resquícios de gel não cristalizado, deve ser calcinado entre 500 e 600°C para a queima do direcionador de estrutura presente no interior dos canais (GONÇALVES, 2006).

No entanto, um problema associado à síntese convencional que emprega bases ou cátions nitrogenados em quantidades apreciáveis é o custo elevado dos reagentes nitrogenados e seu efeito corrosivo sobre os equipamentos, além de sua perda durante o processo, tornando-o economicamente problemático (LAM, 1987).

A zeólita ZSM-5 preparada sem utilização do direcionador de estruturas encontra aplicação em todos os campos em que é normalmente empregada a zeólita ZSM-5 obtida por da meio técnica convencional, isto é, conversão de hidrocarbonetos, transformação de álcoois em olefinas ou aromáticos, processos de separação de compostos orgânicos, bem como suporte de catalisadores (LAM, 1987).

As membranas cerâmicas são formadas por filmes extremamente finos, ou seja, são películas muito finas contendo poros abertos de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto (SILVA, 2003). Em outras palavras, podemos definir uma membrana como um filtro ou uma barreira cerâmica que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, como ilustra a Figura 2 (HABERT, 2006).

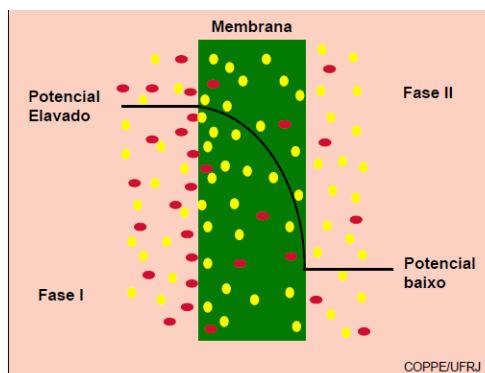


Figura 2. Ilustração de diferentes espécies através de uma membrana.  
Fonte: HABERT, 2006.

A reação química e a separação dos produtos resultantes são as etapas mais importantes e normalmente as mais caras operações unitárias em um processo químico. A idéia original do uso de membranas inorgânicas como reatores foi utilizá-las para eliminar um produto de uma reação limitada pelo equilíbrio químico, permitindo deste modo alcançar maiores conversões que um reator convencional. A integração das reações catalíticas e as membranas têm sido desenvolvidas progressivamente, incluindo a introdução controlada de um reagente através da membrana em um leito catalítico e a possibilidade de a própria membrana ser cataliticamente ativa para a reação desejada, onde neste último caso o nível máximo de intensificação no que se refere à separação e reação por membranas zeolíticas vem evoluindo (ARRUEBO et al, 2007). Os reatores de membranas catalíticas, operando a temperaturas elevadas, combinam simultaneamente as etapas de reação e separação, numa única unidade de operação (BOSKO et al, 2007).

As membranas inorgânicas apresentam vantagens específicas frente às poliméricas, tais como estabilidade a altas temperaturas, resistência a solventes e maior possibilidade de limpeza. Essas vantagens proporcionam uma força dirigida para resolver alguns dos problemas em aberto, tais como os altos custos de produção e problemas não resolvidos no desenvolvimento de membranas. O desenvolvimento previsível de uma zeólita suportada e as membranas sol-gel estabilizadas em um tubo multicanal ou membranas de cavidades ocas irá melhorar a competitividade das membranas microporosas inorgânicas (CARO et al., 2000).

As zeólitas são capazes de separar moléculas com base na diferença de tamanho molecular e nas propriedades de adsorção e difusão (KUHN et al, 2008). Por razão da regularidade da estrutura cristalina e os poros com dimensões na ordem de nm, esses cristais, quando organizados para formar uma membrana podem operar na separação de misturas de líquidos e gases (FALCONE, 2009).

Uma membrana zeolítica ideal combina as vantagens gerais das membranas inorgânicas (estabilidade térmica e resistência química) com uma perfeita seletividade de forma. Devido a sua característica de “peneira molecular”, as membranas zeolíticas podem, principalmente, discriminar os componentes gasosos e líquidos dependentes do tamanho molecular deles, sendo útil nos sistemas de água e álcool (CARO et al., 2000; THOMAS, 2009).

A estrutura zeolítica mais estudada para a preparação de membranas são as do grupo MFI. Por razão de elas serem relativamente mais fáceis de serem sintetizadas em laboratório, e por causa do tamanho de poros de aproximadamente 0,55 nm, as zeólitas MFI como, por exemplo, a zeólita ZSM-5, tem sido extensivamente estudada para uso como recurso de separação. Além da zeólita ZSM-5, preparam-se membranas zeolíticas utilizando-se as zeólitas X, Y, Beta, SSZ, e de estrutura SAPO. Elas têm diferentes tamanhos de poros e propriedades de adsorção/separação (FALCONE, 2009).

Além disso, podem-se aumentar os filmes zeolíticos, assim como a seletividade das reações, por exemplo, revestindo a membrana com um catalisador do tipo Co/SiO<sub>2</sub> ou aumentando a seletividade com uma zeólita HZSM-5 para aplicação em reações envolvendo parafinas e evitando a formação de uma longa cadeia de hidrocarbonetos no processo Fischer-Tropsch (CARO, 2008).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

## 1. Síntese da zeólita Na-ZSM-5

### 1.1. Síntese hidrotérmica da zeólita sódica (Na-ZSM-5) com presença de base orgânica

A metodologia descrita, síntese hidrotérmica, para a síntese da zeólita Na-ZSM-5 é baseada no método da Mobil®, onde uma etapa essencial durante a síntese é o uso de cátions de tetrapropilânio ( $\text{TPA}^+$ ), utilizados como direcionadores da estrutura durante a formação dos cristais da zeólita ZSM-5 (RODRIGUES, 1992).

#### Reagentes Utilizados

- Fonte de alumínio: sulfato de alumínio
- Fonte de silício: sílica amorfa
- Agente mineralizante: hidróxido de sódio
- Direcionador estrutural: brometo de tetrapropilamônio
- Solvente: água deionizada
- Corretor de pH: ácido sulfúrico

#### Método

O procedimento experimental utilizado na preparação da zeólita Na-ZSM-5 é baseado nos trabalhos de Rodrigues (1992a) e Rodrigues et al. (2001b). A preparação da zeólita Na-ZSM-5 consistiu das seguintes etapas:

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

Solução A: O sulfato de alumínio foi dissolvido em água deionizada num bécker de vidro, sob agitação constante à temperatura ambiente.

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

Solução C: O hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada num bécker de vidro, sob agitação constante e após a dissolução, adicionou-se, aos poucos, no centro do bécker (vértice da agitação) a sílica, sob agitação constante à temperatura ambiente.

Misturou-se, lentamente, a solução B no bécker da solução A, mantendo sob agitação constante até homogeneizar, obtendo-se uma nova mistura (A + B).

Adicionou-se a mistura (A+B) ao bécker da solução C, sob agitação constante, e após a homogeneização, verificou-se o pH, que estava em torno de 12.

Adicionou-se lentamente cerca de 1,5 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado, gota a gota, à solução final (na forma de um gel) para proporcionar o controle de pH, até aproximadamente 10.

O gel formado foi transferido para um vaso de teflon, o qual foi inserido em autoclave de aço inox (reator), iniciando-se o tratamento hidrotérmico a  $170^\circ\text{C}$  em estufa.

#### Cristalização da Mistura Reacional

As autoclaves contendo o gel formado foram levadas à estufa, a uma temperatura de aproximadamente  $170^\circ\text{C}$ , dando início ao processo de cristalização da zeólita Na-ZSM-5, sem agitação, por um período de 48 horas. A Figura 3 mostra o gel formado durante a preparação da zeólita Na-ZSM-5 e a Figura 4 apresenta a foto de um reator (autoclave e um vaso de teflon) utilizado para cristalização da mistura reacional.



Figura 3. Imagem da solução final da síntese da zeólita ( $\text{Na}^+\text{ZSM-5}$ ) a ser cristalizada.  
Fonte: Dados da pesquisa.



Figura 4. Imagem da autoclave de aço inoxidável (à direita) e reator de teflon (à esquerda) utilizado no processo de cristalização.  
Fonte: Dados da pesquisa.

### Filtração, Lavagem e Secagem

Após a etapa de cristalização, as autoclaves contendo os cristais de zeólita ZSM-5 foram resfriadas em água corrente. 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  $70^\circ\text{C}$ .

#### 1.2. Síntese hidrotérmica da zeólita sódica (Na-ZSM-5) com ausência de base orgânica

O procedimento de síntese sem direcionador foi baseado na patente (n° 8506248) registrada pela PETROBRAS tendo como inventor Lam Yiu Lau. A nova proposta de síntese é obter a zeólita ZSM-5 sem direcionadores orgânicos, que são de alto custo e geralmente muito tóxicos. Como semente para a síntese sem direcionador foi utilizada zeólita obtida pelo método convencional (síntese hidrotérmica) baseado em trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa (CRISPIM; 2008; GONZAGA, 2007). Esta metodologia permite eliminar a operação de calcinação normalmente requerida na zeólita ZSM-5 convencional quando se deseja realizar troca iônica.

### Reagentes Utilizados

- Fonte de óxido de alumínio: sulfato de alumínio
- Fonte de óxido de silício: sílica amorfa
- Fonte de metal alcalino: hidróxido de sódio álcool etílico
- Solvente: água deionizada
- Corretor de pH: ácido sulfúrico
- Cristais pré-sintetizados de zeólita ZSM-5

### Método

A preparação da zeólita ZSM-5 consistiu das seguintes etapas:

- a) Foi disperso rigorosamente 0,025 % de sementes de Na-ZSM-5 em relação ao peso total da sílica a ser utilizada em água deionizada e dividida a suspensão em duas partes aproximadamente iguais;
- b) Adicionou-se cerca de metade da suspensão de sementes da etapa (a) em sulfato de alumínio;
- c) Foi adicionada a outra metade da suspensão de sementes da etapa (a) à sílica;
- d) Acrescentou-se as suspensões das etapas (b) e (c);
- e) O etanol e ácido sulfúrico a 98% foram adicionados em quantidades pré-determinadas, formando um gel;
- f) O gel foi homogeneizado por agitação mecânica durante cerca de 20 minutos.

A cristalização da mistura reacional ocorreu a  $170^\circ\text{C}$  durante 72 horas e os procedimentos de filtração, lavagem e secagem são semelhantes aos realizados para a síntese da zeólita Na-ZSM-5 na presença do direcionador.

## 2. Obtenção dos suportes cerâmicos

Os suportes cerâmicos foram obtidos baseando-se na metodologia descrita por França (2006), onde a mistura líquida (água e aditivos líquidos) bem homogênea foi submetida ao processo de conformação (prensagem) e posteriormente submetida a temperatura de 1500°C durante 1 hora.

### Reagentes utilizados

- Alumina
- Álcool etílico
- Ácido oléico
- Dispersante: PABA

### Preparação da massa cerâmica

A proporção de cada material utilizado na composição dos suportes cerâmicos está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição do suporte cerâmico.

<b>Materiais</b>	<b>Composição (% em massa)</b>
Alumina	40
Ácido oléico	0,5
Álcool etílico	59,3
Dispersante	0,2

### Homogeneização

A massa cerâmica foi misturada em moinho de bolas até que se obteve uma massa homogeneizada. A massa foi retirada do moinho e permaneceu em estufa a 60°C durante 48 horas.

### Prensagem

Os suportes cerâmicos foram obtidos por prensagem mecânica da massa cerâmica. Os suportes apresentam diâmetro de 26,6 mm e espessura de 3,6 mm.

### Secagem

Os suportes cerâmicos foram primeiramente submetidos à secagem natural. Após 24 horas, foram submetidos à secagem em estufa com temperatura em 90°C durante 48 horas.

### Sinterização

A sinterização do suporte cerâmico foi realizada em forno elétrico laboratorial (mufla) a 1500°C por 1 hora.

## 3. Síntese da membrana zeolítica (Na-ZSM-5/alumina)

A metodologia empregada para preparação da membrana zeolítica é semelhante à da síntese da zeólita, descrita anteriormente na seção síntese hidrotérmica da zeólita sódica (Na-ZSM-5) com presença de base orgânica. A solução final (na forma de um gel) foi adicionada a membrana de alumina, e o produto (gel + membrana) foi colocado em um vaso de teflon e inserido numa autoclave de aço inox (reator) e levado a estufa a 170°C por 48 horas. Após decorrido o tempo de cristalização as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas com água corrente até temperatura ambiente. Os vasos de teflon foram retirados das autoclaves, onde verificou-se um sólido branco depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa branca. Este precipitado pode ser representado pela forma Na-ZSM-5.

Retirou-se a membrana zeolítica e posteriormente foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de buchner e lavou-se os cristais com água destilada. Em seguida foi realizada a secagem dos cristais a temperatura ambiente.

A Figura 5 mostra uma imagem da membrana zeolítica obtida (Na-ZSM-5/alumina).



Figura 5. Membrana zeolítica (Na-ZSM-5/alumina)  
Fonte: Dados da pesquisa.

Posteriormente, os sólidos obtidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDX) e porosimetria de mercúrio.

**Difração de Raios-X:** Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020  $2\theta$  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 3 a  $45^\circ$ .

**Espectroscopia de Energia Dispersiva:** Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva - *EDX-700 Shimadzu*.

Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 2.

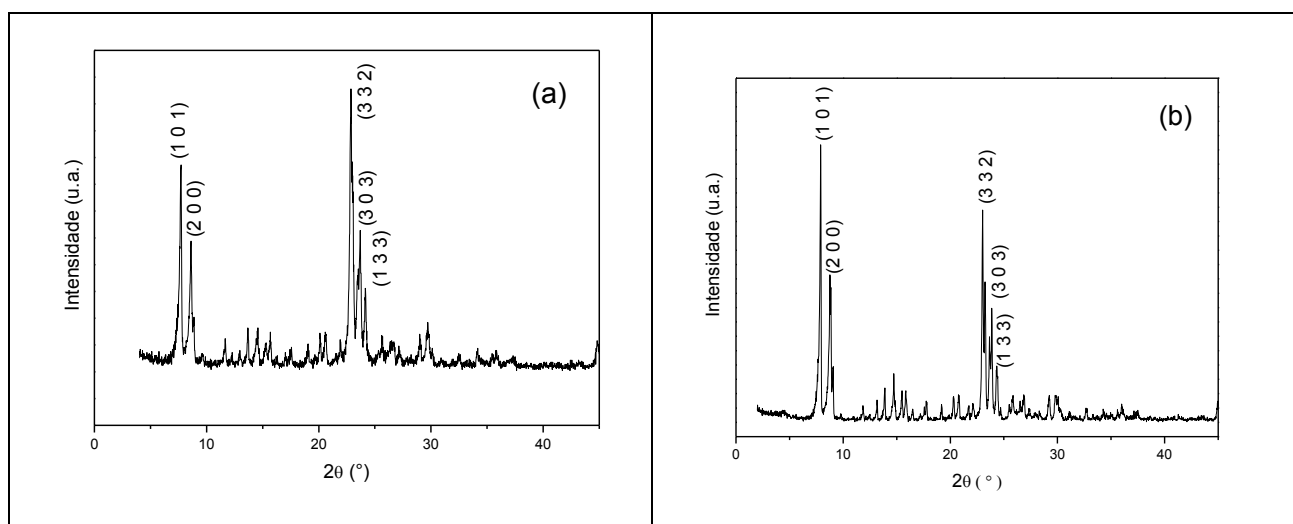
Método	Qual-Quant
Atmosfera:	He
Canais:	Na-Sc, Ti-U
Amostra:	Pó
Forma do Resultado:	Elemento

**Porosimetria de Mercúrio:** O modelo do equipamento utilizado foi *Autopore IV 9500V1.05*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 6 são apresentados os difratogramas de Raios-X das amostras: zeólita Na-ZSM-5 pelo método convencional, zeólita Na-ZSM-5 com ausência de base orgânica, suporte cerâmico e membrana zeolítica (Na-ZSM-5/alumina).



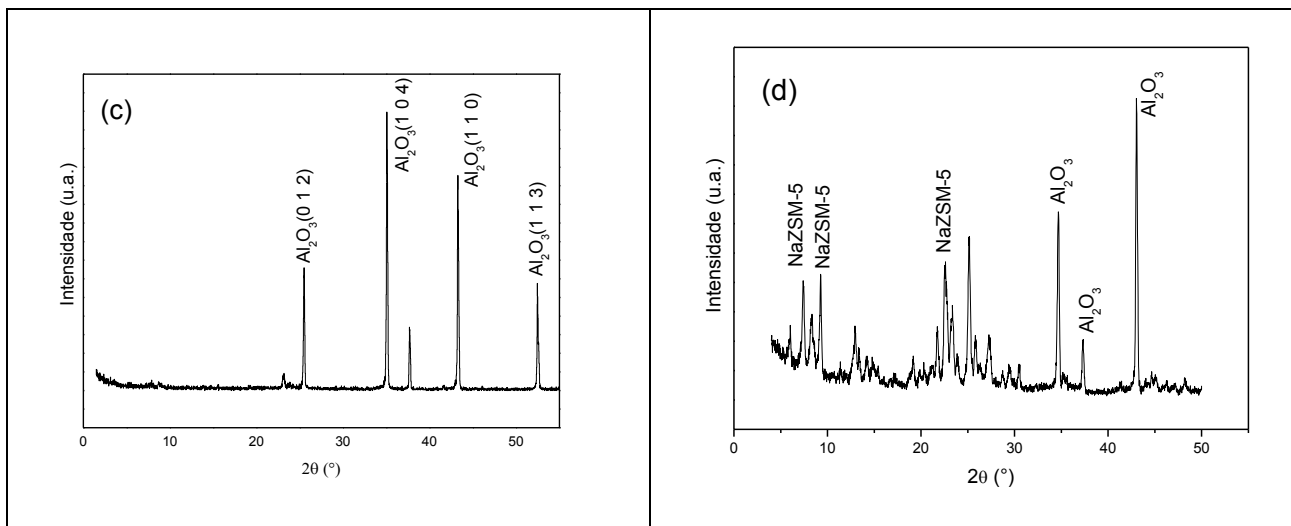


Figura 6. Difratogramas de Raios-X das amostras: (a) zeólita Na-ZSM-5 (com base orgânica); (b) zeólita Na-ZSM-5 (com ausência de base orgânica); (c) suporte cerâmico; (d) membrana zeolítica (Na-ZSM-5/alumina).

Comparando os picos obtidos para a zeólita Na-ZSM-5 (Figura 6a e 6b) com os picos padrões apresentados na literatura (CHENG et al., 2005; QINGJUN, 2003; URQUIETA-GONZÁLEZ et al., 2002), observou-se que as amostras apresentam os picos característicos da estrutura do grupo MFI, nos intervalos de  $2\theta = 7-9^\circ$  e  $23-25^\circ$ . Também é possível verificar que a fase cristalina presente é a zeólita Na-ZSM-5 e não contém impurezas.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de célula unitária), obtidos via Difração de Raios-X, comparando-se com padrões IZA (International Zeolite Association).

Tabela 3. Resultados de parâmetros cristalográficos da fase cristalina da Zeólita Na-ZSM-5 presente nas amostras, obtidos via Difração de Raios-X.

Amostras	Parâmetros de rede (nm)			Volume da célula unitária (nm) <sup>3</sup>
	a	b	c	
ZSM-5 (Padrão IZA – não calcinada)	2,002	1,989	1,338	5,327
ZSM-5 na presença de base orgânica.	2,006	1,986	1,334	5,314
ZSM-5 na ausência de base orgânica	2,028	1,987	1,325	5,339

Fonte: Dados de pesquisa.

Mediante os resultados da Tabela 3, pode-se observar que os parâmetros cristalográficos calculados para as amostras Na-ZSM-5 na ausência e na presença de base orgânica são praticamente idênticos ao padrão IZA não calcinado, não havendo distorções acentuadas na estrutura, indicando que o suporte zeolítico cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pnma. A síntese clássica da zeólita Na-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 & MORGON, 2007).

O difratograma do suporte cerâmico (Figura 6c) está em concordância com os relatados pela literatura (Dong et al., 2000) sendo considerados característicos de materiais cristalinos e puros. Os picos característicos do óxido de alumínio correspondem a  $2\theta = 25 - 45^\circ$ .

A Figura 6d apresenta o difratograma da membrana zeolítica (Na-ZSM-5/alumina), cujo resultado identifica um material cristalino com a presença da alumina e da zeólita ZSM-5.

### Análise Química por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

O EDX analisa a composição química da amostra em questão e a percentagem de cada espécie dentro dela. A Tabela 4 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, das amostras de zeólita Na-ZSM-5 com direcionador, do suporte cerâmico e da membrana zeolítica (Na-ZSM-5/alumina).

Tabela 4. Composição química da zeólita Na-ZSM-5 com direcionador, do suporte cerâmico e da membrana zeolítica (NaZSM-5/alumina) na forma de óxidos.



Amostras	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Br (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Impurezas (%)
Na-ZSM-5	94,37	5,47	-	-	0,16
Suporte Cerâmico	1,85	96,64	-	-	0,52
Membrana Zeolítica	77,71	18,20	0,07	3,62	0,41

De acordo com a Tabela 4, observou-se que o suporte cerâmico é constituído basicamente de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Enquanto para a membrana zeolítica observou-se que apresentou alto percentual de óxido de sílica (SiO<sub>2</sub>) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o que lhe confere uma alta razão Si/Al característica da estrutura MFI. Verifica-se que o teor de bromo corresponde ao direcionador de estrutura (template) utilizado para formação da estrutura Na-ZSM-5.

Os óxidos com baixos teores na composição das membranas, chamados de impurezas, não provocam mudanças consideráveis nos materiais, sendo consideradas impurezas oriundas dos reagentes utilizados na preparação dos materiais.

### Porosimetria de mercúrio

A Figura 7 apresenta os gráficos do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulada de mercúrio. Observa-se que o suporte cerâmico apresenta a maioria de poros variando em torno do diâmetro de 0,71 µm, como pode ser observado na inclinação da curva nesta faixa.

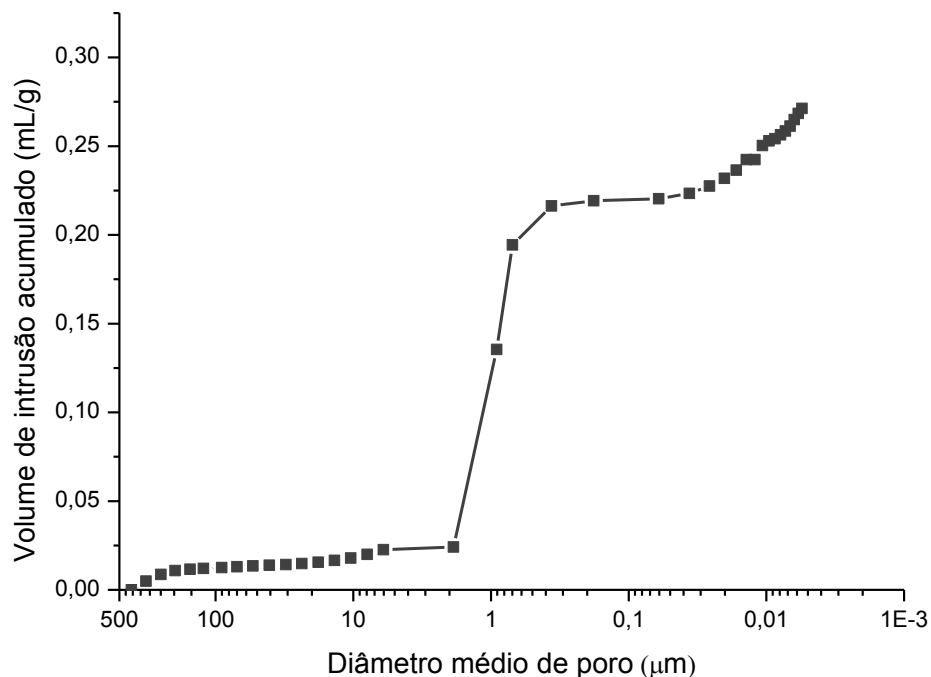


Figura 7. Gráfico do diâmetro médio de poros do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte cerâmico.

Os valores do diâmetro médio dos poros e da porosidade do suporte cerâmico estão apresentados na Tabela 5.

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

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

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

## CONCLUSÕES

Com base nas técnicas de caracterização empregadas para estudar as propriedades da zeólita Na-ZSM-5, bem como as membranas cerâmicas e membranas zeolíticas podem-se atingir as seguintes conclusões:

- O processo de síntese hidrotérmica mostrou-se satisfatório para obtenção das zeólitas Na-ZSM-5 como também para obtenção da membrana zeolítica.
- O suporte cerâmico apresentou boas características sendo constituído basicamente de alumina.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq/UFCG pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. **Descriptions of crystalline structures of zeolites**. Química Nova, v.30, n.1, p.178-188, 2007.
- CARO, J.; NOACK, M.; KÖLSCH, P.; SCHÄFER, R. **Zeolite membranes - State of their development and Perspective**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 38, p. 3-24, 2000.
- CARO, J.; NOACK, M. **Zeolite membranes – Recent developments and progress**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 115, p. 215-233, 2008.
- CHENG, Y.; WANG, L. J.; LI, J. S.; YANG, Y. C.; SUN, X. Y. **Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template**. Materials Letters, v. 59, p.3247-3430, 2005.
- 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, Paraíba. 2008.
- FALCONE, J. L.; NOBLE, R. D. **Zeolite Membrane Research**. Disponível em: <<http://www.colorado.edu/che/FalcGrp/research/zeolite.html>>. Acesso em: 29. jul. 2009.
- 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.
- GIANNETO, G. P., **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, Caracas: Ed. Innovación Tecnológica; 1990. 170p.
- GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-estruturados tipo zeólita ZSM-5/Peneira molecular MCM-41 – Síntese e estudo de propriedades**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2006.
- 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. 25p.
- PETROBRAS, Lam Yiu Lau. **Processo de preparação de zeólito tipo ZSM-5**. BR n°PI 8506248, 1987.
- PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; MIGNONI, M. L. **Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a Partir de Argilas Naturais**. Química Nova, v. 30, n. 1, p. 45-48, 2007.
- QINGJUN, Z. **Identification of active sites for N<sub>2</sub>O activation over iron containing pentasil zeolites**. 146 f. Tese. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2003.
- QUEIPO, C. A. **Estudo da desidroaromatização de metano sobre catalisadores de molibdênio suportados em HZSM-5**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro. 2008.
- 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.
- THOMAS, N.; ATKINSON, K. F. **UD engineer assists in development of new zeolite membranes**. Disponível em: <<http://www.udel.edu/PR/UDaily/2003/vluchos052303.html>>. Acesso em: 29. jul. 2009.
- URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; L. MARTINS, L.; PEGUIN, R. P. S.; BATISTA, M. S. **Identification of extra-framework species on Fe/ZSM-5 and Cu/ZSM-5 catalysts typical microporous molecular sieves with zeolitic structure**. Materials Research, v. 5, n. 3, p. 321-327, 2002.