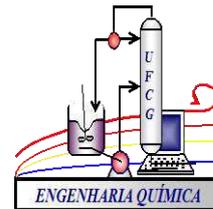




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Preparação de membranas zeolíticas (γ /gama-alumina) utilizando diferentes métodos e sua avaliação no processo de separação emulsão óleo/água

Antusia dos Santos Barbosa

Campina Grande – PB

2015

Antusia dos Santos Barbosa

Preparação de membranas zeolíticas (Y/gama-alumina) utilizando diferentes métodos e sua avaliação no processo de separação emulsão óleo/água

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

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

Campina Grande - PB

2015

Antusia dos Santos Barbosa

QUALIFICAÇÃO DE DOUTORADO aprovada em ____/____/_____, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:

Prof^ª. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora

Prof^º. Dr. José Nilton Silva
Examinador Interno/PPGEQ/UAEQ

Prof^º. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior
Examinador Interno/PPGEQ/UAEQ

Pesq. Dr. Romulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo/UAEMa

Pesq. Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
Examinador Externo/UAEMa

Campina Grande – PB

2015

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVOS	18
1.1.1. Objetivo Geral	18
1.1.2. Objetivos Específicos	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1. EFLUENTES OLEOSOS	20
2.1.1. Óleo	22
2.1.2. Utilização de Membranas e Sua Importância na Separação Óleo/Água	23
2.2. MEMBRANAS	26
2.2.1 Morfologia das Membranas	32
2.2.2. Tipos de Fluxo nas Membranas	35
2.2.3. Membranas Cerâmicas	38
2.2.3.1. Alumina	39
2.2.4. Membranas Zeolíticas	41
2.2.4.1. Obtenção de Membranas Zeolíticas	46
2.2.4.1.1. <i>Síntese Hidrotérmica “in situ”</i>	47
2.2.4.1.2. <i>Crescimento Secundário</i>	47
2.2.4.1.3. <i>Método de Transporte em Fase Vapor</i>	50
2.2.4.2. Membranas Zeolíticas do Tipo Y	51
2.3. ZEÓLITAS	54
2.3.1. Definição, Estrutura, e Principais características	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1. MATERIAIS	61

3.2. METODOLOGIA	62
3.2.1. Síntese da Zeólita Y	64
3.2.1.1. Filtração, Lavagem e Secagem	65
3.2.2. Preparação da Alumina	66
3.2.2.1. Sulfato de Alumínio	66
3.2.2.2. Acetato de Alumínio	67
3.2.3. Síntese da Membrana Cerâmica (γ-alumina)	68
3.2.3.1. Preparação da dispersão	69
3.2.3.2. Moagem em moinho de bolas	70
3.2.3.3. Secagem	70
3.2.3.3. Conformação/compactação	70
3.2.3.4. Sinterização da membrana cerâmica (γ -alumina)	71
3.2.4. Síntese das Membranas Zeolíticas (Y/γ-alumina)	71
3.2.4.1. Método de crescimento secundário - <i>Rubbing</i>	71
3.2.4.2. Método de crescimento secundário - <i>Dip coating</i>	73
3.2.4.3. Método transporte em fase vapor	75
3.3. CARACTERIZAÇÃO	77
3.3.1. Difração de Raios X (DRX)	78
3.3.2. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)	78
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
3.3.4. Porosimetria de Mercúrio	79
3.3.5. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)	79
3.3.6. Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)	80
3.4. TESTE DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS DA EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA (SISTEMA CONTÍNUO)	80
3.4.1. Preparação da Emulsão Óleo/Água	80

3.4.2. Avaliação dos Desempenhos da Membrana Cerâmica (γ-alumina) e das Membranas Zeolíticas (Y/γ-alumina)	82
3.4.3. Determinação da Concentração de Óleo	83
3.4.4. Percentual de Remoção (% Rem)	84
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1. ZEÓLITA Y	85
4.1.1. Difração de Raios X	85
4.1.2. Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)	87
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	87
4.1.4. Adsorção Física de Nitrogênio (N₂)	89
4.2. MATERIAIS DE PARTIDA PARA OBTENÇÃO DA γ-ALUMINA (SULFATO DE ALUMÍNIO E ACETATO DE ALUMÍNIO)	91
4.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (ATG)	91
4.2.2. Difração de Raios X	95
4.3. γ-ALUMINA OBTIDAS A PARTIR DAS DECOMPOSIÇÕES TÉRMICAS DO SULFATO DE ALUMÍNIO E ACETATO DE ALUMÍNIO	97
4.3.1. Difração de Raios X	97
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	99
4.4. MEMBRANAS CERÂMICAS, OBTIDOS APÓS MOAGEM, COMPACTAÇÃO E CONFORMAÇÃO DA γ-ALUMINA (DTSA) E γ-ALUMINA (DTAA)	102
4.4.1. Difração de Raios X	102
4.4.2. Porosimetria de Mercúrio	108
4.4.3. Adsorção Física de Nitrogênio (N₂)	110
4.5. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (Y/γ-ALUMINA)	112
4.5.1. Método de Crescimento Secundário – <i>Rubbing</i>	112
4.5.1.1. Difração de Raios X (DRX)	112
4.5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	113
4.5.2. Método de Crescimento Secundário – <i>Dip-coating</i>	115
4.5.2.1. Difração de Raios X (DRX)	115

4.5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	116
4.5.3. Método Transporte em Fase Vapor	118
4.5.3.1. Difração de Raios X (DRX)	118
4.5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	119
4.5.4. Teste de Separação por Membranas da Emulsão óleo/água (sistema contínuo)	121
5. CONCLUSÕES	134
6. REFERÊNCIAS	135
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	165
ANEXO	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de uma membrana com (a) poros menores (b) poros maiores.	25
Figura 2. Representação esquemática do processo de separação por membrana.	27
Figura 3. Representação esquemática e microscopias dos tipos de membranas quanto à estrutura.	33
Figura 4. Comparação entre a filtração convencional (filtração frontal) e a filtração em fluxo cruzado (cross flow filtration) ou filtração tangencial.	35
Figura 5. Comportamento do fluxo na filtração convencional (filtração frontal) e a filtração em fluxo cruzado (<i>cross flow filtration</i>) ou filtração tangencial.	37
Figura 6. Esquema de uma membrana zeolítica.	45
Figura 7. Esquema de autoclave usado na síntese de membranas zeolíticas através do método a vapor.	50
Figura 8. Formação da Membrana zeolítica Y.	52
Figura 9. Figura esquemática da rede de uma zeólita.	55
Figura 10. Estrutura cristalina da Faujasita.	60
Figura 11. Diagrama de realização experimental deste trabalho de tese.	63
Figura 12. Diagrama de obtenção da zeólita Y.	64
Figura 13. Diagrama do processo de obtenção da γ -alumina a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio.	66
Figura 14. Diagrama do processo de obtenção da γ -alumina a partir da decomposição térmica do acetato de alumínio.	67
Figura 15. Diagrama do processo de obtenção da membrana cerâmica γ -alumina.	69
Figura 16. Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica (Y/ γ -	73

alumina) utilizando o método de crescimento secundário - <i>Rubbing</i> .	
Figura 17. Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - <i>Dip coating</i> .	75
Figura 18. Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina) utilizando o método de transporte em fase vapor.	77
Figura 19. (a) óleo lubrificante, (b) agitador de alta rotação e (c) água e emulsão com 100 mg.L ⁻¹ .	81
Figura 20. Coluna de vidro de separação por membrana e sistema de fluxo contínuo utilizado nos testes de separação emulsão água/óleo (coluna), em escala de laboratório.	82
Figura 21. Difratoograma da zeólita Y, obtida através da síntese hidrotérmica.	86
Figura 22. Micrografias da zeólita Y, ampliadas 3.000 e 5.000 vezes.	88
Figura 23. Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio da zeólita Y.	90
Figura 24. Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do sulfato de alumínio.	91
Figura 25. Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio.	93
Figura 26. Difratoogramas dos materiais de partida (sulfato de alumínio).	96
Figura 27. Difratoograma do material de partida (acetato de alumínio).	96
Figura 28. Difratoogramas da γ -alumina (pó), obtida a partir da decomposição térmica (temperatura de 1000 °C/2h), do sulfato de alumínio.	97
Figura 29. Difratoogramas da γ -alumina (pó), obtida a partir da decomposição térmica (temperatura de 850°C 2h), do acetato de alumínio.	98
Figura 30. Micrografias da γ -alumina, obtida a partir da decomposição térmica a uma temperatura de 1000 °C/2h, do sulfato de alumínio, ampliadas 2.000 e 5.000 vezes.	100
Figura 31. Micrografias da γ -alumina, obtida a partir da decomposição	101

térmica a uma temperatura de 850 °C/2h, do acetato de alumínio, ampliadas 2.000 e 5.000 vezes.

Figura 32. Difratoograma da membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA). 102

Figura 33. Difratoograma da membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTAA). 103

Figura 34. Difratoogramas das membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA), após tratamento térmico: 500, 600, 700, 750, 800, 900, 950, 1000 e 1100 °C, por um período de 1 hora. 105

Figura 35. Difratoogramas das membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA), após tratamento térmico: 500, 600, 700, 750, 800, 900, 950, 1000 e 1100 °C, por um período de 2 hora. 106

Figura 36. Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio na membrana cerâmica γ -alumina (DTSA). 108

Figura 37. Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio da membrana cerâmica, obtido após moagem, conformação, compactação da γ -alumina (DTSA) e tratamento térmico. 111

Figura 38. Difratoograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. 112

Figura 39. Micrografias da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método do crescimento secundário – *Rubbing*, (a) superficial e (b) transversal, ampliadas 500 e 100 vezes. 114

Figura 40. Difratoograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. 115

Figura 41. Micrografias da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método do crescimento secundário – *Dip-coating*, (a) superficial e (b) transversal, ampliadas 500 vezes. 117

Figura 42. Difratoograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. 118

Figura 43. Micrografias da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método de transporte em fase vapor, (a) superficial e (b) transversal, 120

ampliadas 2000 e 400 vezes.

Figura 44. Concentração do permeado em função do tempo de filtração para a membrana cerâmica γ -alumina.	122
Figura 45. Fluxo em função do tempo para o suporte cerâmico γ -alumina.	123
Figura 46. Coeficiente de rejeição ao óleo em função do tempo para a membrana cerâmica γ -alumina.	124
Figura 47. Concentração do permeado em função do tempo filtração para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.	125
Figura 48. Concentração do permeado em função do tempo de filtração para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.	126
Figura 49. Concentração do permeado em função do tempo de filtração para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.	127
Figura 50. Fluxo do permeado para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.	129
Figura 51. Fluxo do permeado para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.	129
Figura 52. Fluxo do permeado para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.	130
Figura 53. Coeficiente de rejeição ao óleo das membranas zeolíticas Y/ γ -alumina.	131
Figura 54. Coeficiente de rejeição ao óleo das membranas zeolíticas Y/ γ -alumina.	132
Figura 55. Coeficiente de rejeição ao óleo das membranas zeolíticas Y/ γ -alumina.	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos processos de separação por membranas comerciais.	29
Tabela 2. Classificação das membranas de acordo com o diâmetro dos poros.	30
Tabela 3. Composição Química da zeólita Y.	87
Tabela 4. Propriedades Texturais da zeólita Y.	90
Tabela 5. Variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura para o sulfato de alumínio.	92
Tabela 6. Variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura para o acetato de alumínio.	94
Tabela 7. Propriedades da membrana cerâmica, obtido após moagem, conformação, compactação da γ -alumina (DTSA) e tratamento térmico.	109
Tabela 8. Propriedades Texturais da membrana cerâmica γ -alumina (DTSA).	111
Tabela 9. Coeficiente de Rejeição da membrana cerâmica γ -alumina.	124
Tabela 10. Coeficiente de Rejeição das membranas zeolíticas Y/ γ -alumina.	131

BARBOSA, A. S. Preparação de membranas zeolíticas (Y/gama-alumina) utilizando diferentes métodos visando sua aplicação na separação de emulsão óleo/água. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

RESUMO

As membranas zeolíticas têm despertado interesse nos pesquisadores em processos de separação e catálise, uma vez que elas apresentam elevada estabilidade térmica e química, são altamente seletivas, devido ao potencial no peneiramento molecular. A inovação deste estudo se dá na síntese da membrana zeolítica Y/ γ -alumina para separação óleo/água. Este trabalho teve como objetivos: preparar a zeólita Y via síntese hidrotérmica, γ -alumina pelas decomposições do sulfato de alumínio e acetato de alumínio e membranas zeolíticas utilizando 3 métodos distintos: transporte a vapor e crescimento secundário: dip-coating e rubbing. Os produtos obtidos foram caracterizados por DRX, Adsorção Física de Nitrogênio, MEV, ATD e TG, FRX-ED e Porosimetria de Mercúrio. Além da síntese e caracterização, numa segunda etapa as membranas zeolíticas foram avaliadas no processo de remoção óleo/água de um efluente sintético, utilizando uma coluna de separação por membrana. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo 500 mg.L⁻¹, Temperatura igual a 25 °C e Pressão atmosférica, permitindo observar a variação da concentração do permeado em (mg.L⁻¹) e o coeficiente de rejeição (R%). Para síntese da alumina foram utilizadas os precursores sulfato de alumínio e acetato de alumínio, utilizando temperaturas de decomposição de 1000 °C e 850 °C, respectivamente. Foi selecionada a alumina que obteve menor custo operacional, ou seja, γ -alumina oriunda da decomposição térmica do sulfato de alumínio. A zeólita Y e as membranas zeolíticas Y/ γ -alumina foram preparadas em condições hidrotérmica, com temperatura de 90 °C, durante 7 horas. Foram realizadas modificações térmicas (500, 600, 700, 750, 800, 900, 950, 1000 e 1100 °C) por período de 1 e 2 horas no sulfato de alumínio (após moagem, conformação e compactação). Baseado nos resultados de DRX pode-se concluir que: (i) os materiais de partida (sulfato de alumínio e acetato de alumínio), evoluem termicamente, resultando como produto final em γ -alumina; (ii) é possível obter a zeólita Y; observou-se também a formação dos suportes cerâmicos γ -alumina, após sinterização. O estudo térmico realizado no suporte cerâmico (DTSA) evidenciou que a temperatura ótima deve limitar-se em valores entre 700-750 °C/1h. O maior valor de cristalinidade foi observada para o suporte tratado a 700 °C/1h. O mesmo foi classificado como um material mesoporoso podendo ser utilizados em processos de ultrafiltração (UF). Os resultados obtidos por caracterização das membranas zeolíticas evidenciaram que as mesmas foram obtidas com sucesso independente do método utilizado. Dos testes de separação da emulsão óleo/água pode-se concluir que a inserção da zeólita (Y) ao suporte cerâmico (γ -alumina) melhorou o processo de separação da emulsão óleo/água. Como conclusão geral, as membranas zeolíticas obtidas utilizadas em coluna de separação por membrana são bastante promissoras no processo de separação emulsão óleo/água.

Palavras-Chave: zeólita Y, gama-alumina, sulfato de alumínio, acetato de alumínio, membranas zeolíticas, separação óleo/água.

BARBOSA, A. S. Preparation of zeolite membranes (Y/gama-alumina) using different methods for their application in emulsion oil/water separation. Federal University of Campina Grande – UFCG. Advisor: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

ABSTRACT

The zeolite membranes have attracted attention of researchers in separation processes and catalysts since they have high thermal and chemical stability, are highly selective because of the potential on the molecular sieve. The innovation of this study gives the synthesis of zeolite membrane Y/ γ -alumina for oil/water separation. This study aimed to: prepare the zeolite Y via hydrothermal synthesis, γ -alumina by decomposition of aluminum sulfate and ethyl aluminum and zeolite membranes using three different methods: steam transportation and secondary growth: dip-coating and rubbing. The products obtained were characterized by XRD, nitrogen adsorption of Physics, SEM, DTA and TG, ED-XRF and Porosimetry Mercury. In addition to the synthesis and characterization in a second step the zeolite membranes were evaluated in the process of removing oil/water of a synthetic effluent using a column separation membrane. Assays were performed under the conditions of the initial oil concentration 500 mg.L^{-1} , temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and atmospheric pressure, allowing to observe the change in concentration of the permeate (mg.L^{-1}) and the rejection coefficient (R%). For synthesis of the precursors used were alumina aluminum sulfate and aluminum acetate using decomposition temperatures of $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ and $850 \text{ }^\circ\text{C}$ respectively. Was selected alumina which had lower operating costs, so, γ -alumina originating from the thermal decomposition of aluminum sulfate. The zeolite Y and zeolite membranes Y/ γ -alumina were prepared in hydrothermal conditions, with a temperature of $90 \text{ }^\circ\text{C}$ for 7 hours. Thermal changes were performed ($500, 600, 700, 750, 800, 900, 950, 1000$ and $1100 \text{ }^\circ\text{C}$) per period of 1 hour and 2 hours in aluminum sulphate (after milling, shaping and compacting). Based on the XRD results it can be concluded that: (i) the starting materials (aluminum sulphate and aluminum acetate) to evolve heat, resulting in a finished product γ alumina; (ii) it can get the zeolite Y; It also noted the formation of γ -alumina ceramic brackets after sintering. Thermal study on ceramic support (DTSA) showed that the optimum temperature should be limited to values between $700\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$. The greatest amount of crystallinity was observed for material treated at $700 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$. The same was classified as a mesoporous materials can be used in ultrafiltration process (UF). The results of the characterization of the zeolite membranes showed that they were obtained with successful independent of the method used. From tests separation of the emulsion oil/water can be concluded that the insertion of zeolite (Y) to the ceramic support (γ -alumina) improved separation process of the oil/water emulsion. As a general conclusion, the obtained zeolite membranes used in membrane separation column are very promising in the separation process oil / water emulsion.

Keywords: zeolite Y, gamma-alumina, aluminum sulfate, aluminum acetate, zeolite membranes, oil/water separation.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, considerável atenção tem sido dada para a descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente. Águas residuais oleosas são comumente descarregadas por grandes siderúrgicas e indústrias relacionadas ao processamento de petróleo e é um grande problema de poluição de várias indústrias, devido à dificuldade no seu tratamento (HOWARTER; YOUNGBLOOD, 2009; KOCHERGINSKY *et al.*, 2003; YI *et al.*, 2011).

Efluentes provenientes de refinaria apresentam composição química bastante complexa. Além de uma grande quantidade de óleo, podem conter uma série de poluentes derivados de várias fontes em função dos diferentes processos empregados no refino do petróleo.

O descarte dos efluentes oleosos só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos. A concentração máxima permitida de óleo e sólidos nos efluentes depende da legislação de cada país (VASANTH *et al.*, 2013).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, determina que efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e adequação às condições, padrões e exigências definidas na Resolução nº 357 (CONAMA, 2005), que determina que o lançamento da água produzida nos corpos aquáticos deverá apresentar uma concentração de óleos e graxas de até 20 mg/L, com relação ao descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393/2007 do CONAMA (2007), que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Entre os vários processos existentes para tratamento de efluente oleoso, o processo de separação por membrana vem demonstrando ser um processo bastante eficiente (VASANTH *et al.*, 2011). Os estudos realizados nas últimas décadas têm demonstrado que a separação por membranas é uma técnica limpa e eficaz para o tratamento de efluentes oleosos (KARIMNEZHAD *et al.*, 2014). A mesma tem uma alta eficiência de remoção de óleo, baixo custo de energia e design compacto em comparação com os tratamentos tradicionais. No entanto, a obstrução

da membrana é um problema grave e um programa rigoroso de retrolavagem (fluxo oposto ao da filtração) e uso de produtos químicos é muitas vezes necessário para manter o desempenho da membrana (CUI *et al.*, 2008; SU *et al.*, 2012).

Hoje em dia, membranas cerâmicas estão sendo cada vez mais utilizadas para o tratamento de águas residuais oleosas (VASANTH *et al.*, 2013). Essas membranas são conhecidas há anos e são usadas em muitas aplicações diferentes, devido apresentar inúmeras vantagens como: estabilidade em altas temperaturas, resistência à pressão, boa estabilidade química, alta resistência mecânica, durabilidade e boas propriedades anti-incrustantes. A investigação em membranas cerâmicas foi iniciada através da preparação de membranas de alumina (YANG *et al.*, 1998).

Com o grande avanço tecnológico alcançado na área de cerâmica é possível obter uma considerável diminuição dos tamanhos dos poros, tornando viável a utilização de tais membranas em microfiltração, ultrafiltração e nanofiltrações (BHAVE, 1991).

A aplicabilidade da membrana é em função do seu tamanho médio de poros. Para microfiltração o diâmetro médio dos poros deve estar compreendido entre 0,1 e 10 μm , para ultrafiltração deve apresentar diâmetro entre 0,001 e 0,1 μm . Já membranas para o processo de nanofiltração devem ter os diâmetros dos poros entre 0,0005 e 0,002 μm . O tamanho dos poros da membrana é função da morfologia e tamanho das partículas do pó com o qual se obtém a membrana (MAIA, 2006).

Entre as membranas cerâmicas, as membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora devido apresentarem altos potenciais de aplicações em processos de separação. Vários tipos de zeólitas depositadas em suportes inorgânicos porosos (Membranas zeolíticas) têm sido estudados para a separação molecular de misturas de gases e líquidos (GUILLOU *et al.*, 2009; ALGIERI *et al.*, 2009; TISCORNIA *et al.*, 2010). O desempenho da separação com membrana zeolítica depende essencialmente do tipo de zeólita. Caro *et al.*, (2000), relataram que as membranas zeolíticas com espessuras em torno de 20 μm apresentam boa seletividade na separação. A seletividade pode aumentar com o aumento da

espessura da membrana, no entanto, este aumento é geralmente acompanhado por uma diminuição do fluxo. O filme zeolítico que é muito mais fino do que o suporte poroso realiza a separação enquanto que o suporte oferece resistência mecânica, com pouco efeito sobre a separação.

O presente trabalho se insere numa linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida 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). Assim, os problemas apresentados anteriormente como a descarga dos efluentes oleosos em corpos de água, justificam a relevância do desenvolvimento desta tese, visto que a legislação ambiental torna-se cada vez mais restrita, obrigando as indústrias a limparem toda água a ser descartada.

Os resultados satisfatórios já coletados em nosso laboratório sobre membranas zeolíticas (ZSM-5/ α -alumina, Y/ α -alumina e MCM-22/ α -alumina) permite otimizar e/ou fortalecer o desenvolvimento de novos materiais.

Portanto este estudo, diferentemente dos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), propõe sintetizar membranas zeolíticas Y/ γ -alumina através dos métodos de crescimento secundário: *Rubbing* e *Dip Coating* e através do método de transporte em fase vapor e avaliá-las no processo de separação óleo/água.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Geral

O trabalho tem como objetivo geral sintetizar membranas zeolíticas (Y/ γ -alumina), utilizando os métodos, crescimento secundário: *rubbing*, *dip coating* e transporte em fase vapor, além de, avaliar, experimentalmente, em escala de laboratório, o desempenho destas na remoção de óleo em um efluente sintético.

1.1.2. Específicos

- Preparar a zeólita Y e caracterizar por Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Capacidade de adsorção de nitrogênio (BET) e Análises Químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).
- Preparar a γ -alumina, partindo da decomposição térmica do sulfato de alumínio e caracterizar por Difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Preparar a γ -alumina, partindo da decomposição térmica do acetato de alumínio caracterizar por Difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Preparar os suportes cerâmicos (γ -alumina) e caracterizar por Difração de raios X (DRX) e Porosimetria de mercúrio.
- Preparar as membranas zeolíticas (Y/ γ -alumina) através dos métodos de crescimento secundário: *rubbing* e *dip coating* e transporte em fase vapor.
- Caracterizar as membranas zeolíticas (Y/ γ -alumina) por Difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

- Avaliar a influência dos métodos de síntese das membranas zeolíticas (Y/ γ -alumina) selecionadas sobre as suas propriedades de separação do óleo em emulsão.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. EFLUENTES OLEOSOS

Os efluentes oleosos são os principais problemas de muitas indústrias, tais como a produção de petróleo, refinaria de petróleo, indústria petroquímica, de processamento de metais, processamento de alimentos, têxtil, compressor condensado, lubrificante, e agentes de refrigeração, metalúrgica, etc (KARIMNEZHAD *et al.*, 2014; JING *et al.*, 2013). Estes efluentes ocorrem mais frequentemente em uma forma de emulsão de óleo em água (GRYTA *et al.*, 2001).

Em geral, existem dois tipos de formas de emulsão de óleo em água, que são emulsão instável de óleo/água e emulsão estável de óleo/água. Emulsões instáveis de óleo/água podem ser facilmente removidas por processos de separação convencionais, como a separação de ultra-som, coagulação/floculação, campo elétrico e flotação por ar. O principal inconveniente é que estas técnicas não são suficientemente eficazes para remover óleo/água com emulsões estáveis (tamanho $\leq 20 \mu\text{m}$), especialmente quando as gotículas de óleo se dispersam finamente (YI *et al.*, 2013; YI *et al.*, 2011).

Efluentes oleosos são caracterizados por uma composição complexa, pois podem conter óleo (mineral, vegetal ou sintético), ácidos graxos, emulsionantes, inibidores de corrosão, bactericidas e outros produtos químicos (GRYTA *et al.*, 2001; SALAHI *et al.*, 2013).

Normalmente, uma emulsão óleo/água contém 0,1 - 10% de óleo. Com base na composição, tamanho, aspecto físico e a estabilidade das gotículas de óleo dispersas na fase aquosa, as emulsões óleo/água pode ser dividida em, microemulsões e macroemulsões. As macroemulsões formam um produto leitoso, opaco e contém gotículas de óleo com diâmetros na faixa de 0,2 - 10 μm . As microemulsões geralmente contêm pouco óleo, conseqüentemente, as microemulsões são transparentes e compostas de gotículas de óleo com tamanhos que variam de 0,01 – 0,15 μm em água (XU *et al.*, 1999)

A quantidade de óleo em emulsões óleo/água varia de indústria para indústria. A importância da separação do óleo a partir de misturas óleo/água é devido às suas características tóxicas e graves riscos ambientais (KARIMNEZHAD *et al.*, 2014). O aumento da poluição industrial tem levado os órgãos de controle ambiental a revisar a legislação em vigor e estipular limites mais rigorosos para o descarte de efluentes oleosos industriais, por exemplo, nos Estados Unidos esse limite varia de 10-15 mg/L (CHAKRABARTY *et al.*, 2008).

Vários métodos tradicionais vêm sendo utilizado no tratamento de águas residuais oleosas, entre eles pode-se citar separação por gravidade, flotação por ar, coagulação e floculação, contudo estes métodos apresentam algumas desvantagens intrínsecas, como a baixa eficiência, custo elevado de operação, corrosão e problemas de recontaminação. Uma observação importante é que a maioria desses métodos tradicionais não pode remover com eficiência gotículas de óleo com tamanhos de partículas < 1 µm (CHEN *et al.*, 2009a).

Tratamentos tradicionais de água produzida são geralmente necessários para a sua purificação, visto que deve-se atender o padrão aceito para descarga de efluentes no rio (KARIMNEZHAD *et al.*, 2014). Isto tem obrigado as empresas a melhorar seus sistemas de tratamento de efluentes através da aplicação de novas tecnologias (SUEYOSHI *et al.*, 2012; NANDI *et al.*, 2010).

Sendo assim, nos últimos anos, a tecnologia com membranas vem mostrando ser um dos melhores métodos para a separação de óleo a partir de misturas de óleo/água, uma vez que apresenta vantagens como, baixo custo de energia e maior eficiência em relação a outras técnicas de separação (YANG *et al.*, 2011; PAN *et al.*, 2012). Os processos com membrana que têm sido recentemente utilizados para a separação de óleo/água são a ultrafiltração, a nanofiltração, e a osmose inversa (CHEN *et al.*, 2009a).

Chakrabarty *et al.*, (2008) e Koltuniewicz *et al.*, (1995) relataram a eficácia das membranas poliméricas para o tratamento de emulsões óleo em água. Por outro lado, os estudos realizados por Benito *et al.*, (2005) e Lobo *et al.*, (2006) avaliaram a performance das membranas cerâmicas. No entanto, para fins industriais, as aplicações com membranas cerâmicas parecem ser mais promissoras do que

membranas poliméricas, devido à sua maior estabilidade a solventes polares e cloro, ao pH da água, as frações elevadas de óleo presentes em efluentes industriais e a maior estabilidade química, térmica e mecânica.

2.1.1. Óleo

Óleo, proveniente do processamento de petróleo refere-se a uma mistura de hidrocarbonetos de petróleo como uma fase física distinta, em quantidades que excedem a sua solubilidade em água (STOFFYN-EGLI; KELEETH, 2002).

Segundo Oliveira (1995), pode-se classificar a presença de óleo em solução aquosa sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm . Este tipo de dispersão é facilmente removido por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm , também pode ser removido por processos gravitacionais. Contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados tais como, a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Finalmente, o óleo pode também estar solubilizado na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais tais como, a extração com solventes, e/ou o emprego do tratamento biológico.

Independente da forma como o óleo se apresenta, o descarte ou reinjeção da solução oleosa só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos. As concentrações máximas de óleo e sólidos permitidas nos efluentes dependem da legislação de cada país (Oliveira, 1995).

A poluição causada durante a extração do petróleo dos poços, por exemplo, deixa um impacto indesejável sobre o meio ambiente. A presença de óleo na água,

não só induz efeito prejudicial para a vida aquática, mas também causa sérios problemas para estações de tratamento residuais. Geralmente, o petróleo contamina a água de duas formas: como óleo e como óleo emulsionado. O óleo livre não é grande problema, no entanto, o óleo emulsionado coloca uma problemática real, devido a sua estabilidade na fase aquosa (IBRAHIM 2010).

2.1.2. Utilização de Membranas e Sua Importância na Separação Óleo/Água

Grandes quantidades de águas residuais oleosas produzidas a partir de diversas fontes industriais precisam ser tratadas antes da descarga. A separação por membrana é uma das tecnologias eficazes utilizadas para o tratamento de águas residuais oleosas. Esta técnica é realmente atrativa devido apresentar um consumo de energia relativamente baixo e propriedades da membrana facilmente controladas (ABBASI *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2008).

A seleção de materiais adequados para a fabricação das membranas em unidades de separação é um desafio significativo, uma vez que este componente determina em grande parte a eficiência global de separação, fluxo permeado, e as incrustações (KARIMNEZHAD *et al.*, 2014).

Em geral, três fatores necessitam ser controlados na síntese de membrana, ou seja, o controle do tamanho de poro (por exclusão de moléculas de soluto), elevado fluxo de permeado, (o que permite um processamento rápido) e, boas propriedades anti-incrustante (MAGUIRE-BOYLE; BARRON, 2011).

As membranas inorgânicas, tais como membranas cerâmicas e de carbono são bastante adequadas para processos que envolvem altas temperaturas e ambientes químicos agressivos e têm sido aplicadas com sucesso para o tratamento de águas residuais oleosas (CHEN *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 1998). As membranas inorgânicas são usadas em diferentes aplicações, devido apresentar vantagens como: estabilidade a altas temperaturas e a resistência à pressão, boa estabilidade química, alta resistência mecânica, durabilidade e boas propriedades anti-incrustante. As membranas inorgânicas podem ser produzidas a partir de alumina,

mulita, cordierita, sílica, zirconia e outros óxidos (GALLEGO-LIZON *et al.*, 2002; WONG *et al.*, 2001).

Entre as membranas inorgânicas estão as membranas zeolíticas. Elas apresentam excelentes desempenhos de separação em vários campos, podendo ser aplicadas em separação de gases, na catálise e em separação de líquidos (ZENG; GUO, 2014). As membranas zeolíticas tem atraído cada vez mais atenção em processos de separação de mistura óleo/água, por sua excelente resistência química a ácidos e soluções salinas e também resistência à corrosão (WEN *et al.*, 2013).

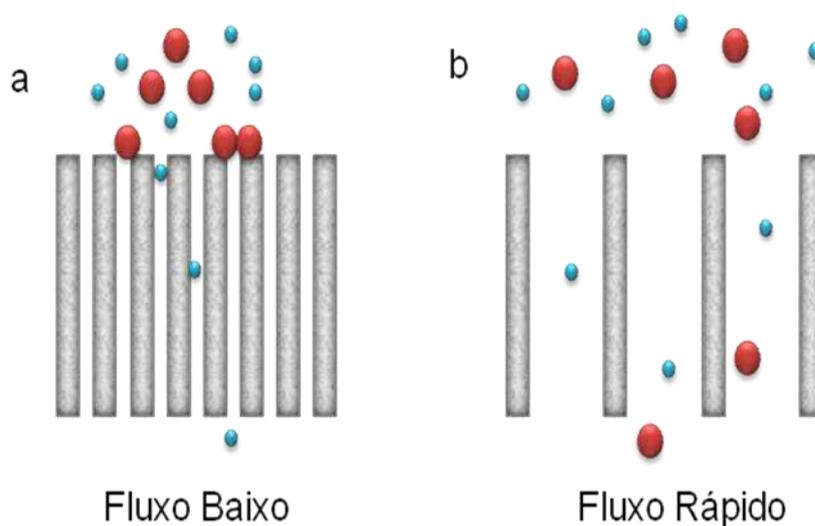
Membranas de ultrafiltração (UF) são geralmente escolhidas, devido os pequenos poros da membrana contribuir para a rejeição das gotículas de óleo (CHANG *et al.*, 2014), ou seja, devido às suas dimensões de poros adequados (geralmente na faixa de 2-50 nm) e a capacidade de remoção das gotículas de óleo emulsionadas sem quaisquer processos de emulsificação. A ultrafiltração tem sido demonstrada como um método eficiente ou um passo de pré-tratamento antes da nanofiltração (NF) e osmose reversa em tratamento de emulsões óleo/água (CHEN *et al.*, 2009a; CHEN *et al.*, 2009).

A importância da separação com membranas está diretamente relacionada com algumas vantagens, tais como, custo de tratamento baixo, facilidade de limpeza, elevada seletividade, são potencialmente melhor para o meio ambiente uma vez que água ou o óleo pode ser reutilizado, instalação de tratamento bastante compacta e totalmente automatizada etc (CHANG *et al.*, 2014).

No entanto uma desvantagem de grande importância é as incrustações na membrana, que podem ser devido a adsorção no interior da membrana, a deposição de partículas sobre a superfície formando uma torta de filtro na membrana, muitas vezes resultando em uma redução substancial do fluxo permeado, com o tempo de funcionamento e, por conseguinte, limitando seu desempenho no tratamento de águas residuais oleosas (Li *et al.*, 2006; MAGUIRE-BOYLE; BARRON, 2011; ZHOU *et al.*, 2010). O mesmo pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Representação esquemática de uma membrana com (a) poros menores (b) poros maiores.

Fonte: Adaptado de (MAGUIRE-BOYLE; BARRON, 2011).



Membranas que apresentam poros menores e, portanto, boa seletividade química (Figura 1a, por exemplo, Membranas de UF), resultam em baixo fluxo de permeado, e altas pressões. Enquanto as membranas que apresentam poros maiores (Figura 1b, por exemplo, membranas de MF), muitas vezes minimizam as incrustações permitindo um elevado fluxo de permeado, não atingindo sua seletividade química (MAGUIRE-BOYLE; BARRON, 2011).

O entupimento dos poros é considerado mecanismo de incrustação irreversível, uma vez que não pode ser desfeita por método físico apenas. Uns tratamentos químicos ou substituição da membrana são necessários uma vez que ocorra a diminuição do fluxo do fluido, devido ao aumento dessas incrustações para níveis intoleráveis. Já a formação da torta de filtro, enquanto indesejável, é um processo reversível, a retrolavagem da membrana é uma solução comum para este problema (HOWARTER; YOUNGBLOOD, 2009; SHU *et al.*, 2006). Sendo assim existem vários procedimentos disponíveis para superar esta desvantagem, tais como, limpeza física, limpeza química, limpeza biológica, etc. Incrustações internas muitas vezes não podem ser completamente removidas, mesmo após adição de substâncias químicas ou limpeza hidrodinâmica (KARIMNEZHAD *et al.*, 2014).

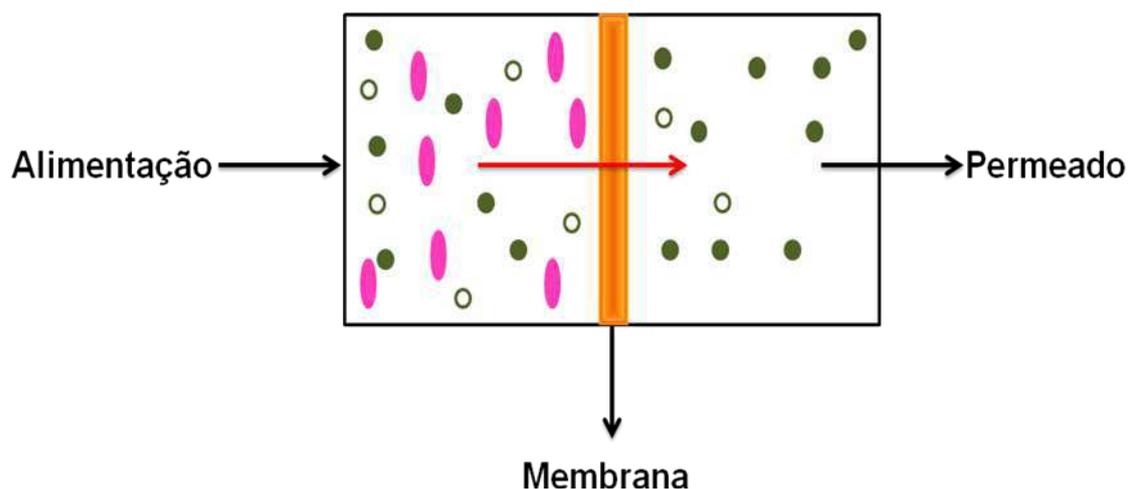
2.2. MEMBRANAS

Um dos desafios cruciais que o mundo enfrenta atualmente é "apoiar o crescimento sustentável industrial". Uma possível solução é oferecida pela intensificação do processo (IP), o qual faz uma abordagem do projeto oferecendo benefícios concretos na fabricação e processamento, diminuindo substancialmente o tamanho do equipamento, aumentando a eficiência da fábrica, economizando energia, reduzindo os custos de capital, aumentando a segurança, minimizando o impacto ambiental e maximizando a exploração das matérias-primas. Processos com membranas abordam os objetivos da IP, porque eles têm potencial para substituir técnicas convencionais de energia intensiva que realizam o transporte eficiente e seletivo de componentes específicos, e melhoram o desempenho dos processos reativos (DRIOLI *et al.*, 2011; SATO *et al.*, 2011).

Tecnologias de separação por membranas referem-se a quaisquer processos de separação em que as membranas funcionam tanto como uma barreira como uma peneira para separar espécies da alimentação, tais como misturas de líquidos, de gases e de partículas coloidais (ZHAO *et al.*, 2011).

Processos de separação por membrana baseiam-se na separação parcial de espécies químicas que compõem a alimentação. A mesma compreende de uma mistura de dois ou mais componentes através da membrana, a qual atua como uma barreira semipermeável, permitindo que um componente da mistura permeie livremente através da membrana, enquanto a permeação de outros componentes seja impedida. A Figura 2 mostra o processo de separação por membrana, em que a força motriz utilizada é a pressão ou o gradiente de concentração (SILVA *et al.*, 2012; SHIRAZI *et al.*, 2010; AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2012; ISMAIL *et al.*, 2009).

Figura 2. Representação esquemática do processo de separação por membrana.
Fonte: Adaptado de (ISMAIL *et al.*, 2009).



São complexos os critérios para selecionar as membranas, o mesmo dependerão de sua aplicação. Alguns pontos importantes devem ser levados em consideração, como por exemplo: sua produtividade, separação seletiva, bem como a durabilidade da membrana nas condições de operação. A importância relativa de cada um destes requisitos irá variar de acordo com sua aplicação. No entanto, a seletividade e taxa de permeação (ou permeação) são claramente as propriedades básicas de uma membrana. Quanto maior for a seletividade, mais eficiente o processo, menor será a força motriz (relação de pressão) necessária para atingir uma dada separação e, portanto, menor o custo de funcionamento do sistema de separação (LU *et al.*, 2007).

A tecnologia das membranas vem se tornando cada vez mais importante, na qual processos de separação convencionais nas indústrias vem sendo substituídos por processos de separação por membranas, uma vez que oferecem uma alta eficiência e baixo custo (geralmente, uma membrana separa espécies da alimentação através do efeito de peneiração ou pelo efeito da afinidade), economia de energia (processos de separação baseados no tamanho, tais como a osmose inversa (RO), nanofiltração (NF), ultra-filtração (UF), bem como a separação de gás não envolvendo transição de fase induzido pelo calor, requerendo assim um consumo de energia muito menor e a pervaporação (PV) que também tem economia

de energia porque se trata de componentes menores na mistura), proteção do meio ambiente (como tratamento de água, tratamento de poluentes ou recuperação de perigosos compostos orgânicos) e versátil (o âmbito de aplicação das tecnologias de separação por membranas é amplo e flexível, beneficiando indústrias). A tecnologia das membranas vem apresentando inúmeras aplicações em diversos campos, incluindo a produção de água potável, produção farmacêutica, embalagens de alimentos, separação e purificação de substâncias, proteção do ambiente, conversão e armazenamento de energia, etc. Um exemplo dessa substituição é o que aconteceu, em dessalinização de água. Neste campo, tecnologias térmicas convencionais têm sido gradualmente substituídas por Osmose Reversa (RO) (LI *et al.*, 2011a; DRIOLI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2011a; MCCUTCHEO; ELIMELECH, 2008; REDDY *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2011).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1 pode-se observar as características de cada processo com membranas.

Tabela 1. Características dos processos de separação por membranas comerciais. (HABERT *et al.*, 1997).

Processo	Força motriz	Material Retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 - 2 atm)	Material em Suspensão, Bactérias PM > 500.000 (0,01 μ m)	Água e sólidos dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> • Esterilização Bacteriana • Clarificação de Vinhos e Cervejas • Concentração de Células • Oxigenação de Sangue
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1-7 atm)	Colóides, Macromoléculas PM > 5000	Água (Solvente) Sais solúveis de baixo PM	<ul style="list-style-type: none"> • Fracionamento e concentração de Proteínas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	ΔP (5-25 atm)	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2000	Água, sais e moléculas de baixo peso molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Purificação de enzimas • Bioreatores a membrana
Osmose inversa (OI)	ΔP (15-80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (Solvente)	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalinização de águas • Concentração de suco de frutas • Desmineralização de águas
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de PM > 5000	Íons e orgânicos de baixo peso molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Hemodiálise - Rim Artificial • Recuperação de NaOH
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de soluções salinas • Purificação de águas
Permeação de gases (PG)	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação de hidrogênio • Separação CO₂/CH₄ • Fracionamento do Ar
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos Permeável	Líquido mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Desidratação de alcoóis • Eliminação de VOC da água

Processos de separação por membrana podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada. A osmose inversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração são as técnicas mais comercializadas e são as que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. Os principais processos que utilizam como força motriz o gradiente de concentração, elétrico e pressão são, respectivamente, a diálise, eletrodialise e a pervaporação. A permeação de gases é um processo que também utiliza o gradiente de pressão e tem sido progressivamente aplicado na solução de problemas de separações industriais (PEISINO, 2009).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2 pode-se observar que as membranas também podem ser classificadas de acordo com o diâmetro de poro. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), existem três classificações diferentes para poros (dp):

Tabela 2. Classificação das membranas de acordo com o diâmetro dos poros.

Classificação	Diâmetro de poros (dp)
Microporosos	(dp <2 nm)
Mesoporosos	(2 nm <dp<50 nm)
Macroporosos	(dp > 50 nm)

Fonte: (AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2012).

As membranas sintéticas podem ser classificadas como inorgânicas (por exemplo, vidro, cerâmica, metal) e orgânicas (por exemplo, polimérica) (PINA *et al.*, 2011). Hoje em dia, as aplicações com tecnologias de membrana cobrem quase todos os setores industriais, incluindo ambiental, energia química eletrônica, e as áreas da biotecnologia (LIU *et al.*, 2011a).

As membranas orgânicas poliméricas são amplamente utilizadas no mundo para aplicações tais como separação e purificação de H₂, remoção de CO₂ e na separação de ar, devido ao seu custo relativamente baixo e produção em grande escala. No entanto, o principal inconveniente destas membranas é a sua fraca

estabilidade a altas temperaturas e na presença de solventes fortes que limitam a sua utilização (LI *et al.*, 2011).

As membranas inorgânicas microporosas utilizadas em processos de separação (com um tamanho de poro inferior a 2 nm), tais como membranas zeolíticas, de carbono e membranas a base de SiO₂, vem exibindo um avanço notável durante as últimas duas décadas. As vantagens oferecidas por estas membranas constituem em uma alta permeabilidade e seletividade, uma resistência mecânica superior (permitindo pressões mais elevadas), melhor estabilidade química (especialmente em solventes orgânicos), maior estabilidade térmica sob temperaturas elevadas do que as membranas poliméricas, baixa velocidade de obstrução, uma operação prolongada e confiável de que outros processos de separação (BENITO *et al.*, 2004; ZHANG; WAY, 2011; LI *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2011; HOFES *et al.*, 2011; LITO *et al.*, 2010)

As atenções das membranas inorgânicas vêm aumentando cada vez mais devido à sua resistência ao ambiente hostil como temperatura, acidez ou alcalinidade e pressão elevadas (FANG *et al.*, 2011; HAN *et al.*, 2011). As membranas inorgânicas também apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes do que as membranas poliméricas.

Entre as membranas inorgânicas, as cerâmicas porosas tem atraído cada vez mais atenção, devido aplicações bem sucedidas em áreas indústrias, tais como suportes para catalisadores e membranas, trocadores de calor para turbinas de motores e filtros para alguns metais fundidos (BAI, 2010).

2.2.1 Morfologia das Membranas

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é quem vão definir a utilização de uma membrana densa ou porosa (HABERT *et al.*, 2006).

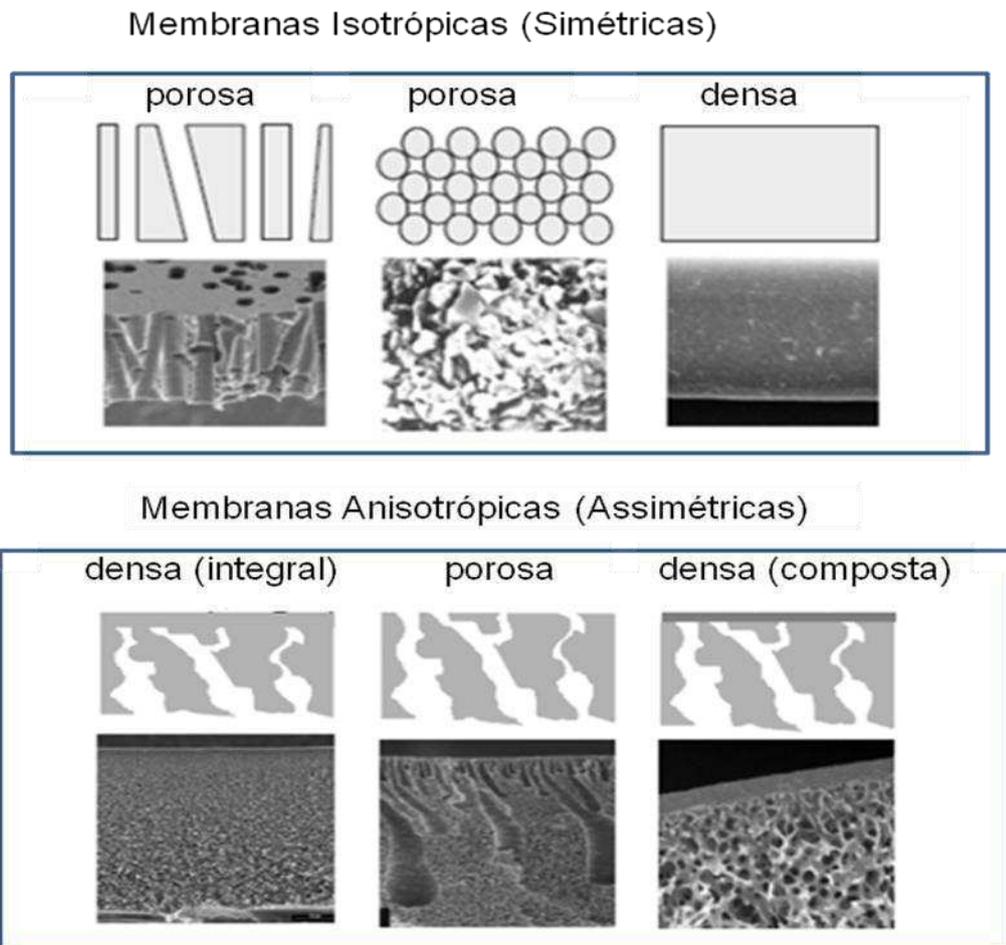
Tanto as membranas densas como porosas podem ser isotrópicas (simétricas), quando as suas propriedades são constantes ao longo da seção transversal ou anisotrópicas (assimétricas), quando a morfologia e, portanto suas propriedades variam ao longo da seção transversal. Sua morfologia e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação (BAKER, 2004).

Membranas isotrópicas possuem estrutura unicamente densa ou porosa com poros de diâmetros regulares ao longo da espessura da membrana. Já as membranas anisotrópicas apresentam um gradiente de porosidade ao longo de sua espessura, podendo ser totalmente porosa ou formada por dupla camada constituída por uma parte densa, responsável pela seletividade, e outra porosa que funciona como suporte, a qual são denominadas de assimétricas integrais. Quando a camada superior da membrana e o suporte poroso são feitos por materiais diferentes, a membrana é denominada composta (HABERT *et al.*, 2006). A Figura 3 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais das membranas.

Nas seções transversais esquematizadas, a matriz sólida da membrana é representada pelas regiões escuras e as regiões claras os espaços livres, ou seja, os poros da membrana. As propriedades de separação das membranas isotrópicas são determinadas por toda a sua estrutura, já para as membranas anisotrópicas são principalmente determinadas pela região mais densa da membrana (HABERT *et al.*, 2006).

Figura 3. Representação esquemática e microscopias dos tipos de membranas quanto à estrutura.

Fonte: (BAKER, 2004)



Geralmente, a permeação e a seletividade são as duas características básicas comuns que representam o desempenho de uma membrana. Num contexto mais amplo de definição, a permeabilidade é a capacidade dos componentes em passar através de uma membrana, enquanto isso, a proporção da permeabilidade do componente mais permeável ao do menos permeável é conhecida como a seletividade da membrana (GOH *et al.*, 2011). Quanto menor o tamanho dos poros das membranas, melhor é a sua seletividade. No entanto, uma maior seletividade é acompanhada por uma diminuição da sua permeabilidade (WALL; BRAUN, 2012).

A capacidade seletiva das membranas, em relação a uma dada espécie, em processos cuja força motriz é o gradiente de pressão é medida através do

Coeficiente de Rejeição (Equação 1), o qual é definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação (C_0) e sua concentração no permeado (C_p).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que:

- C_p : concentração da espécie no permeado.
- C_0 : concentração da espécie na alimentação.

Quando:

- $R=0$ a concentração da espécie em questão, no permeado, é igual a sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie.

- $R=1$ a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeita-la completamente.

A capacidade seletiva da membrana em processos que utilizam membranas densas (permeação de gás e a pervaporação) é medida através do fator de seletividade (α). No caso de misturas binárias, o fator de seletividade é definido através do quociente entre a razão da composição dos componentes no permeado e sua razão na corrente de alimentação (Equação 2).

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad \text{Eq. 2}$$

Em que:

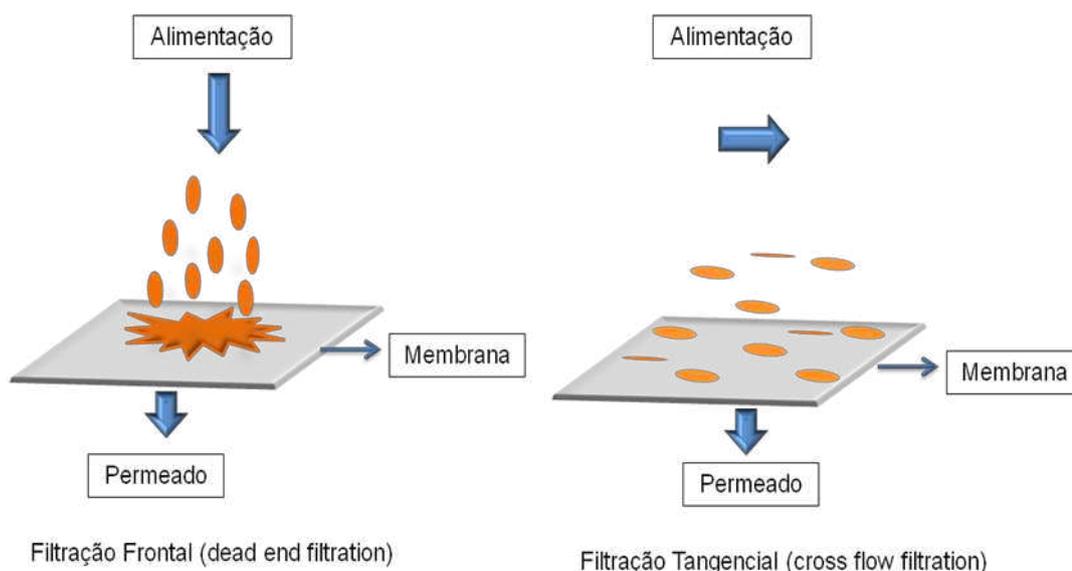
- y_A e y_B são as concentrações dos componentes A e B no permeado.
- x_A e x_B são as concentrações dos componentes A e B na alimentação.

2.2.2. Tipos de Fluxo nas Membranas

O processo de separação com membranas pode ser realizado de duas formas, ou seja, pode ser operado em fluxo do tipo tangencial ou fluxo cruzado *cross flow filtration*, em que sua alimentação flui paralelamente à superfície da membrana, ou através da operação clássica, ou seja, filtração frontal *dead end filtration*, no qual sua alimentação ocorre de modo frontal (perpendicular a superfície da membrana), como pode ser observado na Figura 4 (ARMOA; JAFELICCI JR, 2011).

Figura 4. Comparação entre a filtração convencional (filtração frontal) e a filtração em fluxo cruzado (cross flow filtration) ou filtração tangencial.

Fonte: Adaptado de HABERT *et al.*, 2006



Na filtração frontal *dead end filtration*, todo o fluxo capaz de permear passa através da membrana (meio filtrante), deixando o restante detido na superfície da membrana. Este empilhamento de materiais pode se traduzir na formação de depósito ou de uma torta de filtração (concentração de polarização), causando assim uma progressiva queda no fluxo. Eventualmente, para que a membrana volte a funcionar normalmente é necessário que a mesma seja limpa (para remover a camada de bolo), ou mesmo substituída (CARSTENSEN *et al.*, 2012).

Na filtração de fluxo cruzado (*cross flow filtration*) o permeado é transportado transversalmente a superfície da membrana. Neste caso o acúmulo do material (torta) retido sobre a superfície da membrana é limitado devido apresentar um escoamento paralelo a superfície da mesma, assim, é possível obter um fluxo permeado quase constante por um longo período (HABERT *et al.*, 2006; RAYESS *et al.*, 2011).

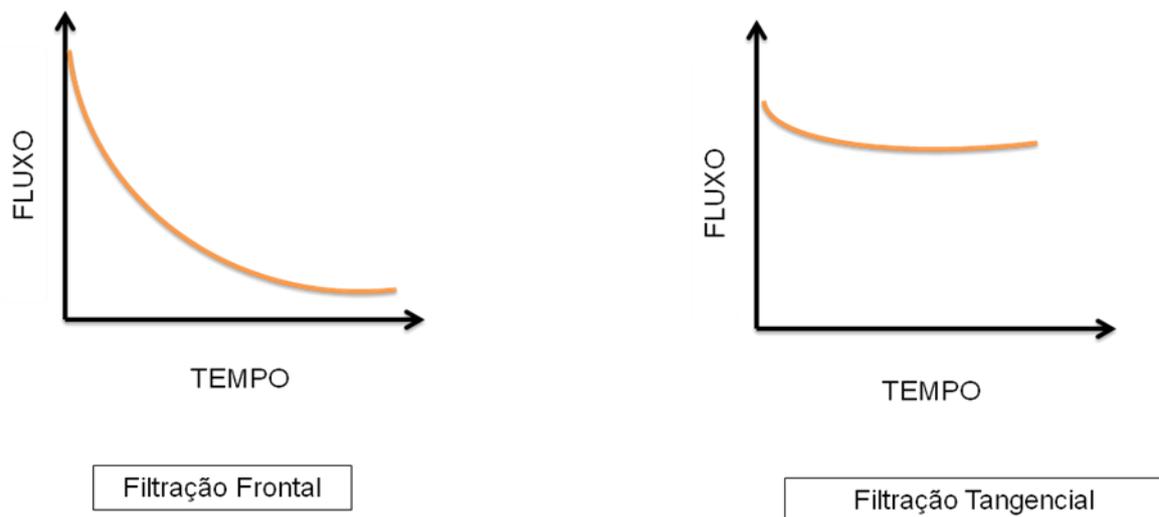
A incrustação nas membranas é um problema de grande importância nas aplicações de separação com membrana, a qual está normalmente associada à deposição de soluto na superfície da membrana durante o processo de filtração. Este fato provoca um aumento a resistência ao fluxo causando uma diminuição do fluxo permeado, conseqüentemente diminuindo a eficiência do processo global. O tipo de incrustação da superfície da membrana pode se apresentar de duas maneiras distintas, ou seja, incrustação externa (torta de filtração na superfície da membrana) e incrustação interna (bloqueio dos poros). São os 2 mecanismos incrustantes mais comuns, sendo o último dividido em três tipos: completo bloqueio dos poros (bloqueio de um poro por uma partícula com aproximadamente o mesmo tamanho que o do poro), incompleto bloqueio dos poros (fouling intermediário) e bloqueio dos poros (estreitamento gradual dos poros por uma partícula que é muito menor do que o tamanho de poro) (PELAEZ *et al.*, 2010; POPOVIĆ; TEKIĆ, 2011; JONES *et al.*, 2010; FIELD; WU, 2011; AL-AMOUDI, 2010).

Um dos principais inconvenientes do sistema com membrana é o declínio do fluxo do permeado (WU *et al.*, 2010). O acúmulo de partículas de soluto sobre a superfície da membrana leva a formação da torta de filtração (polarização de concentração). Isto resulta em um aumento da concentração de soluto na interface membrana-solução. Por conseguinte, a pressão osmótica da solução é aumentada consideravelmente, resultando na diminuição da força motriz, conduzindo a diminuição do fluxo do permeado. Também é importante lembrar que a polarização de concentração é de natureza reversível e podem ser removidos, seguindo um protocolo de limpeza adequado. Por outro lado, incrustações da membrana pelo bloqueio dos poros é um fenômeno irreversível. Os mecanismos envolvidos são adsorção de partículas de soluto sobre a boca de poro ou no interior do poro, tornando o poro completamente ou parcialmente bloqueado. Este efeito é permanente e a permeabilidade da membrana não pode ser recuperada para o seu

valor anterior completamente, mesmo após a lavagem da membrana. Portanto, este é também denominado como incrustação irreversível. Pode ser aqui mencionado que apenas a polarização de concentração é considerado para representar o declínio de fluxo, o qual pode ser observado na Figura 5 (SARKAR; DE, 2011).

Figura 5. Comportamento do fluxo na filtração convencional (filtração frontal) e a filtração em fluxo cruzado (*cross flow filtration*) ou filtração tangencial.

Fonte: Adaptado de HABERT *et al.*, 2006



2.2.3. Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas podem ser classificadas em diversas formas: (i) com base em suas características de separação, (ii) sua estrutura ou os materiais que a constituem.

As membranas cerâmicas foram introduzidas para aplicações comerciais no início de 1980. Geralmente, a maioria das membranas cerâmicas porosas é preparada a partir de vários materiais, tais como, alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), e sílica (SiO_2) (FIROUZGHALB; FALAMAKI, 2010).

As membranas cerâmicas apresentam determinadas vantagens (HABERT *et al.*, 1997):

- Resistência a temperatura acima de 500 °C (especialmente no desenvolvimento de módulos e sistemas que trabalham acima de 700 °C);
- Boa resistência a corrosão: resistente a solventes orgânicos e ampla faixa de pH;
- Fácil limpeza e esterilização;
- Alta resistência mecânica: a possibilidade de suportar pulso de pressão, resultando na eficiente remoção da camada de sujeira e a possibilidade de tratamento de fluidos de alta viscosidade;
- Quimicamente inerte: amplo espectro de ampliação na indústria química;
- Longa vida na operação.

Entre as membranas cerâmicas, as membranas de Al₂O₃ são as mais utilizadas devido a sua estabilidade e disponibilidade (HAN *et al.*, 2011).

As membranas cerâmicas (por exemplo nanopartículas de alumina) são interessantes por apresentarem vantagens combinadas como elevada resistência química, mecânica e térmica (ZHU *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2012; RAHMAN *et al.*, 2011).

No entanto, ainda há restrições na aplicação de membranas cerâmicas em função do elevado custo do processo de sinterização (FANG *et al.*, 2011).

2.2.3.1. Alumina

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais importantes e utilizados atualmente, sendo empregada em várias áreas da engenharia, em aplicações que requerem desde resistência ao aquecimento e ao desgaste como também em áreas como a ótica e nos biomateriais (BARZEGAR-BAFROOEI; EBADZADEH, 2011; CARTAXO *et al.*, 2011).

Além dos hidróxidos de alumínio, as aluminas também podem ser obtidas a partir de alguns sais hidratados cristalinos de alumínio, compostos esses que vem sendo estudados extensivamente há décadas (MOSELHY *et al.*, 1994; SATO; OZAWA; IKOMA, 1978; WOJCIECHOWSKA *et al.*, 1988).

Os sais hidratados de alumínio, incluindo alumínio tri e mono hidróxidos, são materiais importantes e, atualmente, cada vez mais atenções têm sido atraídas para suas investigações devido às suas varias aplicações, tais como, agente de polimento em pasta de dentes, revestimento e preenchimento em fabricação de papel. Além destes, a utilidade de extrema importância dos sais hidratados de alumínio é como precursores para a produção de aluminas ativadas utilizadas como catalisadores, suportes catalíticos, adsorventes e avançados materiais cerâmicos (JIAO *et al.*, 2012; MA; ZHU, 2009).

Existe uma variedade de estruturas metaestáveis usadas dos óxidos de alumínio, que são geralmente chamadas de aluminas de transição, tais como η , χ , κ , ϵ , λ , δ e γ , assim como a fase α -Al₂O₃ estável (JIAO *et al.*, 2012).

A α -alumina e suas fases relacionadas de transição têm sido amplamente utilizadas em tecnologias de separação que necessitam de escala nanoporosa, área superficial específica elevada e de superfície cataliticamente ativas (FIROUZGHALB; FALAMAKI, 2010; OBRENOVIC´ *et al.*, 2011).

A formação da fase termodinamicamente estável (alfa) é observada quando a temperatura atinge um valor de 1650 °C ou superior (BOULLOSA-EIRAS *et al.*, 2011; SANTANACH *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2011; MURRAY *et al.*, 2012).

Entre todas as fases de transição da alumina, a γ - alumina é uma das fases ativas mais importantes com um grande número de aplicações em catálise, uma vez que exhibe propriedades texturais favoráveis, (área superficial específica elevada, volume e diâmetro de poro) e características acido-base (BARZEGAR-BAFROOEI; EBADZADEH, 2011; LIU; YANG, 2010).

De acordo com a literatura (MISHRA *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2010a; BARZEGAR-BAFROOEI; EBADZADEH, 2011), diversos métodos de preparação vêm sendo utilizado visando a síntese de pós de alumina (Al₂O₃) nano cristalina. Os

mais comuns são: sol-gel, co-precipitação, síntese por combustão, hidrotérmico, com fase gasosa, síntese por vácuo, moagem de alta energia, eletroquímica, “spray” pirólise (e técnicas derivadas), decomposição térmica, etc.

Geralmente, a síntese de aluminas de transição consiste de dois processos: (i) preparação de sais hidratados de alumínio, (ii) transformação dos sais hidratados de alumínio para aluminas. O processo de transformação sempre acontece através de decomposição térmica (calcinação), e muitos esforços têm sido atribuídos à investigação da decomposição dos sais hidratados de alumínio (ZHU *et al.*, 2012).

A decomposição térmica desses sais de alumínio, assim como os hidróxidos de alumínio, resultam em aluminas de transição, de pureza muito elevada e partículas micrométricas e/ou nanométricas (TOMASI, 1988).

Neste trabalho é utilizada a γ -alumina como suporte cerâmico na síntese das membranas zeolíticas, uma vez que se trata de materiais cerâmicos de extrema importância.

2.2.4. Membranas Zeolíticas

Nos últimos anos, muitos pesquisadores têm-se centrado sobre o desenvolvimento de novos tipos de membranas inorgânicas, como por exemplo, membrana de carbono, zeolíticas e cerâmicas com base em minerais naturais (FANG *et al.*, 2011).

Nas últimas duas décadas, as membranas zeolíticas têm atraído grande interesse em potenciais aplicações como separadores, reatores de membranas, sensores químicos e isoladores elétricos, devido apresentar uma estrutura de poros uniforme, alta estabilidade térmica, química e resistência mecânica. Várias membranas zeolíticas, tipicamente as MFI, DDR, LTA, FAU, CHA, MOR e AFI, são preparadas como camadas em suportes porosos ou não porosos (HUANG *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2012a; SATO *et al.*, 2012; LINDMARK *et al.*, 2010; GE *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013). Outra grande vantagem destes materiais é que os

mesmos não expandem, ou seja, a expansão das membranas poliméricas alteram suas propriedades da membrana, conduzindo a uma maior permeabilidade e inferior seletividade (LING *et al.*, 2011).

As membranas zeolíticas são geralmente constituídas por camadas de separação de fina espessura (camada com poros estreitos em que a separação ocorre) entre algumas dezenas de nanômetros até alguns microns, sobreposto sobre um suporte macroporoso (com um tamanho de poro de largura média). O suporte proporciona resistência mecânica à camada superior da membrana e deve ter simultaneamente uma permeação elevada e uma elevada resistência à corrosão para o fluxo do filtrado (GAO *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2012). Para proporcionar ao suporte das membranas uma resistência mecânica suficiente, bem como elevada permeabilidade, a maioria dos suportes cerâmicos comerciais macroporosos, é preparada a partir de pós de alumina (QI *et al.*, 2010).

Nas membranas zeolíticas as camadas finas (ou filmes) depositadas sobre o suporte são de zeólitas, as quais possuem inúmeras vantagens sobre outros materiais microporosos, tais como poros com dimensões moleculares uniformes, capacidade de troca iônica e seletividade, interessantes propriedades de adsorção, ativação catalítica relativamente fácil, possibilidade de desenvolver acidez interna, estabilidade térmica elevada e elevada área de superfície interna. Além disso, estas podem ser regeneradas utilizando métodos relativamente fáceis e bem fundamentados, tais como, tratamentos térmicos ou adsorção e troca iônica. A ação de peneiramento molecular das zeólitas microporosas, juntamente com sua elevada área superficial e propriedades absorventes, são as principais características que motivam seu uso. Estas características lhes permitem realizar separações que são geralmente fora do alcance de membranas comuns (por exemplo, a separação de isômeros ou compostos com diâmetros similares, polaridades e/ou massa molecular) e competir com os métodos tradicionais de separação (LINDMARK *et al.*, 2010; LITO *et al.*, 2011; DROBEK *et al.*, 2012).

As membranas zeolíticas estão atualmente em desenvolvimento em laboratórios de pesquisa para serem utilizadas em processos de separação de gases como também estão sendo avaliadas quanto à remoção de água a partir de alcoóis em processos de grande escala (HEDLUND *et al.*, 2012).

Apesar dos progressos significativos em escala de laboratório no desenvolvimento das membranas zeolíticas, suas aplicações industriais ainda são muito raras (CHEN *et al.*, 2012; HUANG *et al.*, 2012). Este fato pode ser explicado provavelmente devido a dificuldade na reprodutibilidade das sínteses das membranas zeolíticas que sejam resistentes e com ausência de defeitos (DENG *et al.*, 2010). Isto é devido à complexidade durante seu processo de preparação, o qual envolve fases críticas, tais como, semeadura, síntese hidrotérmica com fornecimento contínuo e suficiente de reagentes e também na maioria dos casos a remoção do agente direcionador de estrutura por calcinação (PINA *et al.*, 2011).

A formação das membranas zeolíticas pode ser controlada pelos parâmetros de síntese, tais como a composição da mistura reacional, condições de envelhecimento, temperatura e tempo do tratamento hidrotérmico (cristalização). Além disso, o suporte e os cristais de sementes podem afetar sua formação (WANG *et al.*, 2013).

A contaminação por fases zeolíticas indesejáveis também é um grave problema para as membranas. Obter uma membrana zeolítica com uma camada superior fina e livre de defeitos composta por uma fase zeolítica pura é um desafio. Diversas técnicas têm sido implementadas com a finalidade de eliminar seus defeitos. Sucessivas sínteses hidrotérmicas é um dos meios para eliminar seus defeitos (WANG *et al.*, 2013).

As desvantagens associadas a estes materiais são principalmente o custo elevado do suporte (sinterização) e o complicado mecanismo de formação (a síntese com filme contínuo e livre de defeitos) implica que a sua utilização em processos de separação provavelmente será restrita às situações em que necessitem das propriedades únicas das zeólitas (estabilidade térmica e química, separação seletiva de forma), limitando também sua aplicação a nível Industrial (PINA *et al.*, 2011; GE *et al.*, 2012).

Membranas zeolíticas, combinam o tamanho de poro e a seletividade de forma com a estabilidade inerente mecânica, térmica e química necessária para processos de separação (SATO *et al.*, 2012). O desempenho de separação destes depende essencialmente da escolha da zeólita. Isto se aplica quando a peneiração

por exclusão de tamanho molecular é dominante não ignorando as vias de difusão da rede dos canais zeolíticos (WELK *et al.*, 2004).

O desempenho da separação dessas depende fortemente do excelente intercrescimento da camada de zeólita e sua espessura, bem como na quantidade de defeitos intercristalinos, devido ao seu impacto altamente negativo na seletividade durante seu processo de separação (DENG *et al.*, 2010; PINA *et al.*, 2011).

A existência de defeitos (fissuras) na membrana zeolítica é um dos obstáculos mais importantes para aplicações em larga escala. Tais defeitos nas estruturas comprometem a seletividade durante o processo de separação, através da criação de vias de transporte não seletivos para permear as moléculas (CHEN *et al.*, 2012).

O mecanismo do processo de separação por membranas zeolíticas segue com base nos fenômenos do peneiramento molecular, adsorção competitiva e difusão, onde qualquer um destes fenômenos ou a combinação dos mesmos podem governar a seletividade. A seletividade na separação com esses materiais depende de suas propriedades tais como, sua estrutura, orientação do cristal, espessura do filme, razão Si/Al, bem como a composição química e diâmetro cinético das espécies que permeiam (LINDMARK; HEDLUND, 2010; LUIS *et al.*, 2012; AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2012).

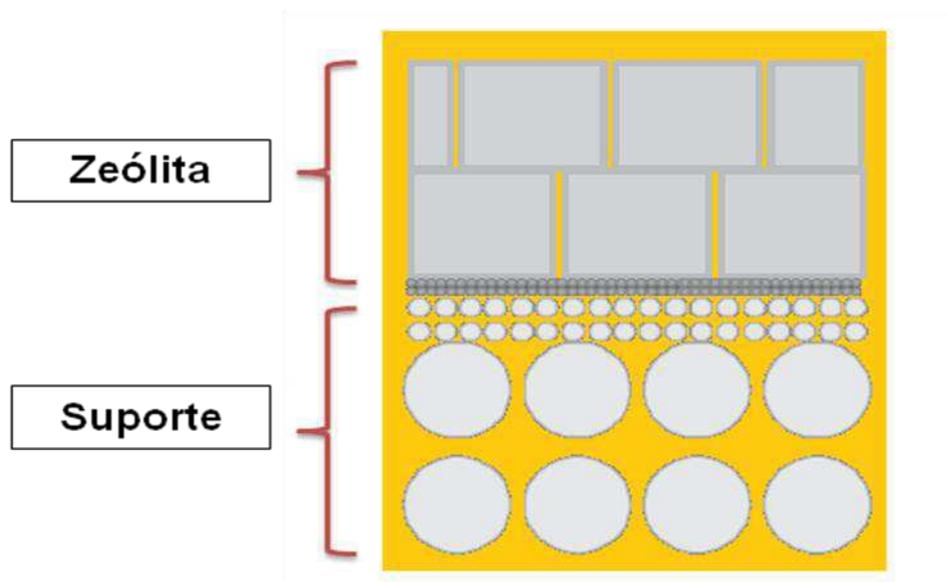
Recentemente muitos esforços têm sido dedicados à síntese das membranas zeolíticas devido às suas potenciais aplicações em processos de separação de gás, pervaporação, osmose inversa, entre outros (LAI *et al.*, 2012; WELK *et al.*, 2004). As zeólitas são compostos inorgânicos com estruturas microporosas de poros bem definidos. Os microporos apresentam diâmetros na faixa de 0,3-1 nm; estes são semelhantes aos tamanhos das moléculas dos gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves. Portanto, uma camada de zeólita sem defeitos, como fissuras sobre suportes inorgânicos, pode separar misturas gasosas e líquidas (HASEGAWA *et al.*, 2010).

São vários os métodos que têm sido utilizados no desenvolvimento das membranas zeolíticas, dentre eles pode-se destacar: síntese hidrotérmica *in situ*, crescimento secundário: *rubbing e dip coating*, transporte em fase vapor, entre outros (YUAN *et al.*, 2011). Entretanto, o método do crescimento secundário

(semeadura) tem sido considerado crucial, a fim de obter uma membrana zeolítica com elevado desempenho de separação. Este método apresenta algumas vantagens como, por exemplo, um melhor controle durante o processo de formação das membranas através da dissociação da nucleação dos cristais da etapa do crescimento, assim, a microestrutura das membranas zeolíticas pode ser controlada (LAI *et al.*, 2012).

Uma membrana zeolítica ideal consiste de uma camada contínua microporosa semeada sobre um suporte poroso (SEBASTIAN *et al.*, 2010). É possível observar a formação de uma membrana zeolítica através do crescimento dos cristais de zeólita sobre o suporte, de modo que o transporte ocorra apenas através dos poros da zeólita. O crescimento dos cristais é resultado da cristalização com o tempo de síntese (Figura 6) (SATO *et al.*, 2011; GORGOJO *et al.*, 2008). É importante mencionar que apenas a camada superior tem capacidade de separar, enquanto o suporte poroso oferece apenas resistência mecânica (SILVA *et al.*, 2012). As membranas zeolíticas devem ser finas, compactas sem a presença de defeitos estruturais, oferecendo simultaneamente alto fluxo e seletividade, que são necessários em aplicações industriais (ZHOU *et al.*, 2012a).

Figura 6. Esquema de uma membrana zeolítica.
Fonte: Adaptado de (GORGOJO *et al.*, 2008)



Como já mencionado anteriormente o material do suporte mais utilizado é a alumina. Isto é provavelmente devido à sua disponibilidade e principalmente a elevada qualidade para micro, nano, e ultrafiltração das membranas cerâmicas, que apresenta uma superfície superior lisa, que é um requisito importante para a preparação de camadas finas e contínuas de zeólita. Suportes de aço inoxidável também são usados, mas geralmente têm superfícies mais ásperas e com tamanhos de poros maiores (> 100 nm) (ALGIERI *et al.*, 2009).

2.2.4.1. Obtenção de Membranas Zeolíticas

São varias as formas utilizadas para preparar membranas zeolíticas, as quais incluem uma crescente camada de zeólita a partir de géis sobre suportes porosos. As zeólitas são geralmente sintetizadas por reação hidrotérmica dos géis de aluminossilicato de sódio preparado a partir de produtos químicos puros em meio alcalino, utilizando sistemas de aquecimento convencionais (KAZEMIMOGHADAM; MOHAMMADI, 2011).

Duas principais estratégias que são utilizadas para o crescimento da camada de semente de zeólita sobre o suporte das membranas assistidas por tratamento hidrotérmico são: (DROBEK *et al.*, 2012):

- i) Síntese hidrotérmica “*in situ*”, em que os núcleos dos cristais de zeólita crescem diretamente sobre o suporte.
- ii) Crescimento secundário da membrana sobre o suporte pré- semeado.

2.2.4.1.1. Síntese Hidrotérmica “*in situ*”

Síntese hidrotérmica convencional é o método mais comum para preparação das membranas zeolíticas (LING *et al.*, 2011). As membranas zeolíticas são comumente preparadas por síntese hidrotérmica *in situ* dos suportes porosos, onde o suporte poroso é imerso diretamente no gel precursor de zeólita, e, em seguida, a membrana é formada por cristalização direta sob pressão autógena, em autoclave,

que é geralmente colocada em uma estufa e aquecida a uma determinada temperatura, dependendo da zeólita a ser cristalizada, durante várias horas ou mesmo dias (GORGOJO *et al.*, 2008). A síntese é repetida até que a membrana zeolítica não apresente defeitos. Portanto, este método tende a gerar uma camada espessa sobre o suporte, o que leva a uma baixa permeação (ZHAO *et al.*, 2008). Além do mais, é difícil de preparar membranas zeolíticas com alta qualidade através deste método, uma vez que seu longo tempo de cristalização resulta na formação de zeólitas com presença de impurezas (LING *et al.*, 2011; DAS, 2010).

2. 2.4.1.2. Crescimento Secundário

O crescimento secundário é o método de preparação mais promissor para a obtenção das membranas zeolíticas, uma vez que o mesmo é considerado como eficaz para desenvolver membranas zeolíticas de alta qualidade, tal procedimento é destinado a semear a superfície do suporte com uma camada de sementes de zeólita (AGUADO *et al.*, 2011). Subsequentemente, o suporte semeado é submetido a um tratamento hidrotérmico, favorecendo o crescimento dos cristais (ZHAO *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2013). É bem conhecido que a presença de sementes na superfície do suporte desempenha um papel importante na formação da membrana zeolítica. A síntese com semeadura tende a controlar melhor o processo de formação das membranas, separando a nucleação da etapa do crescimento de cristais com menor tempo de cristalização. Além disso, o crescimento secundário assegura a formação do cristal de zeólita com fase pura sobre o suporte (DAS, 2010).

Consequências importantes deste método são: tempos mais curtos de síntese necessários para que uma camada contínua de zeólita cresça sobre o suporte, orientação preferencial dos cristais de zeólita mais facilmente conseguida e camadas finas de zeólita são obtidas. Logo, este método apresenta vantagens, com maior reprodutibilidade e melhor controle sobre a microestrutura da membrana, se comparado com o método de síntese *in situ* (ALGIERI *et al.*, 2009).

O crescimento secundário (semeadura) pode melhorar significativamente o desempenho das membranas, mas a qualidade das membranas sintetizada continua a ser afetada por muitos fatores, tais como a composição do hidrogel de síntese (por

exemplo, a alcalinidade do hidrogel, fonte de sílica), as condições de reação e assim por diante (GE *et al.*, 2012).

A qualidade da semente afeta o desempenho da membrana, que é essencial para a reprodutibilidade de sua síntese. É relatado que semente de boa qualidade produz membranas zeolíticas de maior qualidade (LIU *et al.*, 2011). Um fator crucial para se obter membranas zeolíticas com elevada qualidade e a formação de uma camada contínua e uniforme de sementes sobre a superfície do suporte poroso (PENG *et al.*, 2013).

Processos de crescimento secundário podem ser destacados: *Rubbing*, *Dip-coating*, *Spin-coating* (ALGIERI *et al.*, 2009).

Rubbing é uma técnica de semente amplamente utilizada, que se baseia, em uma deposição manual (fricção) de cristais de zeólita sobre a superfície do suporte (LIU *et al.*, 2011; PERA-TITUS *et al.*, 2005). Este método é simples, contudo é difícil obter uma camada uniforme de zeólita sobre a superfície do suporte, mesmo depois de repetidas etapas de fricção, que pode resultar na formação de uma membrana zeolítica de baixa qualidade (XIAO *et al.*, 2011).

Dip-coating é uma técnica de semente vastamente utilizada. Ocorre a formação de uma camada de cristais a partir de uma suspensão, controlando o pH e a velocidade de imersão (PERA-TITUS *et al.*, 2005). Este método de semente, geralmente requer uma superfície de suporte uniforme (PENG *et al.*, 2013). No entanto, a aderência das sementes zeolíticas a superfície do suporte é fraca, ficando facilmente retidas as suspensões coloidais quando o suporte é retirado da suspensão. Assim, é difícil obter uma camada semeada uniforme e contínua na superfície do suporte (HUANG *et al.*, 2004). Além disso, a técnica deve ser repetida várias vezes a fim de obter uma camada com cobertura uniforme sobre o suporte, necessitando assim de mais tempo (ALGIERI *et al.*, 2009).

A técnica de *Spin-coating* é simples em termos de requisitos de equipamento. É prática, econômica, rápida e altamente reprodutível para produzir filmes homogêneos em um suporte plano (KO *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2008). Nesta técnica se utiliza uma solução contendo zeólitas sobre a superfície do suporte oferecendo a possibilidade de formar uma camada uniforme (DOYLE *et al.*, 2003). *Spin-coating* é

uma técnica de semeadura que utiliza a força centrífuga gerada pela rotação do suporte para espalhar uniformemente a solução de revestimento sobre a sua superfície. Pode-se controlar eficazmente a espessura do revestimento através da variação da concentração da solução e da taxa de rotação. Esta técnica pode ser comercializada em grande escala (ZHANG *et al.*, 2010).

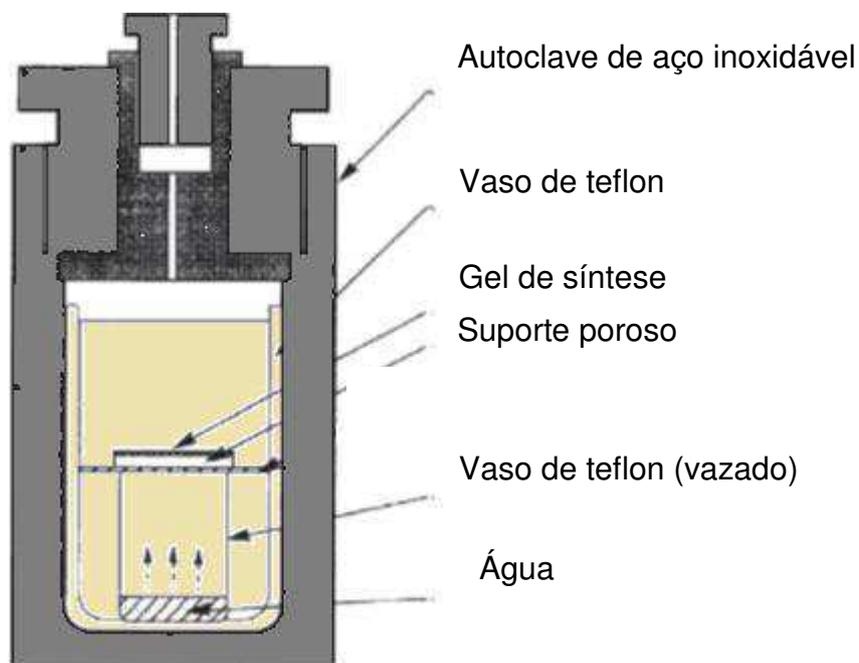
Apesar do sucesso dos dois métodos anteriores de preparação das membranas zeolíticas (Síntese Hidrotérmica “in situ e Crescimento Secundário), os mesmos apresentam duas principais desvantagens: em primeiro lugar, alguns cristais podem nuclear e crescer na maior parte no gel de síntese e, conseqüentemente, ser incorporados na camada de zeólita na ordem indesejada, dando origem a defeitos adicionais na membrana final. Em segundo lugar, um excesso considerável de água e outros reagentes (tais como silício e fontes de alumínio) são empregados, levando a uma síntese mais cara (GORGOJO *et al.*, 2008).

2.2.4.1.3. Método de Transporte em Fase Vapor

O método do transporte em fase vapor pode ser aplicado para a síntese de membranas zeolíticas utilizando como suporte cerâmico a alumina. Este método consiste em depositar uma camada de gel de síntese sobre o suporte e, em seguida, o suporte semeado e colocado na superfície de um cadinho de teflon vazado, que se encontra dentro de um cadinho de teflon, contendo água. O conjunto (cadinho de teflon vazado e cadinho de teflon) é inserido na autoclave de aço inoxidável e levado à estufa, dando início ao tratamento hidrotérmico. Este sistema é apresentado na Figura 7. Este método tem a vantagem adicional de minimizar os reagentes utilizados (WEITKAMP; HUNGER, 2005).

Figura 7. Esquema de autoclave usado na síntese de membranas zeolíticas através do método a vapor.

Fonte: Adaptado de (GORGOJO *et al.*, 2008).



2.2.4.2. Membranas Zeolíticas do Tipo Y

Nas duas últimas décadas, muita atenção tem sido voltada para as membranas inorgânicas (zeolíticas) uma vez que as mesmas podem ser utilizadas sob condições severas, onde as membranas orgânicas (poliméricas) não podem ser aplicadas (KANEZASHI *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2012).

Segundo Makita *et al.*, 2011, a maioria dos estudos sobre membranas zeolíticas têm-se centrado nas zeólitas A (KITA, *et al.*, 1995; MORIGAM, *et al.*, 2001), FAU (X e Y) (KUSAKABE, *et al.*, 1997; WEH, *et al.*, 2002) mordenita (NISHIYAMA, *et al.*, 1996; LIN, *et al.*, 2000), MFI (ZSM-5 e silicalita) (SANO, *et al.*, 1994; HASEGAWA, *et al.*, 2006), e SAPO-34 (LI, *et al.*, 2004; CARREON, *et al.*, 2008).

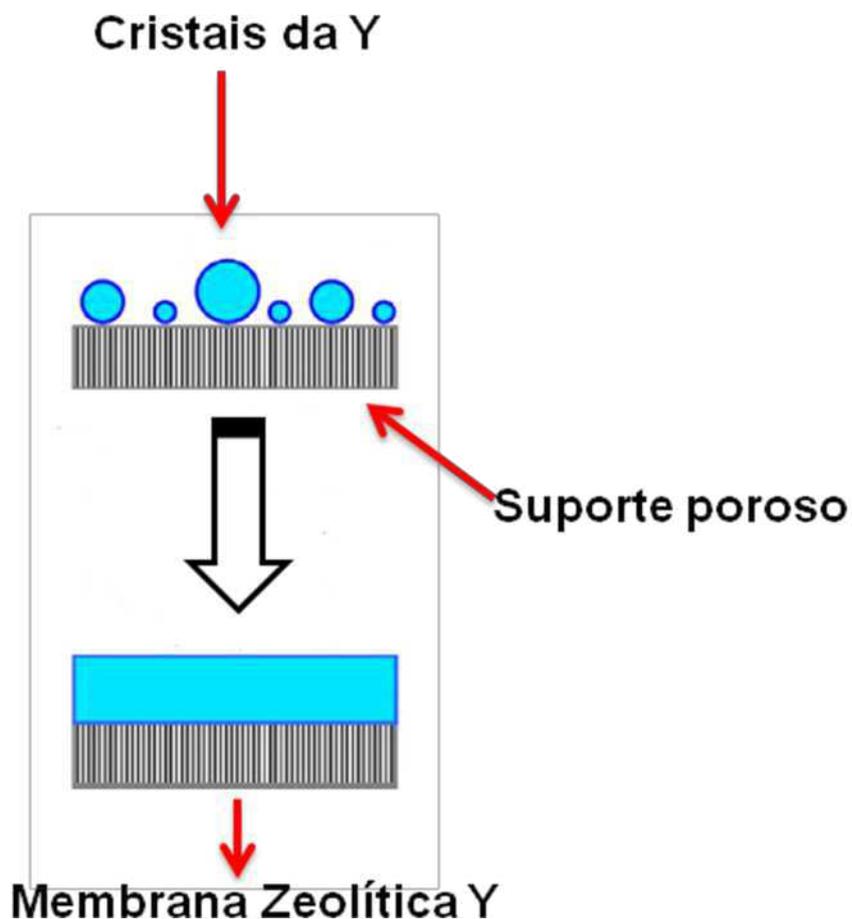
Membranas zeolíticas do tipo FAU (Y e X) apresentam tamanho de poro grande, cerca de 0,74 nm, cujo desempenho de separação estão relacionadas com suas propriedades hidrofílicas e de troca iônica, as quais podem ser alteradas ajustando a relação Si/Al. Por esse motivo, muitas tentativas de separação de gás, separação orgânica e desidratação são realizados na literatura (ITOH *et al.*, 2015).

Esforço considerável tem sido realizado para preparar filmes de zeólitas em suportes, onde várias estratégias de síntese foram desenvolvidas (BALKUS JR. *et al.*, 2002). Até agora, a maioria dos estudos têm se concentrado na utilização de suportes cerâmicos tubulares ou em forma de disco e em suportes de aço inoxidável (DENG *et al.*, 2010).

A formação das membranas zeolíticas pode ser observada através da deposição e intercrescimento dos cristalitos sobre o suporte poroso, onde os mesmos são nucleados durante sua síntese, como demonstrados na Figura 8 (HASEGAWA *et al.*, 2006).

Figura 8. Formação da Membrana zeolítica Y.

Fonte: Adaptado de (LI; YANG, 2008).



Até então não se observa na literatura obtenção de membranas zeolíticas do tipo Y/ γ -alumina, para separação óleo/água, a maioria das pesquisas em desenvolvimento estão relacionadas à obtenção dessa membrana zeolítica para outros fins.

Li *et al.* (2001a) e Li *et al.* (2001b) relataram que membranas zeolíticas do tipo FAU apresentaram excelente seletividade na permeação de 1,3-propanodiol a partir de glicose e glicerol e na permeação seletiva de água a partir de tetrahidrotiofeno

(THT), o fluxo total foi $2,4 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ com uma seletividade de água/THT de $290 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Lassinantti, Hedlund e Stert (2006) e Li *et al.* (2001a) observaram que tanto o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico quanto da temperatura de síntese favoreceram a formação da zeolita P na obtenção da membrana zeolítica FAU.

Zhu *et al.*, (2008) observaram que na preparação in-situ assistida por microondas de membranas zeolíticas FAU, houve a formação da zeolita A. Também foi observado que o tempo de envelhecimento é um processo importante para evitar a formação de impurezas NaA e NaP.

Sato, Sugimoto e Nakane (2008a) prepararam membranas zeolíticas Y sobre suportes tubulares de 80cm de comprimento em escala industrial. As membranas apresentaram um fluxo de $1,5 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e seletividade de metanol/Eter-metil-ter-bútilico (EMTB) de $12000 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Zhu *et al.* (2009) relataram a síntese in situ por microondas de membranas zeolíticas NaY, as membranas sintetizadas exibiram alta seletividade em água na desidratação de soluções aquosas de etanol e i-propanol.

Zhou *et al.* (2012) também encontrou zeólita do tipo P em camadas de zeólita NaY quando aumentou o tempo de síntese e diminuiu a proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Zhou *et al.* (2012) estudaram a otimização da preparação de membrana zeolítica NaY para separação de misturas de metanol/metil-metacrilato, eles verificaram a influencia de vários parâmetros como alcalinidade, envelhecimento e temperatura sobre os produtos finais e observou-se que o fluxo diminuiu com o aumento do tempo de síntese.

Wang *et al.* (2013) sintetizaram membranas zeolíticas Y sobre diferentes suportes (mulita e α -alumina) variando a temperatura de síntese, testaram também a performance dos materiais no processo de pervaporação. Foi verificado que as membranas zeolíticas utilizando suportes de alumina apresentaram maior fluxo e maior fator de separação quando comparadas as membranas suportadas em mulita. Zhang *et al.*, (2014) relataram a síntese de membranas zeolíticas NaY suportada em alumina, a membrana zeolítica foi obtida através do método de crescimento

secundário. A mesma apresentou um fluxo de $1,6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e um fator de separação de 130, para um peso de 90% de etanol em solução aquosa a 348 K.

Sato et al. (2008b), analisou o aumento de escala sintetizando membranas zeolíticas NaY usando suportes de alumina. As membranas exibiam grandes fluxos de $9,1-10,1 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e fatores de separação de 190-170 para o mesmo sistema de água/etanol.

2.3. ZEÓLITAS

2.3.1. Definição, Estrutura, e Principais características

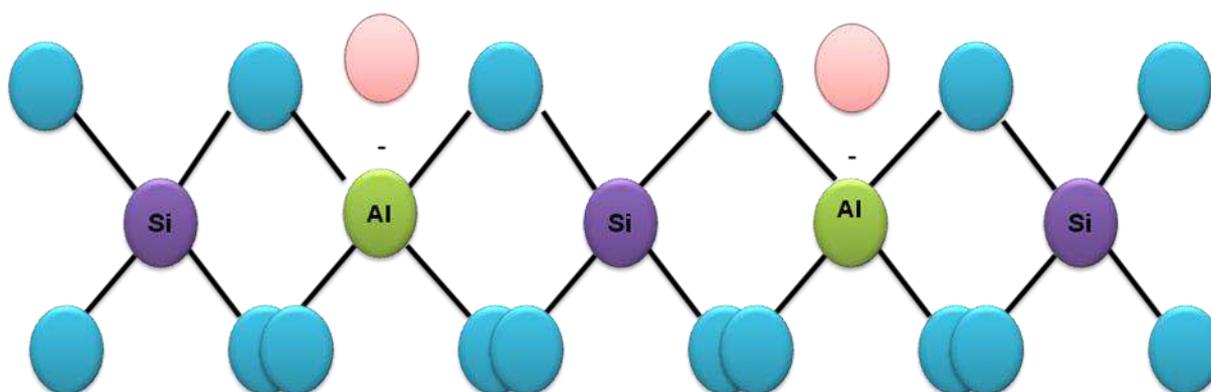
As zeólitas são um grande grupo de minerais que pertence à classe dos silicatos que apresentam composição química, estrutura e propriedades diferentes. O termo "zeólita" foi introduzido em 1765 pelo mineralogista sueco Axel Frederic Cronstedt. O nome vem do grego e significa "pedras de ebulição". As zeólitas têm a capacidade de acumular a chamada "água zeolite" nos canais internos. Esta água pode ser removida em decorrência de um aquecimento e, em seguida, reabsorvida ou substituída por outras substâncias. As zeólitas são divididas em natural (por exemplo, mordenita, clinoptilolita, chabazita, analcima) e sintéticas. São conhecidos mais de 40 zeólitas naturais, e mais de 100 zeólitas sintéticas. Ao longo das últimas décadas, um grande número de estruturas de zeólitas foi sintetizado. As zeólitas sintéticas mais conhecidas são do tipo A, X e Y (STRZEMIECKA *et al.*, 2010).

Sua estrutura cristalina é formada por tetraedros do tipo TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$), onde os átomos de silício ou alumínio ocupam a posição central e os oxigênios, os vértices do tetraedro, unidos entre se através de átomos de oxigênios (AGARWAL *et al.*, 2010). As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos microporosos que apresentam estruturas formadas pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo SiO_4 e AlO_4 , formando sistemas bem definidos de canais e cavidades (KAMIMURA *et al.*, 2012; RAHMAN *et al.*, 2010). Como o alumínio apresenta valência (3^+) menor do que a do silício (4^+), a estrutura do aluminosilicato apresenta uma carga negativa

para cada átomo de alumínio. A carga negativa é balanceada por cátions, que são geralmente os metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+) e alcalinos terrosos (Mg^{2+} e Ca^{2+}), chamados cátions de compensação ou trocáveis que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução através da troca iônica, como pode ser observado na Figura 9 (RUGGIERI *et al.*, 2008; STRZEMIECKA *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2010; POLATOGLU; CAKICIOGLU-OZKAN, 2010; VILLA *et al.*, 2010; AGUIAR *et al.*, 2002).

Figura 9. Figura esquemática da rede de uma zeólita.

Fonte: Adaptado de (MEIER, 2007).



Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa. Sua estrutura permite a transferência de substâncias entre os espaços inter cristalinos (VERESHAGIN; SOKOLOVA, 2008). No entanto, esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Moléculas com dimensões inferiores a um valor crítico são os únicos que podem passar através do espaço inter cristalina, o qual depende da estrutura das zeólitas. Logo as zeólitas apresentam-se seletivas, devido à sua estrutura apresentar especificidade para admitir algumas moléculas ou restringir a admissão de outros, dependendo do tamanho do seu canal e da estrutura de poros (KOLEV *et al.*, 2010). Neste sentido, as zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros nas seguintes categorias: zeólitas de poros extragrandes com ($\theta \geq 9\text{Å}$), zeólitas de poros grandes ($6\text{Å} < \theta < 9\text{Å}$),

zeólitas de poros médios ($5\text{A} < \theta \leq 6\text{A}^\circ$) e zeólitas de poros pequenos ($3\text{A} < \theta \leq 5\text{A}^\circ$), utilizando anéis de 18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio, respectivamente (PORTILLA *et al.*, 2011; MELO *et al.*, 2012).

O número de zeólitas reconhecidas pela *International Zeolite Association* IZA se aproxima de 200. A elas são atribuídas um código de 3 letras, derivado sempre que possível com base na designação utilizado pelos inventores (ROTH; DORSET, 2011). Existem muitos tipos de zeólitas disponíveis, tanto naturais como sintéticas. (ELSAYED-ALI *et al.*, 2011; FIGUEIREDO *et al.*, 2010).

A composição química das zeólitas é representada pela Equação 3 (LOIOLA *et al.*, 2012).



Em que:

- A é um cátion com carga m.
- (x + y) é o número de tetraedros por célula unitária cristalográfica.
- x/y é a razão silício/alumínio.
- z representa o número de moléculas de água presentes no vazio da zeólita.

Devido às excelentes propriedades de adsorção e dessorção para moléculas orgânicas e inorgânicas, as zeólitas têm sido amplamente utilizadas como catalisadores e adsorventes na indústria (KAMIMURA *et al.*, 2012). As zeólitas tem capacidade de troca iônica, sendo muitas vezes utilizadas em certas áreas industriais e comerciais, especialmente em refino de petróleo. As propriedades úteis das zeólitas podem ser atribuídas ao seu enquadramento estrutural, que dão origem a regulares sistemas de poros de dimensões moleculares o qual podem discriminar moléculas com base no tamanho e forma (ROTH; DORSET, 2011; AHMARUZZAMAN, 2010). Ou seja, devido apresentar uma estrutura microporosa bem definida, as zeólitas são capazes de selecionar os reagentes que podem ou não entrar nos microporos atuando como peneira molecular (PORTILLA *et al.*, 2011; DIAZ; ELSAYED-ALI *et al.*, 2011). Diante do que foi dito pode concluir que as

zeólitas são peneiras moleculares amplamente utilizadas nos domínios da adsorção, separação, e catálise devido apresentarem uma estrutura microporosa uniforme e ordenadas, grande área de superfície específica e elevada estabilidade hidrotérmica (WANG *et al.*, 2010).

As zeólitas possuem uma série de propriedades, entre elas podemos citar: (GIANNETTO, 1990; AUERBACH *et al.*, 2003).

- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume vazio quando desidratada;
- Estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- Propriedades de troca catiônica;
- Canais uniformes nos cristais desidratados;
- Adsorção de gases e vapores;
- Propriedades catalíticas.

Algumas propriedades, tais como elevado potencial de troca iônica, elevada área de superfície, estabilidade térmica, e acidez permitem que as zeólitas sejam materiais com um grande potencial para muitas aplicações importantes. Além disso, elas têm mostrado destaque como adsorventes na purificação de gases, como trocadores de íons em detergentes, na catálise de petróleo (LOIOLA *et al.*, 2012).

Uma típica síntese hidrotérmica de zeólita pode ser descrita nos consecutivos tópicos (CUNDY; COX, 2005; FYFE *et al.*, 2011):

- Reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados em conjunto com uma fonte de cátions, geralmente em meio básico.
- A mistura reacional aquosa é aquecida em autoclaves seladas, muitas vezes em temperaturas superiores a 100 °C, dependendo da estrutura desejada.
- Após certo tempo na temperatura de síntese (tempo de indução), produtos cristalinos já podem ser observados.

- Gradativamente, todo o material amorfo presente na mistura reacional será transformado em zeólitas.
- O material resultante (zeólita) é filtrado, lavado e seco.

É importante compreender o mecanismo para o processo de formação das zeólitas. Geralmente, as zeólitas são sintetizadas a partir de um gel de sódio recentemente preparado de aluminossilicato, a partir de várias fontes de sílica e de alumina, por tratamento hidrotérmico (MEZNI *et al.*, 2011). De acordo com a literatura a síntese através do método hidrotérmico é o mais utilizado (LOIOLA *et al.*, 2012) Para obter as zeólitas altamente cristalinas, nomeadamente direcionadores orgânicos são geralmente necessários para ser utilizados como agente de direcionador de estrutura e equilíbrio de carga (ZHANG *et al.*, 2012).

A topologia das zeólitas, bem como a sua composição depende de vários parâmetros tais como a utilização de cátions e, especificamente, de agentes direcionador de estrutura, pH do gel de síntese, a razão de sílica/alumina, assim como da temperatura e pressão. Esses fatores têm sido vastamente explorados, principalmente por causa do desejo de descobrir zeólitas com distintas dimensões de poros e estabilidade (SZYJA *et al.*, 2011; CHAUHAN *et al.*, 2012).

Devido os diâmetros dos microporos ser semelhantes aos dos tamanhos das moléculas de gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves, uma camada de zeólita sem grandes defeitos, como buracos e rachaduras sobre a superfície de um suporte poroso, podem separar misturas gasosas e líquidas, neste caso, uma membrana zeolítica (HASEGAWA *et al.*, 2010).

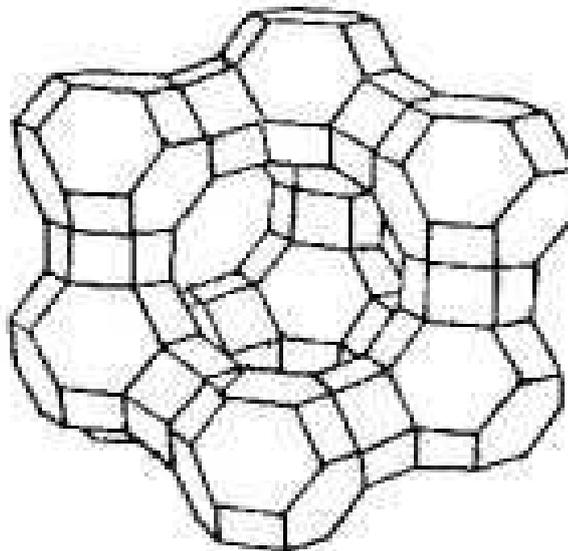
A zeólita Y pertence à família das faujasitas, apresenta grandes cavidades, chamadas supercavidades (YAMAGUCHI *et al.*, 2015). Sua estrutura pode se descrever como sendo uma reunião de cubos octáedricos unidos a outros por prismas hexagonais (Figura 10). Esta reunião une a grande cavidade poliedrica à 26 faces chamada de supercavidade α que constitui a base da microporosidade da zeólita. Elas se interagem por intermédio da abertura de 12 átomos de oxigênio de 7,4 Å (MÉIER, 1992), só que permite o acesso a numerosas moléculas. A cavidade β de diâmetro interno de 7,4 Å. Ela está conectada a uma supercavidade pela

abertura de 6 átomos de oxigênio de 2,7 Å de diâmetro em torno dela, pois esta é inacessível as moléculas orgânicas.

Na Figura 10 pode-se observar que a cela unitária da zeólita faujasita tem oito cavidades β e dezesseis prismas hexagonais, formando uma estrutura cúbica com Fd3m como grupo especial. Seus parâmetros de cela variam de 24,8 a 25,0 Å em função da estrutura do alumínio e seus cátions de compensação (WANG, 1989).

Figura 10. Estrutura cristalina da Faujasita.

Fonte: (AGUIAR *et al.*, 2002).



3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), no programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ).

Neste tópico estão descritos os materiais e métodos utilizados para obtenção dos materiais: γ -alumina, a partir do sulfato de alumínio e acetato de alumínio, membrana zeolítica plana (Y/ γ -alumina), utilizando diferentes metodologias, a caracterização destes materiais, e a avaliação das membranas através da separação de emulsão óleo/água.

3.1. MATERIAIS

- Fonte de alumínio: Aluminato de Sódio NaAlO_2 – Reagen
- Fonte de silício: Silicato de Sódio (Vetec).
- Fonte de Sódio: Hidróxido de sódio NaOH - Merck
- Água deionizada
- Sulfato de alumínio P.A ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) e acetato de alumínio P.A ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{AlOH}$) todos da marca Vetec
- Ácido para-aminobenzóico, PABA (dispersante), usado para melhorar a dispersão dos pós e evitar a formação de aglomerados.
- Ácido Oleíco (lubrificante) reduz o atrito entre partículas e na parede do molde, diminuindo o desgaste da matriz.
- Álcool etílico absoluto (solvente) – Vetec, P. A. ACS (Etanol) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
- Semente da zeólita Y

3.2. METODOLOGIA

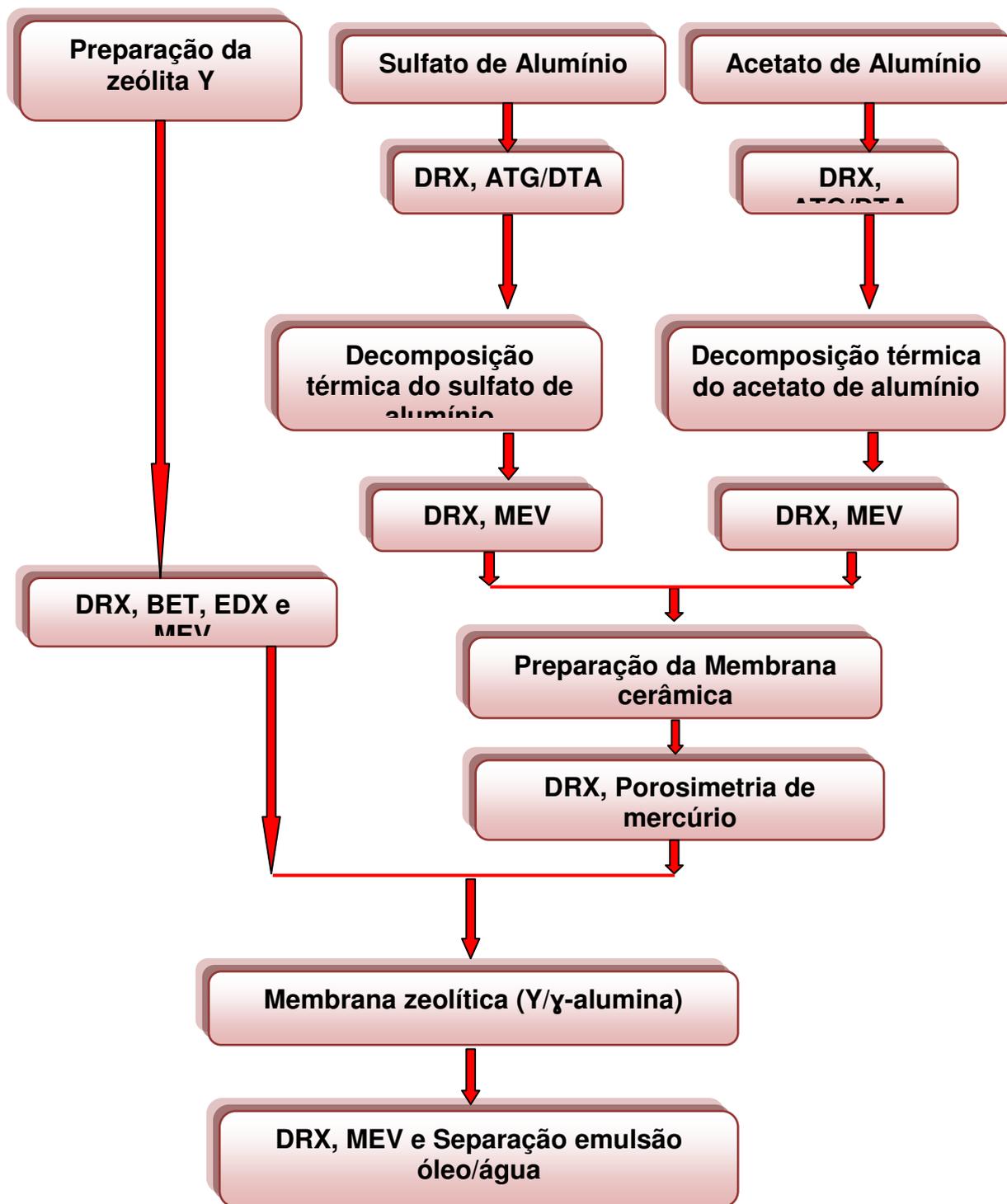
Para obtenção das membranas zeolíticas (Y/ γ -alumina) neste trabalho, foram sintetizados os seguintes materiais:

- Zeólita Y, utilizando o método hidrotérmico.
- γ -alumina, a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio e acetato de alumínio.
- Membrana Cerâmico utilizando a técnica de moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA) e γ -alumina (DTAA).

Num segundo momento foram sintetizadas e caracterizadas as membranas zeolíticas (Y/ γ -alumina) utilizando os métodos do crescimento secundário: *rubbing*, *dip coating* e transporte em fase vapor. Foram avaliados os suportes cerâmicos e as membranas zeolíticas no sistema de separação emulsão óleo/água.

A metodologia utilizada para a realização deste trabalho de pesquisa está descrita no diagrama da Figura 11.

Figura 11. Diagrama de realização experimental deste trabalho de tese.



3.2.1. Síntese da Zeólita Y

As etapas a serem seguidas na síntese da zeólita Y estão apresentadas no diagrama da Figura 12.

Figura 12. Diagrama de obtenção da zeólita Y.



A síntese da zeólita Y foi realizada utilizando-se o método de síntese adotado pela IZA (International Zeolite Association). Inicialmente preparou-se dois géis denominados de gel A e B.

Para tal procedimento foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio (NaOH), aluminato de sódio (NaAlO₂), Silicato de sódio (Na₂O₃Si), (Vetec) e água deionizada.

Gel de Síntese (A)

Inicialmente dissolveu-se o hidróxido de sódio (NaOH - 4,07 g) em água deionizada (H₂O - 19,95 g) e acrescentou-se lentamente o aluminato de sódio (NaAlO₂ - 2,09 g) sob agitação constante até total dissolução, denominando de solução (1). Em seguida adicionou-se 8,548 g de silicato de sódio (Na₂O₃Si) e 14,256 g de água deionizada na solução (1) e deixou-se sob agitação por um período de 24 horas em temperatura ambiente, denominando de gel de síntese (A).

Gel de Síntese (B)

Após o período de 24 horas preparou-se um outro gel através dos seguintes passos: em um becker o hidróxido de sódio (NaOH - 0,039 g) foi dissolvido em água deionizada (H₂O - 32,851g) e posteriormente foi adicionado 3,279 g de aluminato de sódio, agitou-se até dissolver, denominado de solução (2). Em seguida adicionou-se 22,24 g de água deionizada e 13,39 g de silicato de sódio na solução (2), agitou-se em um becker até dissolver, denominando de gel de síntese (B).

Após o processo de preparação dos géis de síntese misturou-se 4,158 g do gel de síntese (A) com o gel de síntese (B) e deixou-se sob agitação por um período de 20 min. Em seguida colocou-se o gel obtido em uma autoclave e levou-se para a estufa por um período de 7 h a uma temperatura de 90 °C para realização do tratamento hidrotérmico.

3.2.1.1. Filtração, Lavagem e Secagem

Finalizado o tratamento hidrotérmico, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. Posteriormente, o material obtido foi lavado com água destilada até atingir pH 9 e seco a uma temperatura de 60 °C por um período de 24 horas. Após esse processo a amostra obtida foi desagregada em um almofariz

e passada em peneira ABNT no 200 (abertura de 0,074 mm) para posterior caracterização.

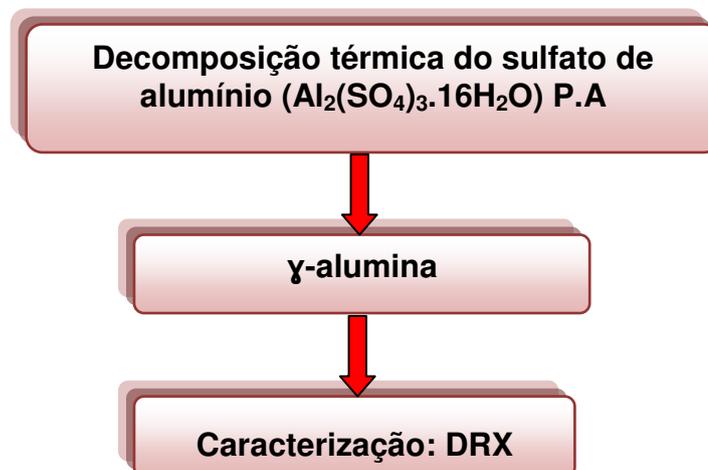
3.2.2. Preparação da Alumina

A metodologia descrita para obtenção da alumina foi baseado no procedimento de Cartaxo (2011). Para isto dois materiais de partida foram utilizados: sulfato de alumínio P.A ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) e acetato de alumínio P.A ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{AlOH}$), onde de acordo com a literatura pode-se obter a alumina na sua fase gama.

3.2.2.1. Sulfato de Alumínio

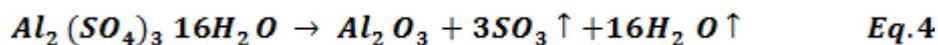
A metodologia descrita para a obtenção da γ -alumina a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio está apresentada na Figura 13.

Figura 13. Diagrama do processo de obtenção da γ -alumina a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio.



Inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio em forno mufla, a uma temperatura de 1000 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas.

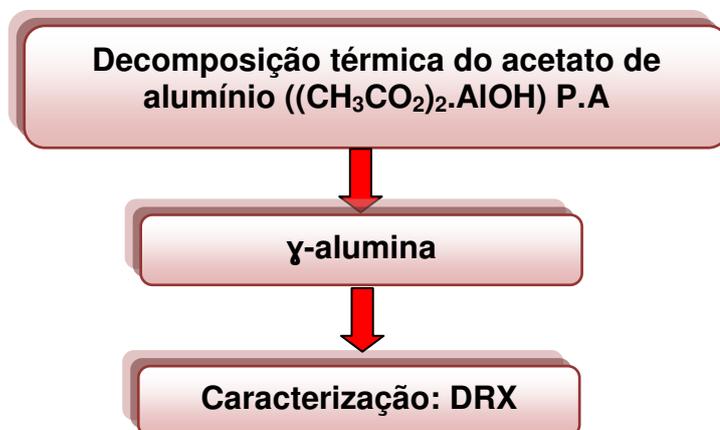
O material obtido γ -alumina (em pó), foi submetido ao processo de caracterização para constatação da decomposição do óxido sulfúrico (SO_3) e água (H_2O). A reação de decomposição térmica do sulfato de alumínio pode ser observado na Equação 4.



3.2.2.2. Acetato de Alumínio

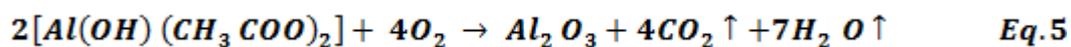
A metodologia descrita para a obtenção da γ -alumina a partir da decomposição do acetato de alumínio está apresentada na Figura 14.

Figura 14. Diagrama do processo de obtenção da γ -alumina a partir da decomposição térmica do acetato de alumínio.



Foi realizada a decomposição térmica do acetato de alumínio, em forno mufla, a uma temperatura de 850 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas.

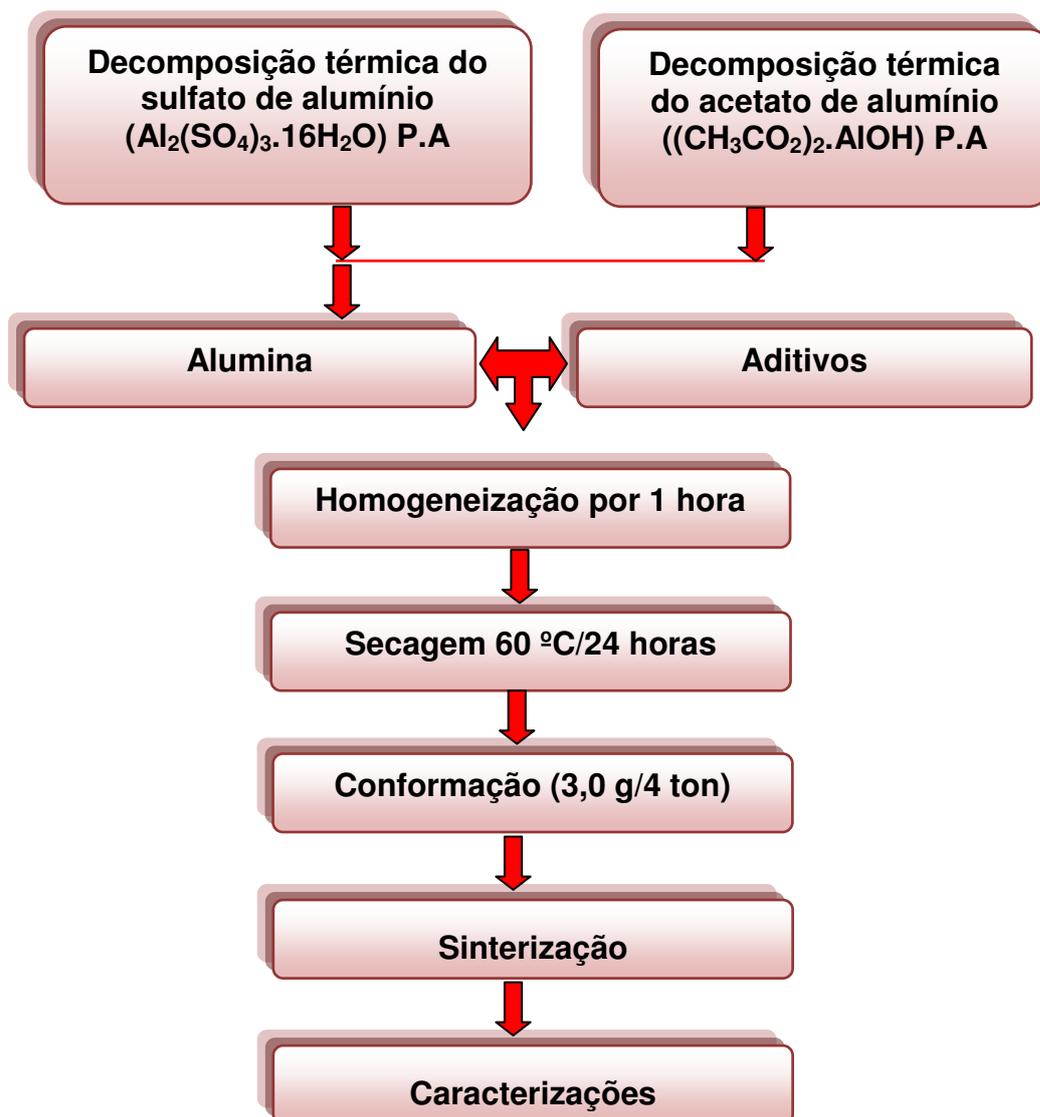
O material obtido γ -alumina (em pó), foi submetido ao processo de caracterização para constatação da decomposição do dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). A reação de decomposição térmica do acetato de alumínio pode ser observado na Equação 5.



3.2.3. Síntese da Membrana Cerâmica (γ -alumina)

A metodologia descrita para a obtenção da membrana cerâmica γ -alumina a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃.16H₂O) P.A, e acetato de alumínio P.A ((CH₃CO₂)₂.AlOH), está apresentada na Figura 15.

Figura 15. Diagrama do processo de obtenção da membrana cerâmica γ -alumina.



3.2.3.1. Preparação da Dispersão

Foram preparados 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40 % da alumina obtida por decomposição térmica do sulfato de alumínio ou acetato de alumínio, 0,2 % de PABA (ácido para-amino benzóico) dissolvido em álcool, 0,5 % de ácido oléico e 59,3 % de álcool etílico.

Na conformação por prensagem a seco, a adição de 1 a 3 % em peso de aditivos é recomendada na literatura. Embora sejam adicionadas em pequenas

quantidades e, além disso, sejam eliminadas posteriormente, não aparecendo no produto final, são essenciais na obtenção de um produto cerâmico final com um menor número de defeitos (LA CROIX, 1998, OLIVEIRA, 2002).

3.2.3.2. Moagem em Moinho de Bolas

O sistema foi submetido à homogeneização em moinho de bolas por 1 hora, processo físico que utiliza forças mecânicas para reduzir os tamanhos de partículas que constituem um pó cerâmico. Umidificou-se com 7 % de água, deixou-se repousar por 24 horas.

3.2.3.3. Secagem

Posteriormente a massa foi levada a estufa a uma temperatura de 60 °C durante 24 horas.

3.2.3.3. Conformação/Compactação

O pó seco obtido foi pesado e colocado ao molde onde foi prensado com 4 toneladas dando origem as membranas cerâmicas planas (γ -alumina). É uma etapa do processamento em que se efetua simultaneamente, a conformação e a compactação do pó cerâmico, processo relativamente simples, de baixo custo e pode ser utilizado para a obtenção de cerâmicas de formas variadas em alta escala de produção.

Os suportes cerâmicos foram produzidos com as seguintes dimensões: diâmetro de 26,6 mm e espessura 3,6 mm.

3.2.3.4. Sinterização da Membrana Cerâmica (γ -alumina)

A Membrana Cerâmica obtido a partir do sulfato de alumínio foi sinterizado, em forno elétrico laboratorial (mufla) a diferentes temperaturas 500, 600, 700, 750, 800, 900, 950, 1000 e 1100 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 1 e 2 horas, para identificar qual melhor tempo e temperatura de sinterização da γ -alumina.

3.2.4. Síntese das Membranas Zeolíticas (Y/ γ -alumina)

Foram selecionados os melhores suportes cerâmicos (γ -alumina) para serem utilizados nas sínteses das membranas zeolíticas. Para isto foram utilizados três métodos distintos: crescimento secundário (*rubbing e dip-coating*) e transporte em fase vapor, descritos a seguir.

3.2.4.1. Método de Crescimento Secundário - *Rubbing*

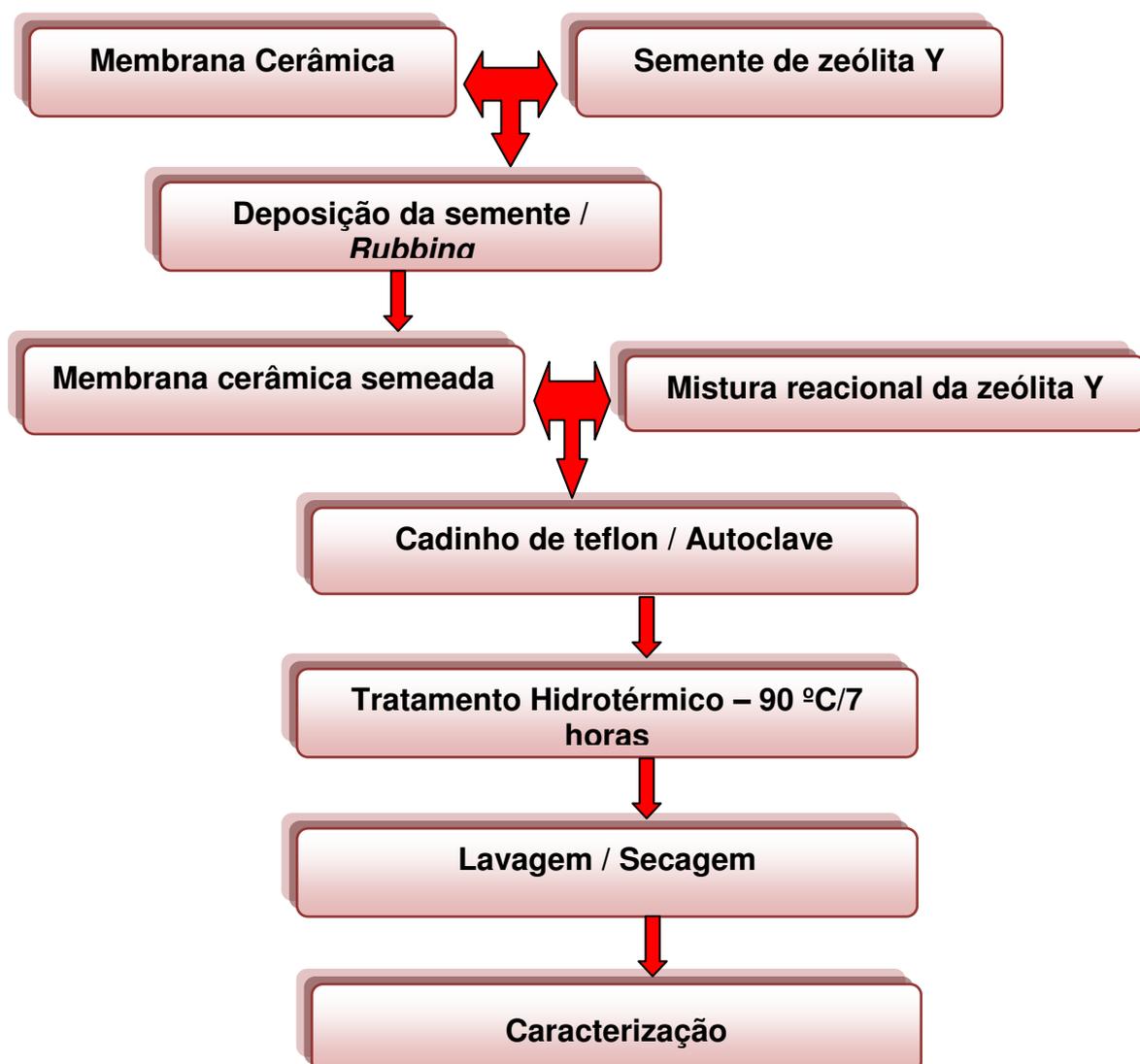
A metodologia utilizada para obtenção da membrana zeolítica utilizando método de crescimento secundário – *rubbing* consistirá em impregnar uma camada de semente (cristais zeolíticos) na superfície dos suportes cerâmicos.

Uma quantidade (1 g) de semente zeólita Y foi friccionada (semeada) na superfície do suporte cerâmico. Em seguida a membrana cerâmica semeado foi colocado em cadinhos de teflon contendo a mistura reacional da zeólita Y, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a uma temperatura de 90 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 7 horas. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon foi retirado da autoclave onde foi verificado um sólido branco depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana zeolítica, separado de uma solução aquosa. Este precipitado é

representado pela zeólita Y. Por fim a membrana zeolítica Y foi retirada do cadinho 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.

A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica Y está apresentada na Figura 16.

Figura 16. Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - *Rubbing*.



3.2.4.2. Método de crescimento secundário - *Dip coating*

A metodologia utilizada na obtenção da membrana zeolítica utilizando o método de crescimento secundário - *dip coating*, também consiste em impregnar cristais zeolíticos na superfície do Membrana Cerâmico poroso, utilizando uma dispersão de zeólita.

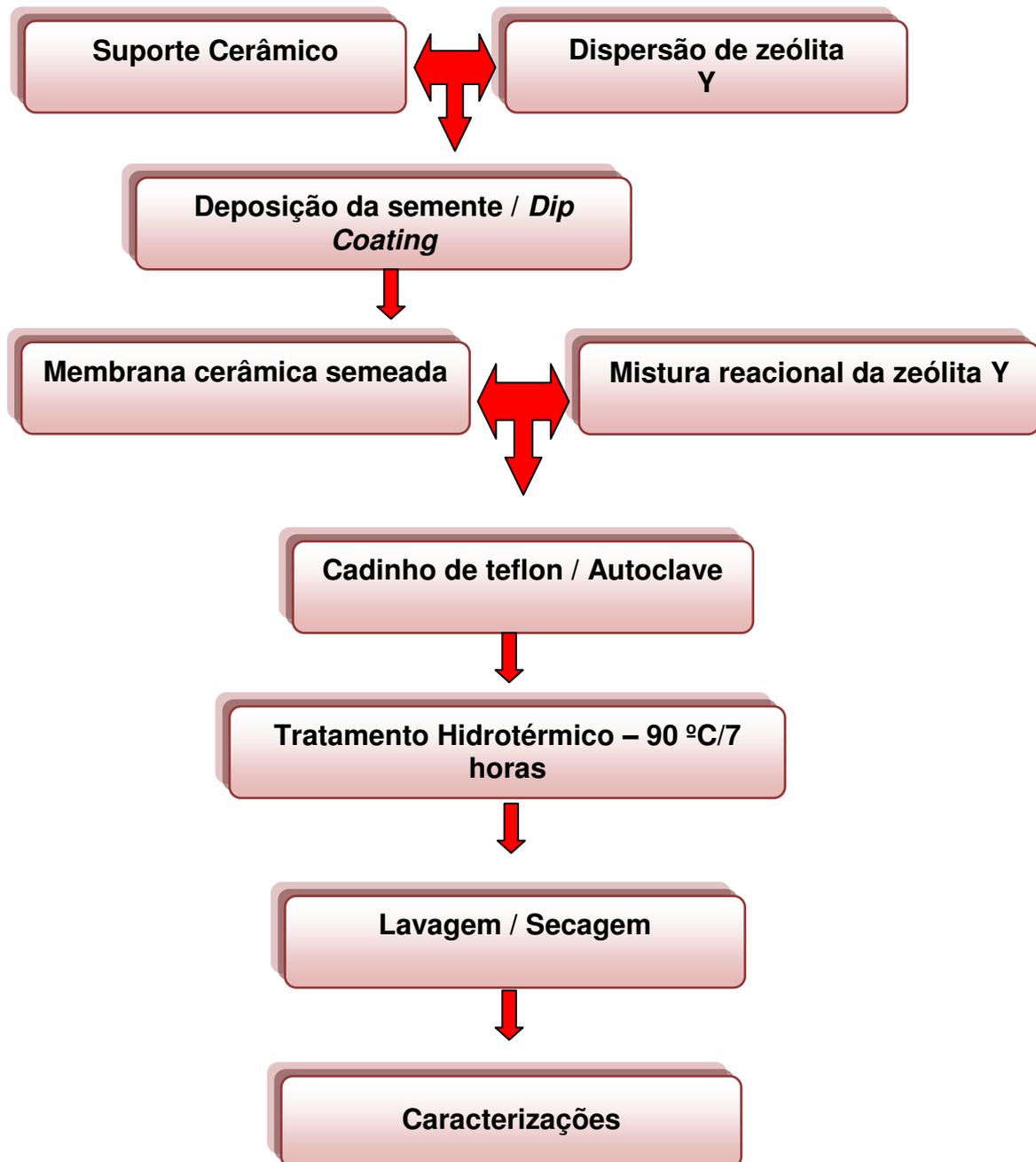
A superfície da membrana cerâmica (γ -alumina) foi semeada por *Dip coating* utilizando uma dispersão de etanol contendo 5 % de sementes da zeólita Y.

As membranas foram mergulhadas a esta dispersão, onde permaneceram por um período de 1 min e em seguida foram secos a 60 °C/min. Este procedimento foi repetido três vezes.

O procedimento do tratamento hidrotérmico (cristalização da membrana zeolítica) foi o mesmo descrito anteriormente no procedimento do método de crescimento secundário (*Rubbing*).

A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica Y está apresentada na Figura 17.

Figura 17. Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - *Dip coating*.



3.2.4.3. Método Transporte em Fase Vapor

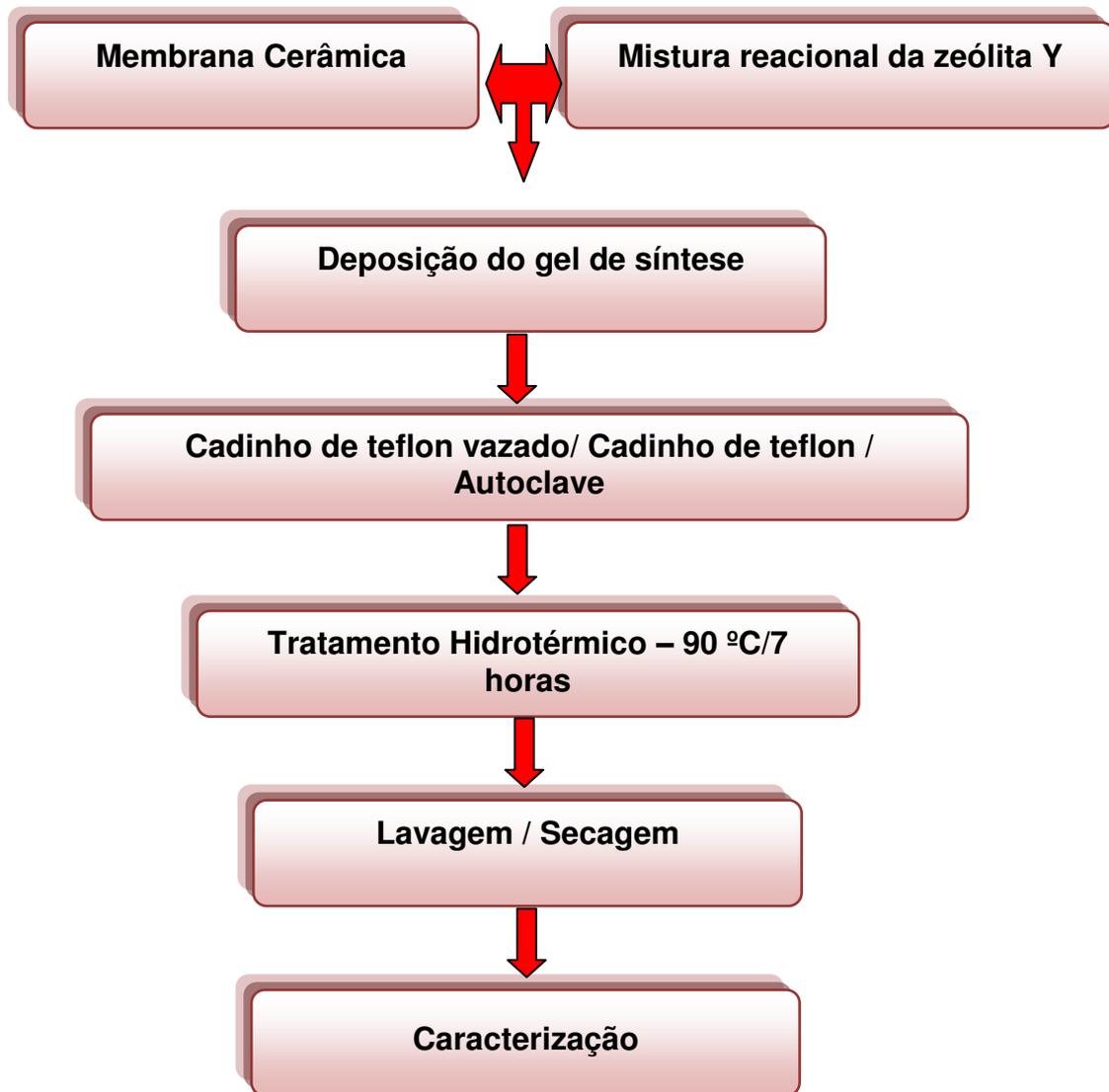
A metodologia utilizada na obtenção da membrana zeolítica utilizando o método de transporte em fase vapor consiste em depositar uma quantidade da mistura reacional da zeólita Y na superfície da membrana cerâmica.

Uma quantidade (1 g) da mistura reacional da zeólita Y foi depositada na superfície da membrana Cerâmica (γ -alumina). Em seguida, as membranas cerâmicas semeadas foram colocados na superfície de um cadinho de teflon vazado, que se encontraram dentro de um cadinho de teflon, contendo água. O conjunto (cadinho de teflon vazado e cadinho de teflon) foram inseridos nas autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 90 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 7 horas. A membrana cerâmica semeada colocada num suporte especial pode ser observado na Figura 7.

Finalizado o procedimento do tratamento hidrotérmico (cristalização da membrana zeolítica), o processo de recuperação da membrana zeolítica foi o mesmo descrito nos métodos anteriores.

A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica Y está apresentada na Figura 18.

Figura 18. Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica (Y/ γ -alumina) utilizando o método de transporte em fase vapor.



3.3. CARACTERIZAÇÃO

Os materiais sintetizados neste trabalho de pesquisa foram caracterizados através das seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), análise química por espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX), Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosimetria de mercúrio.

3.3.1. Difração de Raios X (DRX)

O método utilizado consiste na incidência dos Raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte, empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 3 a 50 $^\circ$, pertencente ao Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Os cálculos das cristalinidades foram realizados comparando-se as áreas totais obtidas através dos difratogramas de raios X.

Os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** da cela unitária e o volume da cela unitária da fase cristalina da zeólita Y e da γ -alumina são determinados aplicando-se respectivamente as Equações 6 e 7, sabendo-se que a cela unitária da zeólita Y e da γ -alumina, pertence ao sistema cúbico (ficha padrão JCPDS Card No. 43 - 0168 e JCPDS Card No. 10 - 0425), respectivamente em que os parâmetros **a=b=c**

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Eq. 6}$$

$$V = a^3 \quad \text{Eq. 7}$$

Onde: $d_{(hkl)}$: distância entre os planos de índice (hkl); (hkl): índices do plano cristalográfico ou índices de Miller; (**a**, **b**, **c**): parâmetros de rede; e V: volume de cela unitária.

3.3.2. Adsorção Física de Nitrogênio

Utilizando a técnica do BET é possível obter informações sobre as áreas superficiais específicas, volume de poros e isotermas de adsorção e dessorção dos materiais. A análise foi realizada utilizando adsorção física de nitrogênio à -196 $^\circ$ C

em equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. O volume de microporos é estimado através da técnica de t-plot. A análise foi realizada no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, SSX-550 – Superscan. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.3.4. Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica importante para a descrição quantitativa da estrutura porosa de um sólido. A porosimetria foi executada em um porosímetro de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.05. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

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

No ensaio de termogravimetria foi utilizado um equipamento de análise térmica TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo software TA-60 WS Collection Monitor. No ensaio de análise termodiferencial foi utilizado um equipamento DTA-50 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo software Collection Monitor. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

3.3.6. Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu. As Análises Químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.4. TESTE DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS DA EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA (SISTEMA CONTÍNUO)

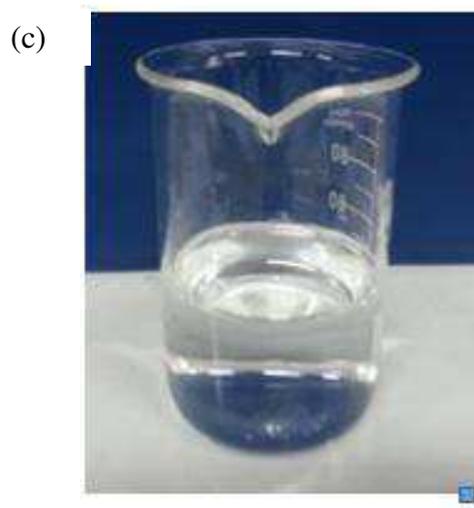
3.4.1. Preparação da Emulsão Óleo/Água

As emulsões foram preparadas utilizando-se água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SL SAE 20W/50 – API SL. Foram produzidas emulsões óleo/água com concentração de 500 mg.L^{-1} . Através de cálculos, foi obtida a quantidade de óleo para ser adicionada a água referente a concentração desejada. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa de 17000 rpm, rotação suficiente do agitador de alta rotação para a formação da emulsão, durante 20 min.

A seleção das condições de preparação da emulsão foi baseada em trabalhos desenvolvidos no LABNOV anteriormente (BARBOSA *et al.*, 2014; BARBOSA *et al.*, 2014).

Na Figura 19 encontram-se as ilustrações do óleo lubrificante (a), agitador de alta rotação (b) e a emulsão de 500 mg.L^{-1} (c) preparada, comparadas com água pura para melhor visualização.

Figura 19. (a) óleo lubrificante, (b) agitador de alta rotação e (c) água e emulsão com 100 mg.L^{-1} .

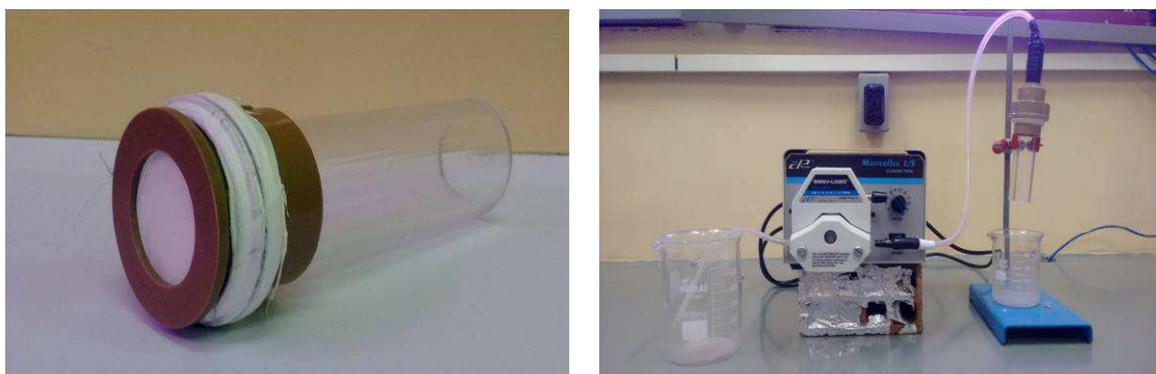


3.4.2. Avaliação dos Desempenhos do Membrana Cerâmico (γ -alumina) e das Membranas Zeolíticas (Y/ γ -alumina)

Os desempenhos dos suportes cerâmicos e das membranas zeolíticas selecionadas no que se refere ao fluxo do permeado foram analisados em um sistema de separação emulsão óleo/água com fluxo contínuo (coluna), em escala de laboratório.

Para os ensaios de separação emulsão óleo/água foi utilizada uma coluna de separação de vidro e uma bomba peristáltica - Masterflex (Figura 20).

Figura 20. Coluna de vidro de separação por membrana e sistema de fluxo contínuo utilizado nos testes de separação emulsão água/óleo (coluna), em escala de laboratório.



As membranas inorgânicas: γ -alumina e zeolítica (Y/ γ -alumina) foram inseridas na coluna de separação, a qual foi acoplada a um sistema de fluxo contínuo, como observado na Figura 20.

Em que:

- Reservatório para emulsão.
- Bomba Peristáltica com vazão de 5 mL/min.
- Uma coluna de acrílico, com vedações de silicone.

- Becker de 250 ml para coletar a emulsão permeada através dos suportes cerâmicos e das membranas zeolíticas.

As coletas do permeado foram realizadas em intervalos de 10 min por um período total de 60 min para cada membrana.

Os experimentos foram realizados em triplicata. Foi realizado um experimento, e após o término de cada teste, foi realizada uma limpeza com água destilada das membranas durante 4 horas com fluxos de 5 ml/min.

Para o cálculo do fluxo permeado pelos suportes cerâmicos e pelas membranas zeolíticas foi usada à Equação 8:

$$Fluxo = \frac{V_{\text{água}}}{t \times A} \quad Eq. 8$$

Em que:

v = volume (L)

t = tempo de permeado (h)

A = área da membrana (m²)

3.4.3. Determinação da Concentração de Óleo

O óleo contido nas amostras foi determinado por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV - Visível. Inicialmente preparado, uma curva de calibração, de absorvância versus concentração utilizando concentrações conhecidas de óleo. A curva construída é nas concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado, foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (GREENBERG *et al.*, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999) e de

águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Com base nessas considerações as análises de absorvância foram feitas nesse comprimento de onda. Este procedimento de execução tem como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo lubrificante.

O método utilizado é o mesmo desenvolvido por Curbelo (2002), tendo sido padronizado e verificado que para o processo de extração do óleo a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, com tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consistiu em coletar 5ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos, e após a separação da fase, foi realizado a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo) com o auxílio de uma seringa. Realizou-se a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. Por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

3.4.4. Percentual de Remoção (% Rem)

A espectrofotometria de UV – Visível foi utilizada para a determinação de teor de óleo presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos.

O percentual de remoção (%Rem) foi obtido utilizando a Equação 9 abaixo:

$$\% \text{ Rem} \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 9}$$

Onde:

% Rem: porcentual de remoção

C_0 = concentração inicial (mg.l^{-1})

C = concentração final (mg.l^{-1})

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados relacionados a caracterização dos materiais:

- Zeólita (Y).
- γ -alumina, partindo do sulfato de alumínio e do acetato de alumínio.
- Membrana cerâmica (γ -alumina).

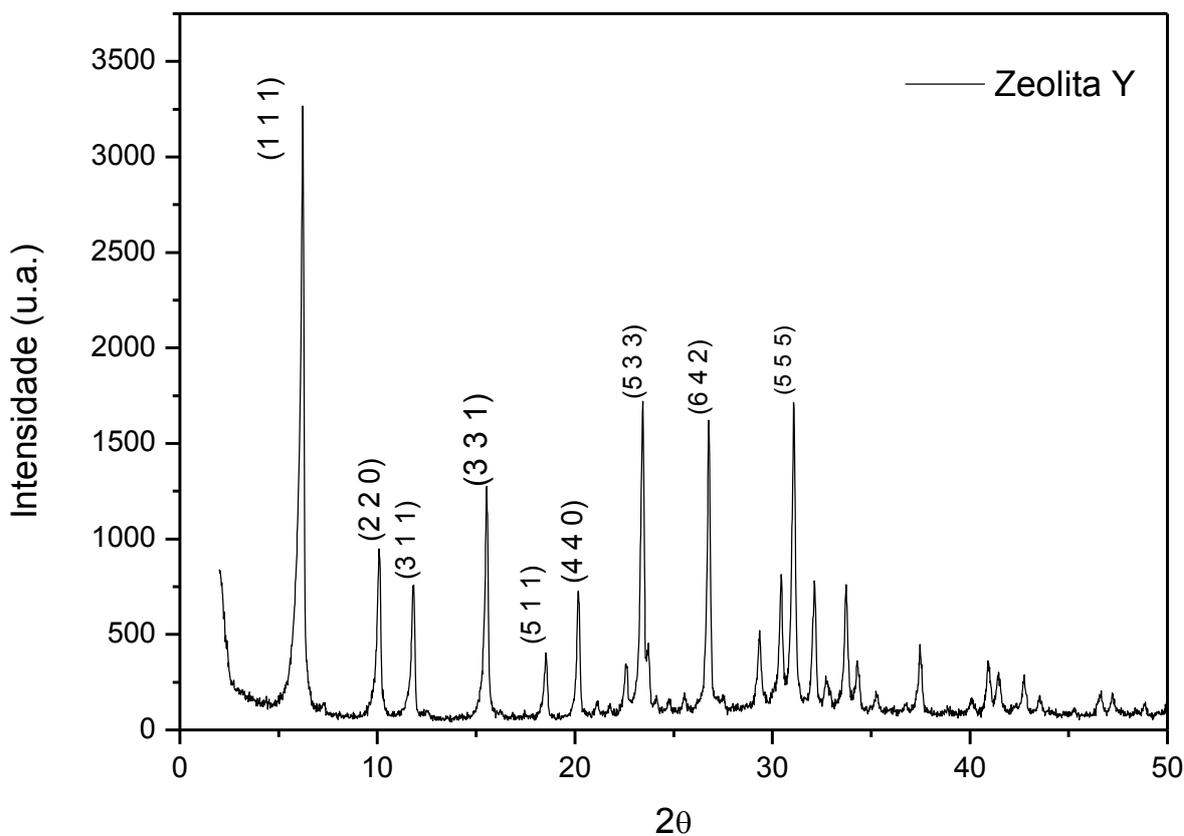
Estes foram os materiais de partida para obtenção das membranas zeolíticas (Y/ γ -alumina).

4.1. ZEÓLITA Y

4.1.1. Difração de Raios X

Na Figura 21 é apresentado o resultado da análise de difração de raios X, com varredura de 2θ de 3 a 50°, referente a zeólita Y obtida pelo método de síntese hidrotérmica.

Figura 21. Difratograma da zeólita Y, obtida através da síntese hidrotérmica.



A partir do difratograma verificou-se que o material obtido possui picos característicos da zeólita Y, com picos correspondentes aos valores de 2θ em $6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $18,5^\circ$; $20,0^\circ$; $23,4^\circ$; $26,8^\circ$; e $31,0^\circ$, que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association) e com a ficha JCPDS 43-0168, são picos típicos da zeólita Y sódica (NaY).

De acordo com o difratograma apresentado na Figura 21 observa-se que a zeólita Y está de acordo com os relatados na literatura (ZHANG *et al.*, 2014) cujas características são correspondentes a materiais cristalinos e sem a presença de fases secundárias, a mesma possui picos intensos e bem definidos indicando uma boa cristalinidade do produto formado.

4.1.2. Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Através da Tabela 3 pode-se observar a composição química, na forma de óxidos, da zeólita Y.

Tabela 3. Composição Química da zeólita Y.

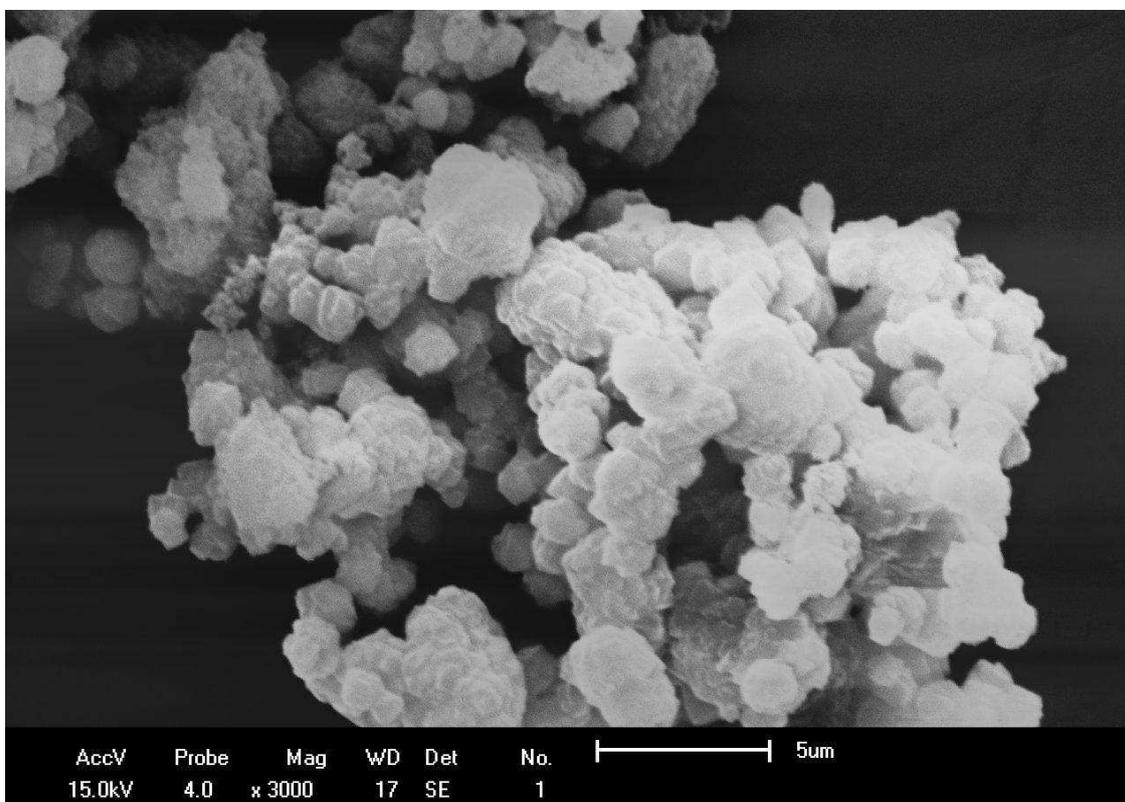
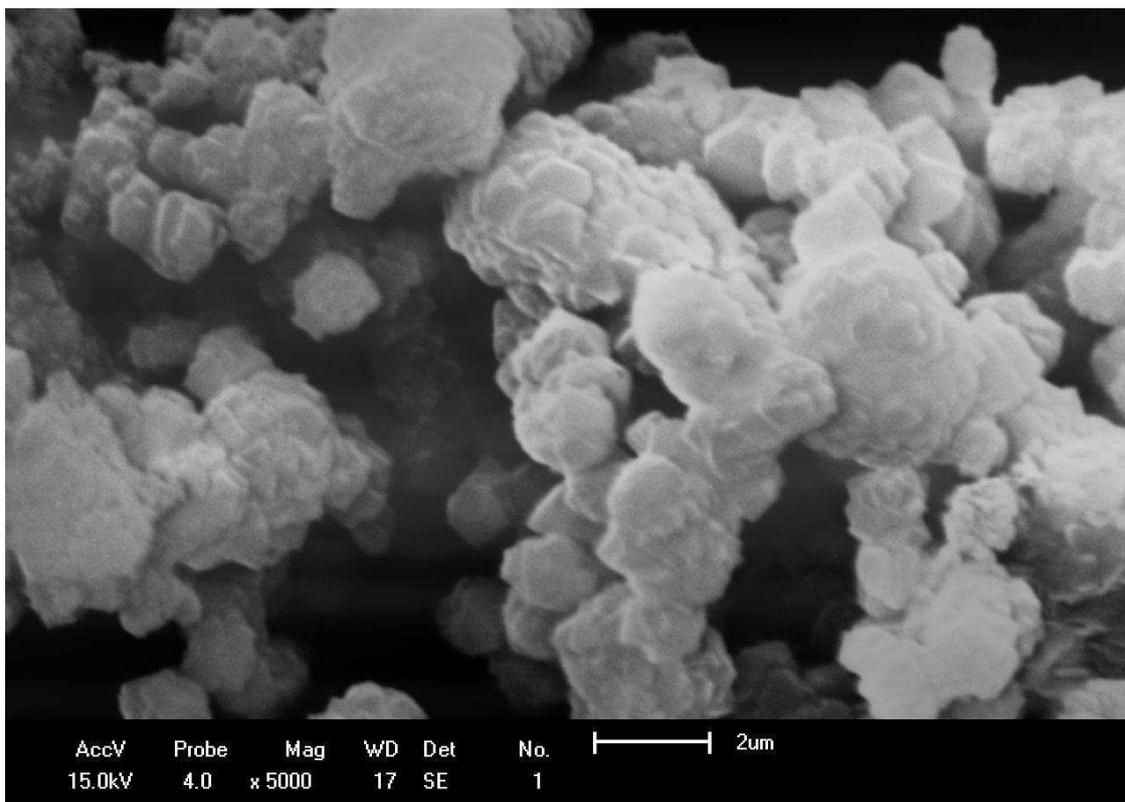
Componentes (%)	Zeólita Y
SiO ₂	42,56 %
Al ₂ O ₃	42,06 %
Na ₂ O	15,18 %
Impurezas	0,20%
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,01%

De acordo com a Tabela 3 é possível observar que a zeólita Y apresentou um percentual de sílica de 42,56% (SiO₂), 42,06% de óxido de alumínio (Al₂O₃) e 15,18 % teor de óxido de sódio (Na₂O), comprovando que a amostra encontra-se na forma sódica. A razão global SiO₂/Al₂O₃ encontrada, está de acordo com a literatura, Giannetto (1989), esses dados são característicos da zeólita do tipo Y.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias, obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura, referente a zeólita Y, ampliadas 5.000 e 3.000 vezes são mostradas na Figura 22.

Figura 22. Micrografias da zeólita Y, ampliadas 3.000 e 5.000 vezes.



Observou-se a partir da Figura 22, para zeólita Y, obtida através da síntese hidrotérmica com 7 horas de cristalização, uma estrutura formada por partículas aglomeradas e morfologia irregular com uma ampla distribuição de tamanho que é típico de síntese hidrotérmica (ARAÚJO, 2014). Observa-se que as partículas apresentam uma morfologia típica da zeólita Y (VALTCHEV et al., 2007).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada para determinar a forma da partícula, morfologia das partículas e a distribuição de tamanho de partícula das amostras preparadas (ZHANG et al., 2008). Amostra da zeólita Y sintetizada neste estudo, aparece como perfeito cristal octaedro.

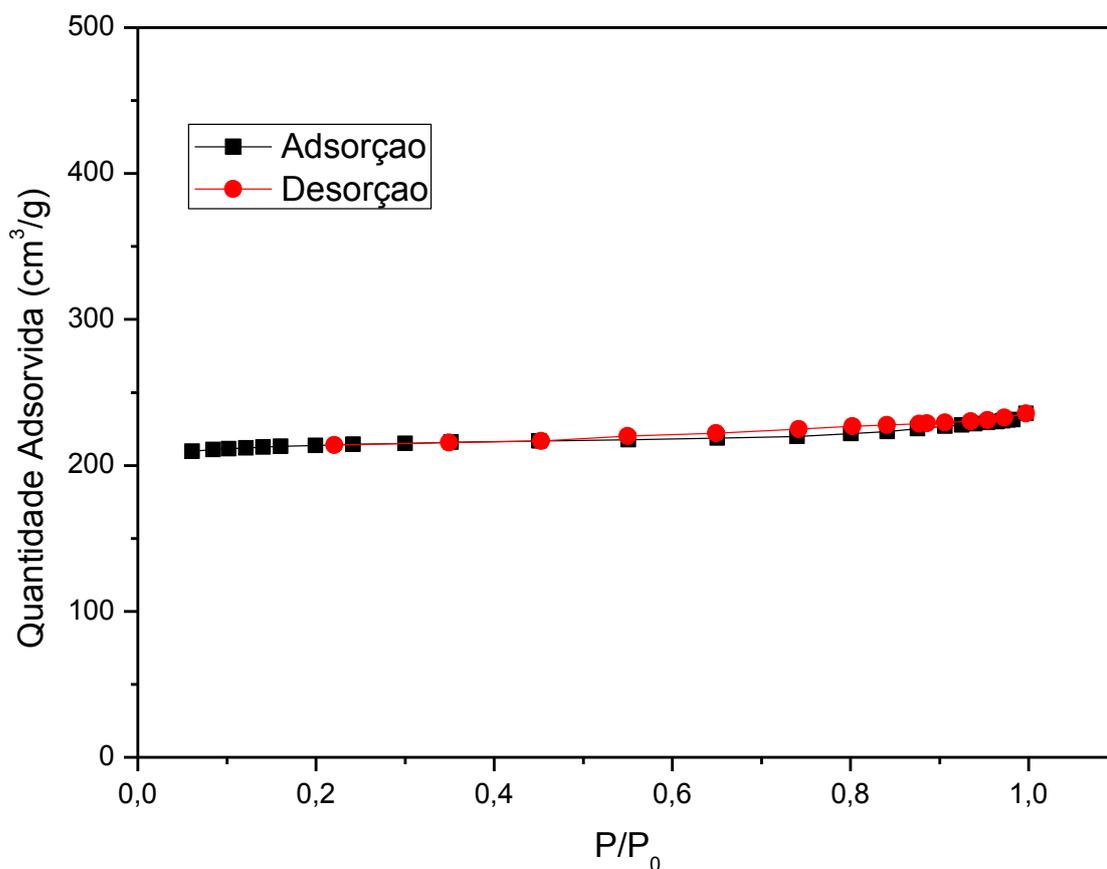
4.1.4. Adsorção Física de Nitrogênio

Na Figura 23 estão apresentadas as isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio da zeólita Y.

De acordo com a Figura 23, pode-se observar que a isoterma de adsorção da zeólita Y sintetizada neste trabalho é típica para materiais microporosos (tipo I na classificação IUPAC) (TRANTAFYLLIDIS et al., 2008).

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

Figura 23. Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio da zeólita Y.



Na Tabela 4 contém os valores de área superficial, volume e tamanho de poros da zeólita Y.

Tabela 4. Propriedades Texturais da zeólita Y.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	D _P (nm)	V _P (cm ³ /g) × 10 ⁻²	V _{μP} (cm ³ /g)
Zeólita NaY	714,61	8,6	4,2	0,30

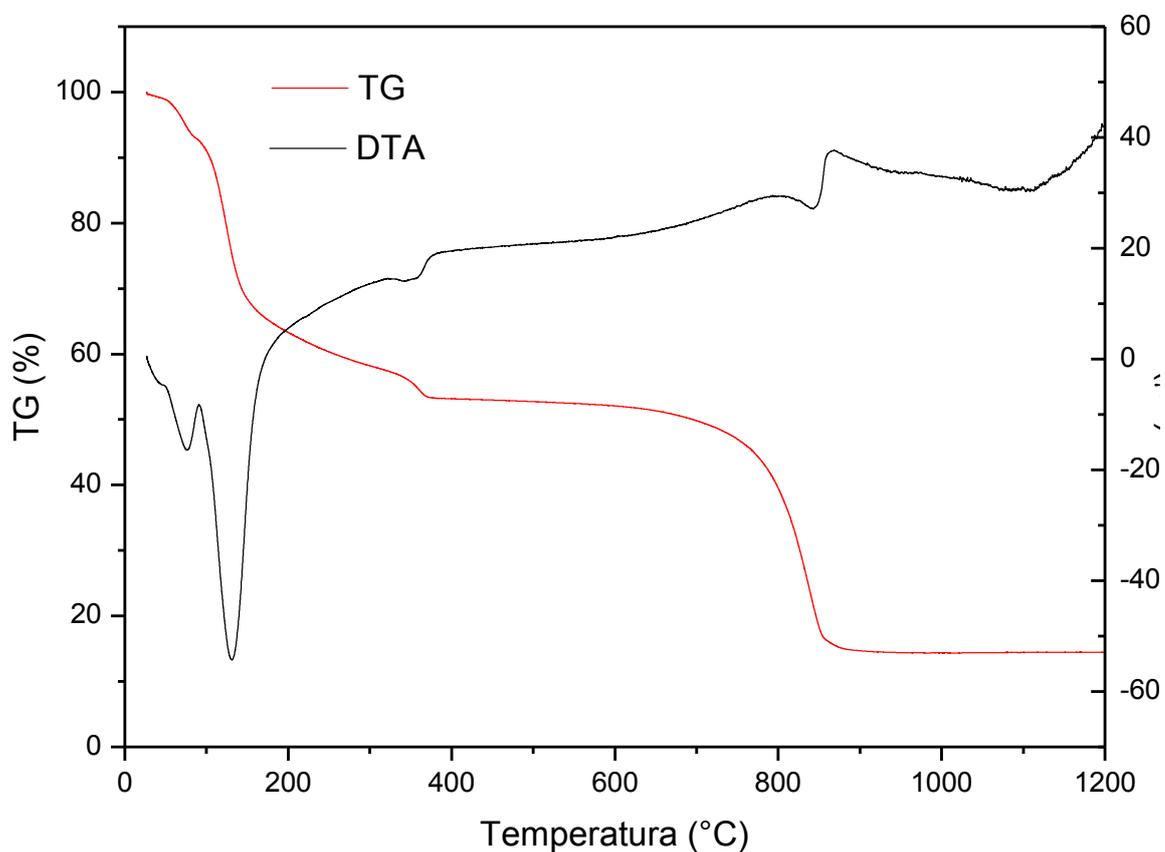
De acordo com a Tabela 4, o material zeolítico sintetizado (zeólita Y) apresenta elevados valores de área superficial específica. Esses valores são característicos da zeólita Y e estão em concordância com a literatura (TRIANAFYLLIDIS *et al.*, 2008).

4.2. MATERIAIS DE PARTIDA PARA OBTENÇÃO DA γ -ALUMINA (SULFATO DE ALUMÍNIO E ACETATO DE ALUMÍNIO)

4.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (ATG)

As Figuras 24 e 25 apresentam, respectivamente, as curvas de DTA e TG dos materiais de partida (sulfato de alumínio e acetato de alumínio).

Figura 24. Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do sulfato de alumínio.



A curva de DTA apresentou: (i) dois picos endotérmicos em aproximadamente 76 e 130 °C, relacionados à presença de água livre e adsorvida no sulfato de alumínio.

(ii) Em torno de 400 °C foi praticamente concluída a decomposição da água de hidratação do sulfato de alumínio. Continuando sua decomposição acima de 400 °C.

(iii) Foi observado um pico exotérmico na curva de DTA, em torno de 863 °C, possivelmente, este pico está relacionado a transformação de fase da alumina de transição existente nessa temperatura δ -alumina e θ -alumina para α -alumina, no entanto, essa transição somente pode ser observada na análise de DRX após tratamento térmico a uma temperatura de 1100 °C (KARA; SAHIN, 2000).

Os intervalos de temperatura e as porcentagens da perda de massa do sulfato de alumínio são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura para o sulfato de alumínio.

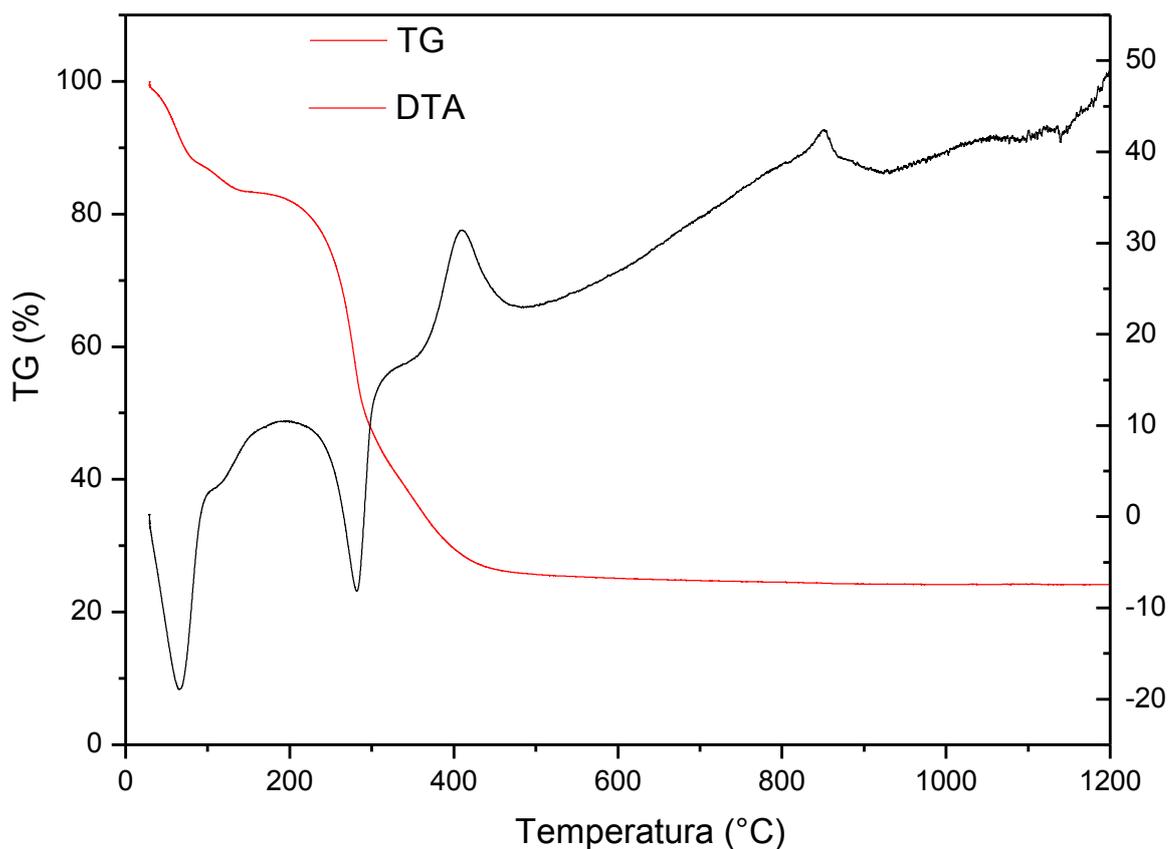
Sulfato de Alumínio	
T(°C)	m(%)
49,89 - 91,26	6,83
91,26 – 356,79	39,82
356,79 – 846,21	32,13
846,21 - 1000	9,11

De acordo com a Tabela 5 se observar que o sulfato de alumínio apresentou quatro eventos de perda de massa:

- (i) Entre 49,89 e 91,26, com perda de massa de 6,83%;
- (ii) No intervalo de 91,26 e 356,79, com perda de massa de 39,82%;
- (iii) Entre 356,79 e 846,21, com perda de massa de 32,13%;
- (iv) Ente 846,21 – 1000, com perda de massa de 9,11%;

Verificou-se perda de massa total de aproximadamente 87,89%, correspondente a perda de água livre e adsorvida, bem como a decomposição do sulfato de alumínio.

Figura 25. Curva de análise térmica diferencial e gravimétrica do acetato de alumínio.



No caso do acetato de alumínio, a curva de DTA apresentou: (i) dois picos endotérmicos em aproximadamente 65 e 281 °C. O primeiro pico está relacionado provavelmente a perda da umidade presente no acetato de alumínio. O segundo pico endotérmico está relacionado principalmente a perda de água tanto originado da desidroxilação, como do início da decomposição do grupo do acetato (CH_3COO).

(ii) Observou-se também um pico exotérmico na curva de DTA, em torno de 410 °C, o mesmo corresponde principalmente a decomposição dos grupos acetato, com a formação de água e de CO_2 .

(iii) Outro pico exotérmico é observado na curva da DTA em torno 852 °C, provavelmente, este pico está relacionado a transformação de fase da alumina de transição existente nessa temperatura δ -alumina e θ -alumina para α -alumina, no entanto, essa transição somente pode ser observada no DRX após tratamento térmico a uma temperatura de 1100 °C (MARCOS, 2008).

Os intervalos de temperatura e as porcentagens da perda de massa do acetato de alumínio são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura para o acetato de alumínio.

Acetato de Alumínio	
T(°C)	m(%)
29,08 – 202,08	17,91
202,08 – 329,21	40,93
329,21 – 499,95	15,35
499,95 – 929,46	1,15

De acordo com a Tabela 6 podemos observar que o acetato de alumínio apresentou quatro eventos de perda de massa:

- (i) Entre 29,08 – 202,08, com perda de massa de 6,83%;
- (ii) No intervalo de 202,08 – 329,21, com perda de massa de 39,82%;
- (iii) Entre 329,21 – 499,95, com perda de massa de 32,13%;
- (iv) Ente 499,95 – 929,46, com perda de massa de 9,11%;

Verificou-se perda de massa total de aproximadamente 75,34%, correspondente perda de água livre e adsorvida, bem como a decomposição do acetato de alumínio.

4.2.2. Difração de Raios X

Nas Figuras 26 e 27, estão mostrados os resultados das análises de DRX, com varredura de 2θ entre 5 a 70° , dos materiais de partida (sulfato de alumínio e acetato de alumínio), respectivamente, para obtenção da γ -alumina (em pó).

As curvas de difração de raios X apresentadas nas Figuras 26 e 27 indicam que os materiais de partida (acetato de alumínio e sulfato de alumínio) estão estruturados em uma fase cristalina que, sob aquecimento, observa-se sua completa decomposição em temperatura igual ou superior a 1000°C , para o sulfato de alumínio, como observado nas curvas de DTA/TG na Figura 24, já com relação ao acetato de alumínio, inicia-se seu processo de decomposição a partir de 281°C , como observado nas curvas de DTA/TG na Figura 25, originando uma alumina de transição (γ -alumina).

De acordo com a literatura (GHASRI-KHOUZANI *et al.*, 2009) o material de partida (sulfato de alumínio) apresenta comportamento distinto em relação ao (acetato de alumínio), ou seja, decomposições abaixo de 1000°C para o sulfato de alumínio se obtém material constituído por sulfato de alumínio, ao contrário do acetato, que utilizando temperatura abaixo de 1000°C encontra-se completamente decomposto.

Figura 26. Difratoformas dos materiais de partida (sulfato de alumínio).

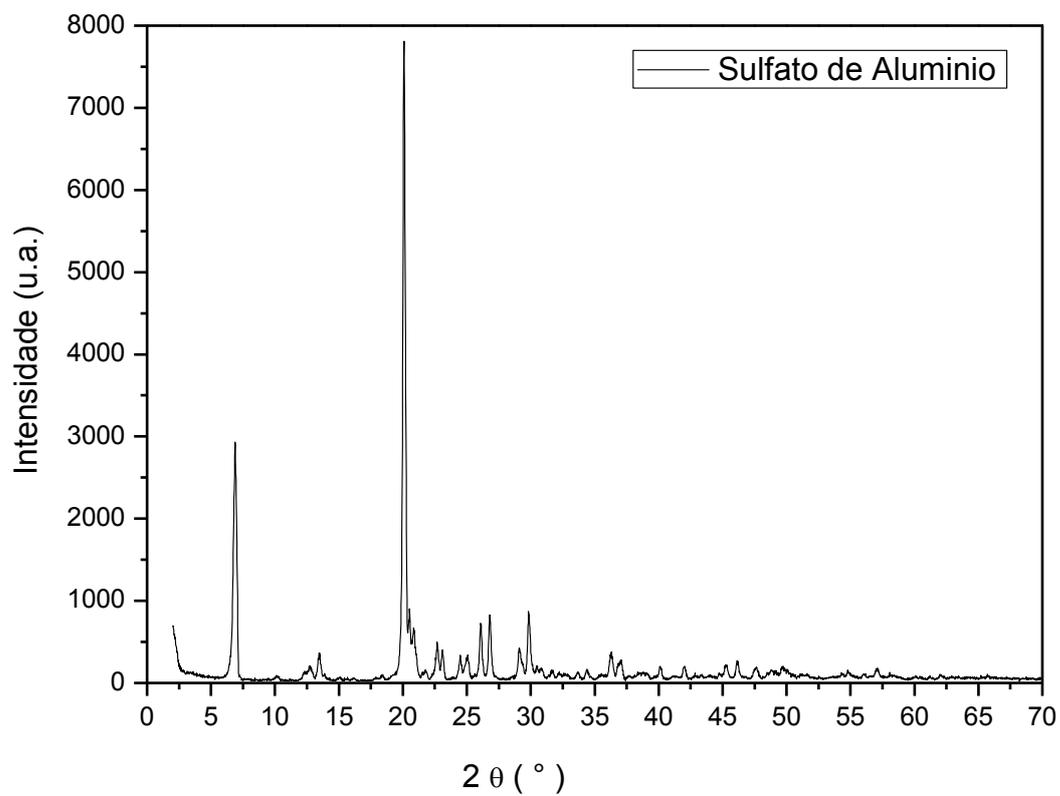
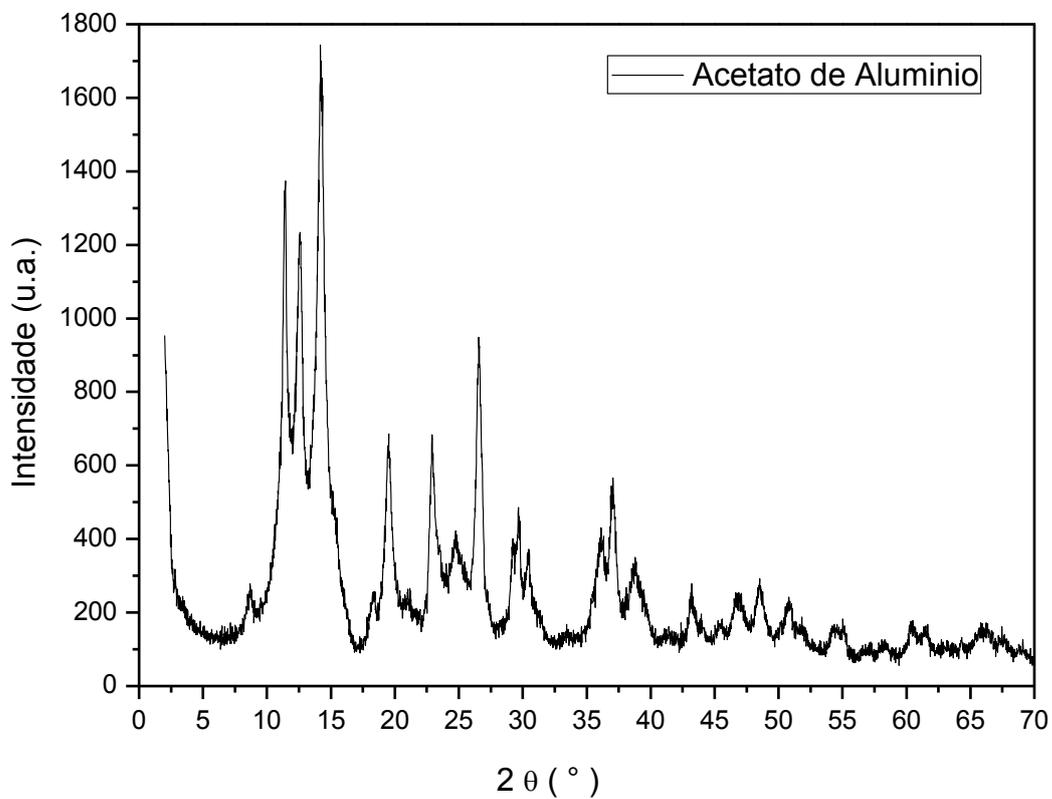


Figura 27. Difratoforma do material de partida (acetato de alumínio).



4.3. γ -ALUMINA OBTIDAS A PARTIR DAS DECOMPOSIÇÕES TÉRMICAS DO SULFATO DE ALUMÍNIO E ACETATO DE ALUMÍNIO

4.3.1. Difração de Raios X

Os difratogramas da γ -alumina (pó), obtidas a partir das decomposições térmicas do sulfato de alumínio e acetato de alumínio são apresentadas nas Figuras 28 e 29, com varredura entre 5 e 70 °C.

Figura 28. Difratogramas da γ -alumina (pó), obtida a partir da decomposição térmica (temperatura de 1000 °C/2h), do sulfato de alumínio.

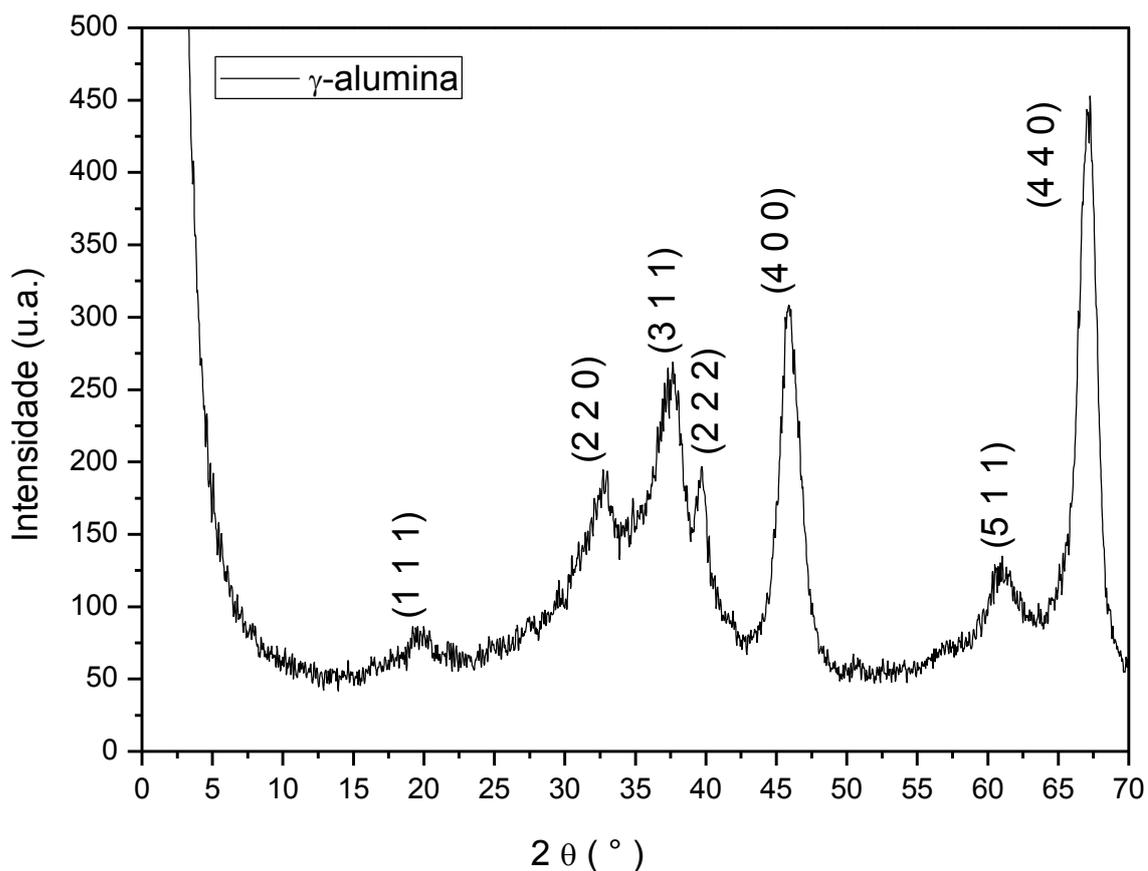
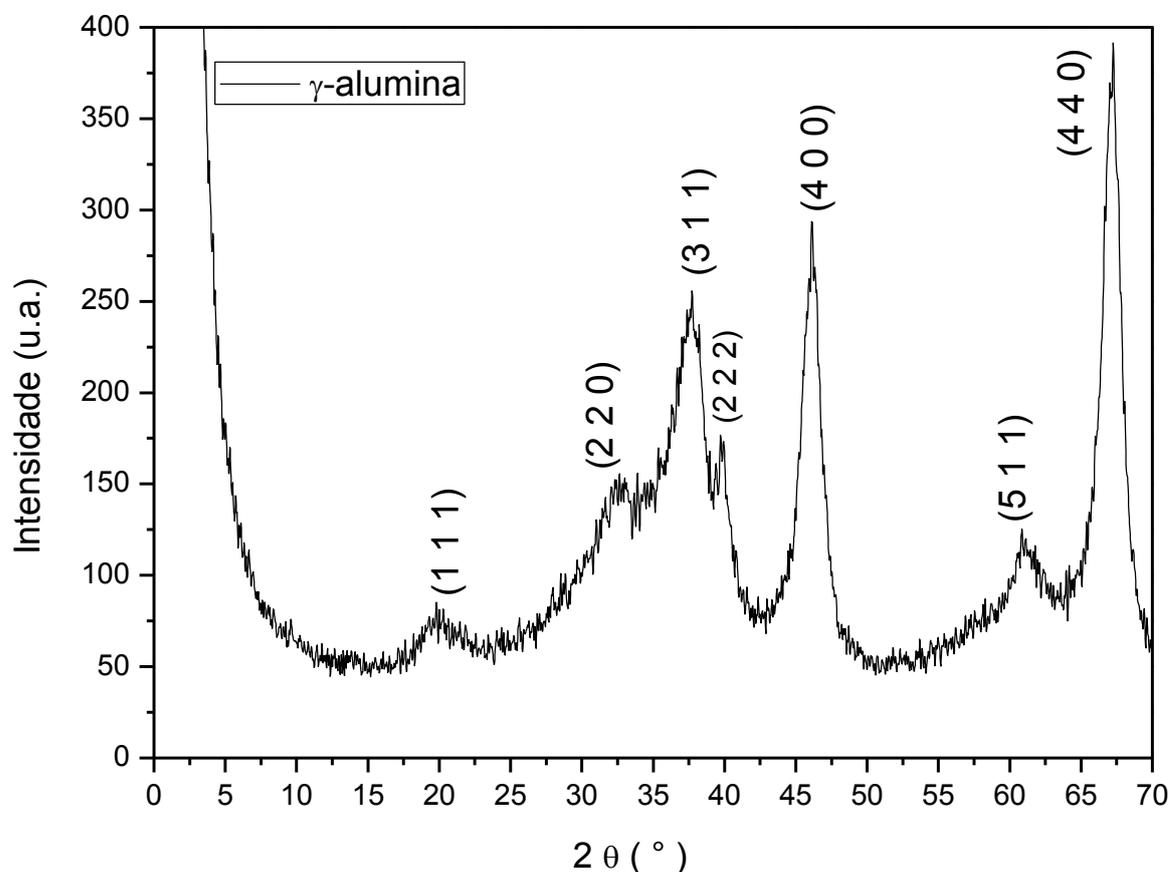


Figura 29. Difratogramas da γ -alumina (pó), obtida a partir da decomposição térmica (temperatura de 850°C/2h), do acetato de alumínio.



As Figuras 28 e 29 mostram os difratogramas de raios X, após a decomposição térmica a uma temperatura de 1000 °C do sulfato de alumínio e 850 °C do acetato de alumínio por um tempo de 2h, conforme descrito na parte experimental.

É possível observar picos bem resolvidos nos intervalos de $2\theta= 19^{\circ}$, $2\theta= 32-45^{\circ}$ e $2\theta= 60-67^{\circ}$, em ambas as amostras, sendo os mesmos característicos da formação da γ -alumina (ficha padrão JCPDS Card No. 10 - 0425). As amostras foram compostas por uma única fase bem cristalina da γ -alumina sem a presença de impurezas (MA *et al.*, 2007; GHAMSARI *et al.*, 2012).

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 30 e 31 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da γ -alumina (DTSA) e γ -alumina (DTAA).

Observou-se uma estrutura formada por aglomerados de partículas, também sendo possível observar uma estrutura homogênea e com presença de poros, resultado semelhante foi observado na literatura (ABEDINI *et al.*, 2012).

Figura 30. Micrografias da γ -alumina, obtida a partir da decomposição térmica a uma temperatura de 1000 °C/2h, do sulfato de alumínio, ampliadas 2.000 e 5.000 vezes.

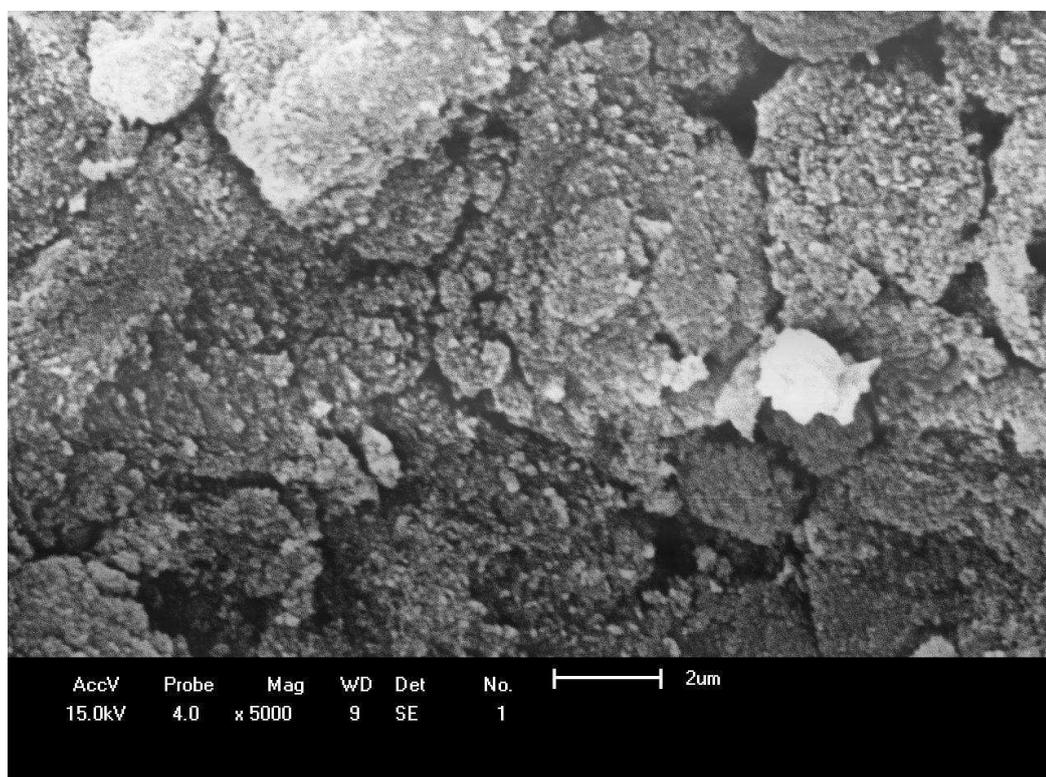
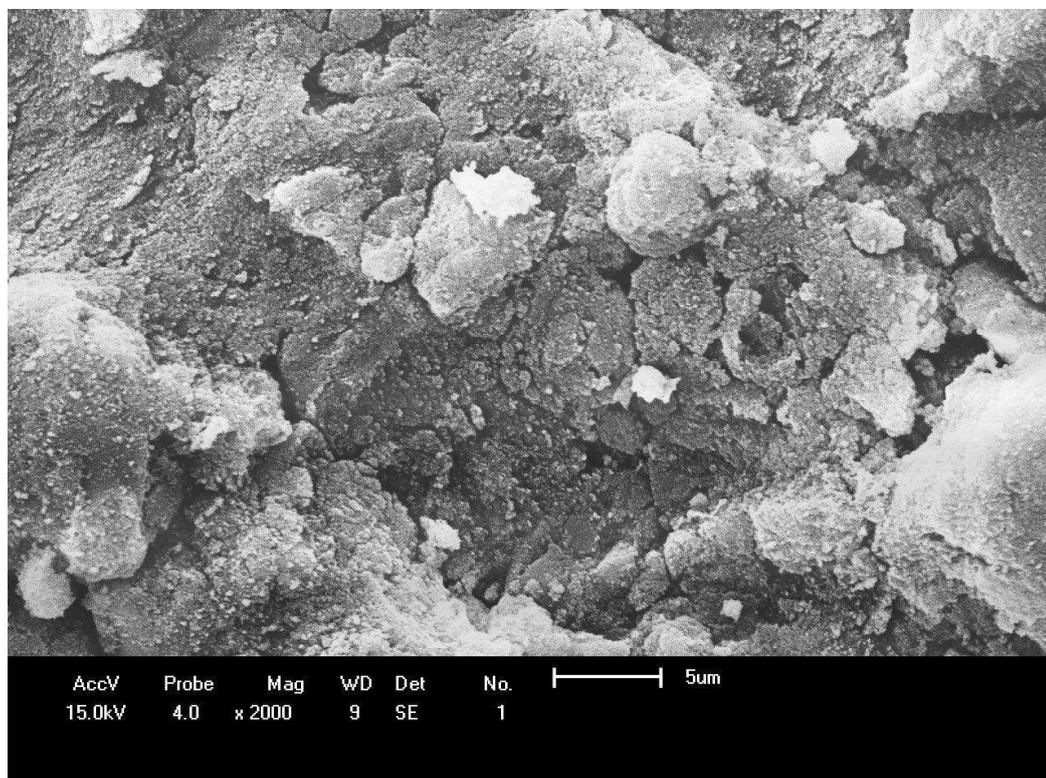
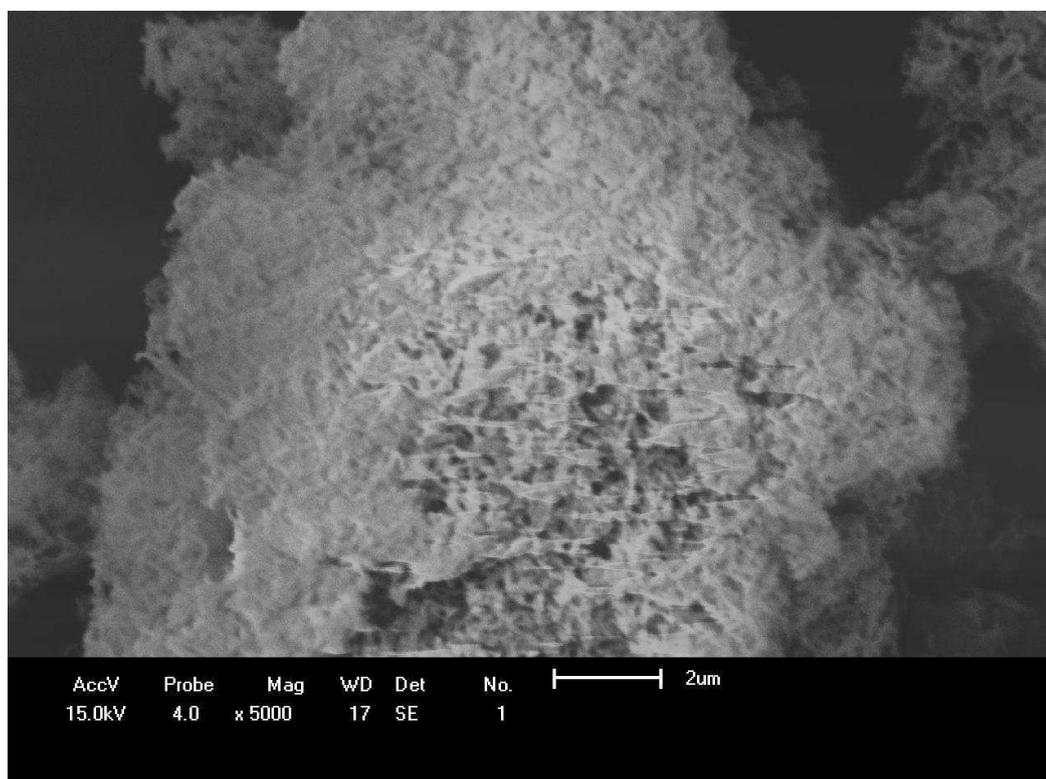
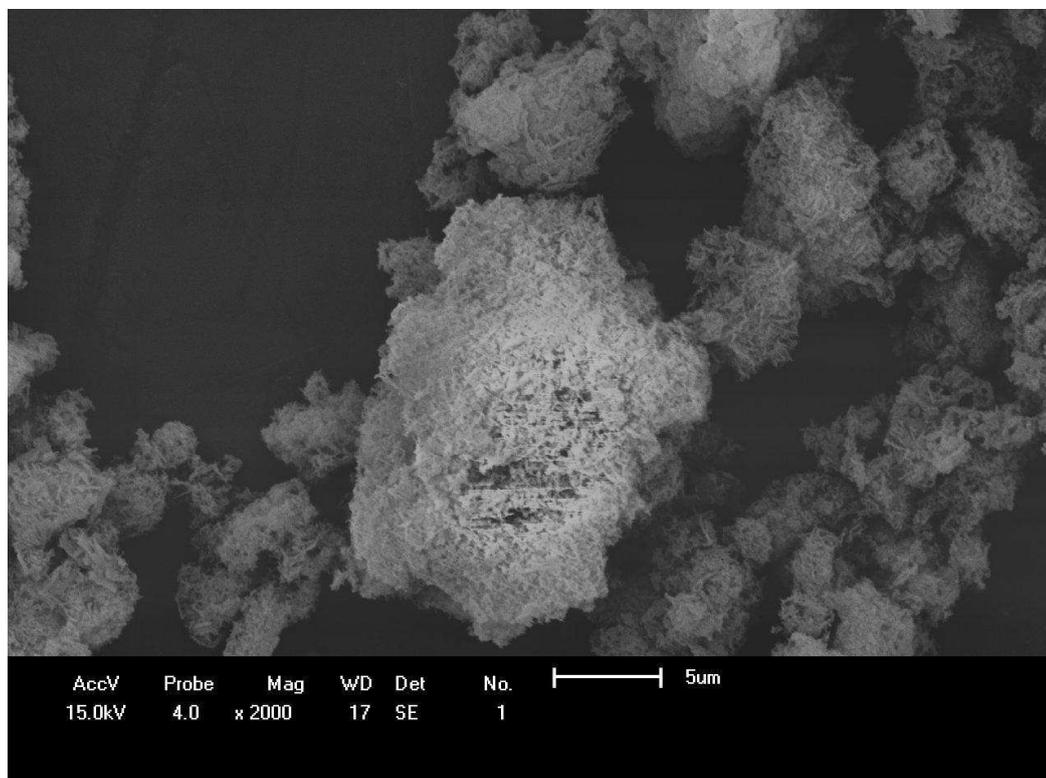


Figura 31. Micrografias da γ -alumina, obtida a partir da decomposição térmica a uma temperatura de 850 °C/2h, do acetato de alumínio, ampliadas 2.000 e 5.000 vezes.



4.4. MEMBRANAS CERÂMICAS, OBTIDOS APÓS MOAGEM, COMPACTAÇÃO E CONFORMAÇÃO DA γ -ALUMINA (DTSA) E γ -ALUMINA (DTAA)

4.4.1. Difração de Raios X

Nas Figuras 32 e 33, estão mostrados os resultados das análises de DRX, com varredura de 2θ entre 5 a 70° , dos suportes cerâmicos após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA) e da γ -alumina (DTAA).

Figura 32. Difratograma da membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA).

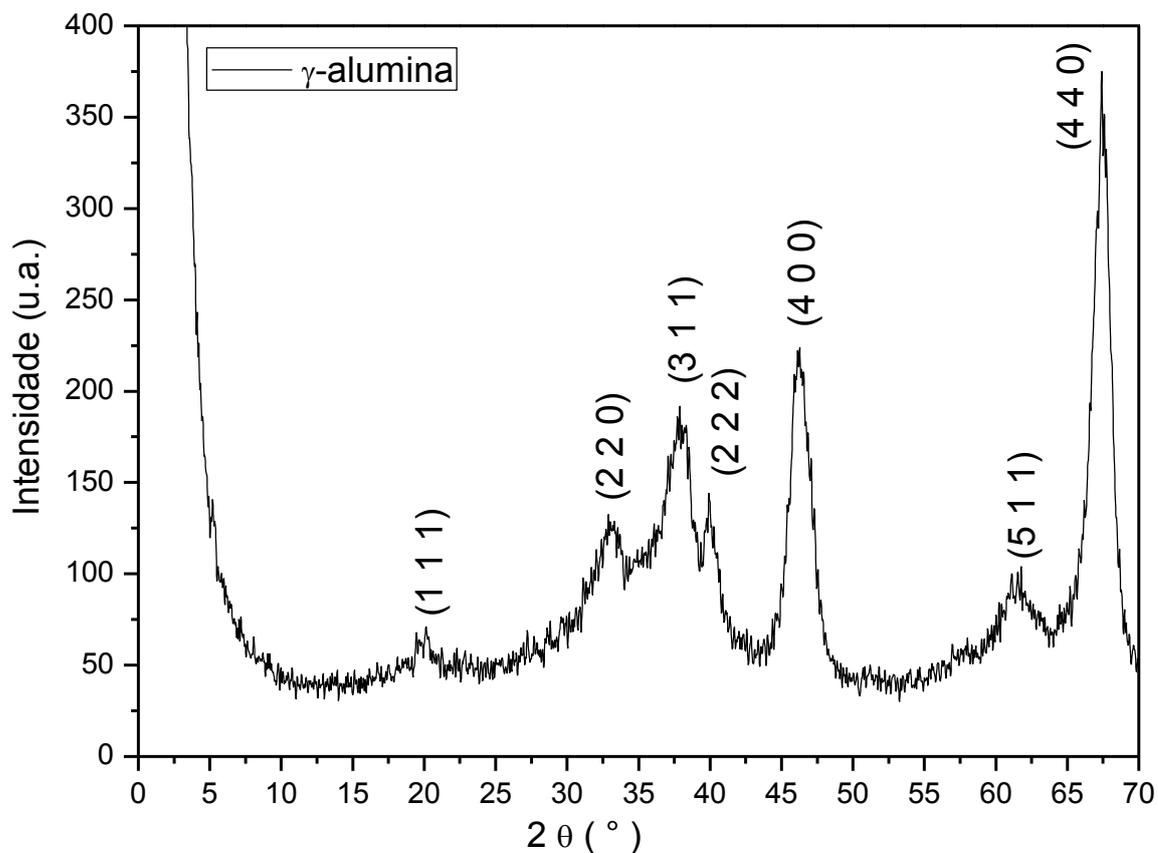
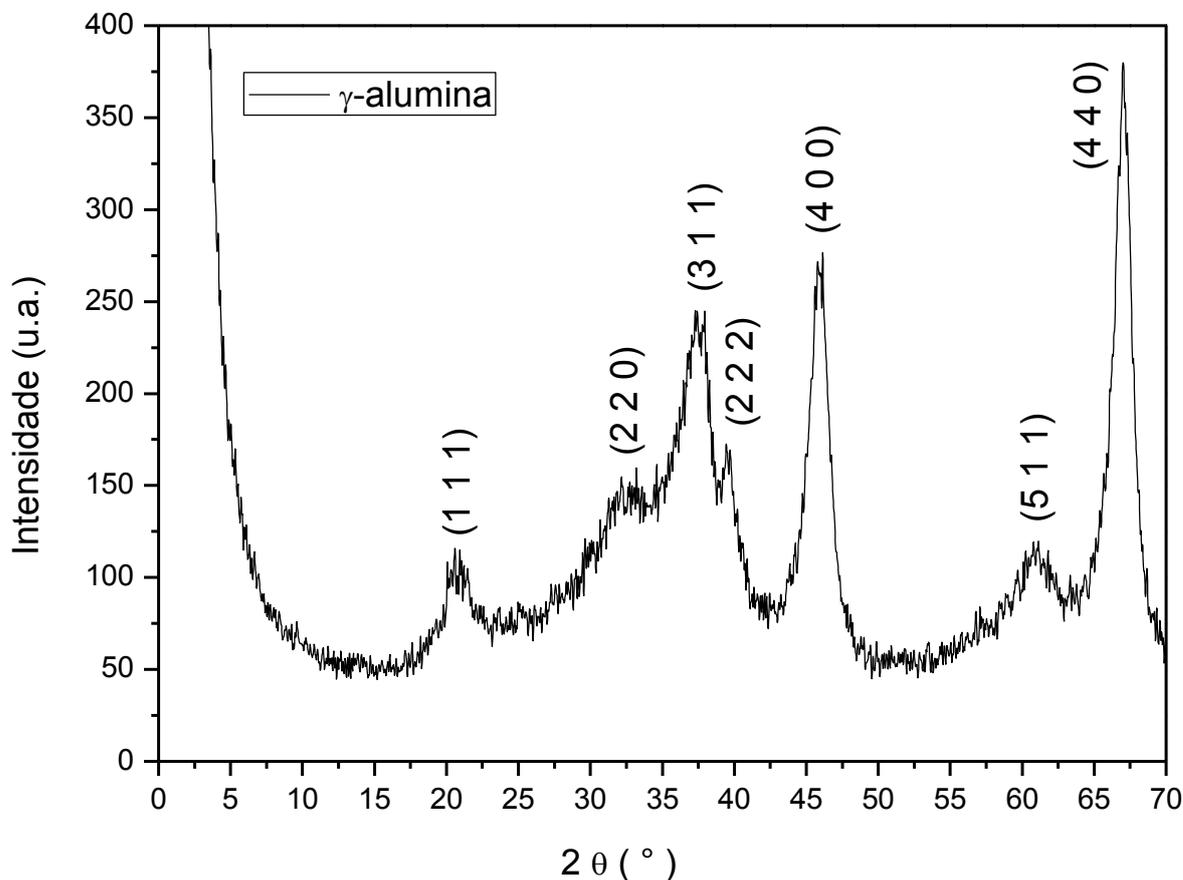


Figura 33. Difratoograma da membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTAA).



Constatou-se picos bem resolvidos nos intervalos de $2\theta = 19^\circ$, $2\theta = 32-45^\circ$ e $2\theta = 60-67^\circ$, sendo os mesmos característicos da formação da γ -alumina (ficha padrão JCPDS Card No. 10 - 0425). Só existe uma única fase bem cristalina da γ -alumina, sem a presença de impurezas. Não foram observadas diferenças significativas entre os difratogramas de raios X das membranas cerâmicas γ -alumina (DTSA) e γ -alumina (DTAA).

Os custos operacionais dos materiais de partida para obtenção da γ -alumina é de extrema importância, sendo assim fica justificada a utilização do sulfato de alumínio como matéria prima para obtenção da γ -alumina quando comparado ao acetato de alumínio.

Estudo sobre o tratamento térmico da membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA).

O objetivo deste trabalho é reportar um estudo sobre a estabilidade térmica da membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA). Este estudo é importante porque as propriedades (composição química, estrutura de fases) e o mais importante, propriedades térmicas devem permanecer sem modificações.

Os padrões de raios X da membrana cerâmica obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA), após tratamento térmico (500, 600, 700, 750, 800, 900, 950, 1000 e 1100°C), são apresentados nas Figuras 34 e 35.

Figura 34. Difratogramas das membranas cerâmicas obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA), após tratamento térmico: 500, 600, 700, 750, 800, 900, 950, 1000 e 1100 °C, por um período de 1 hora.

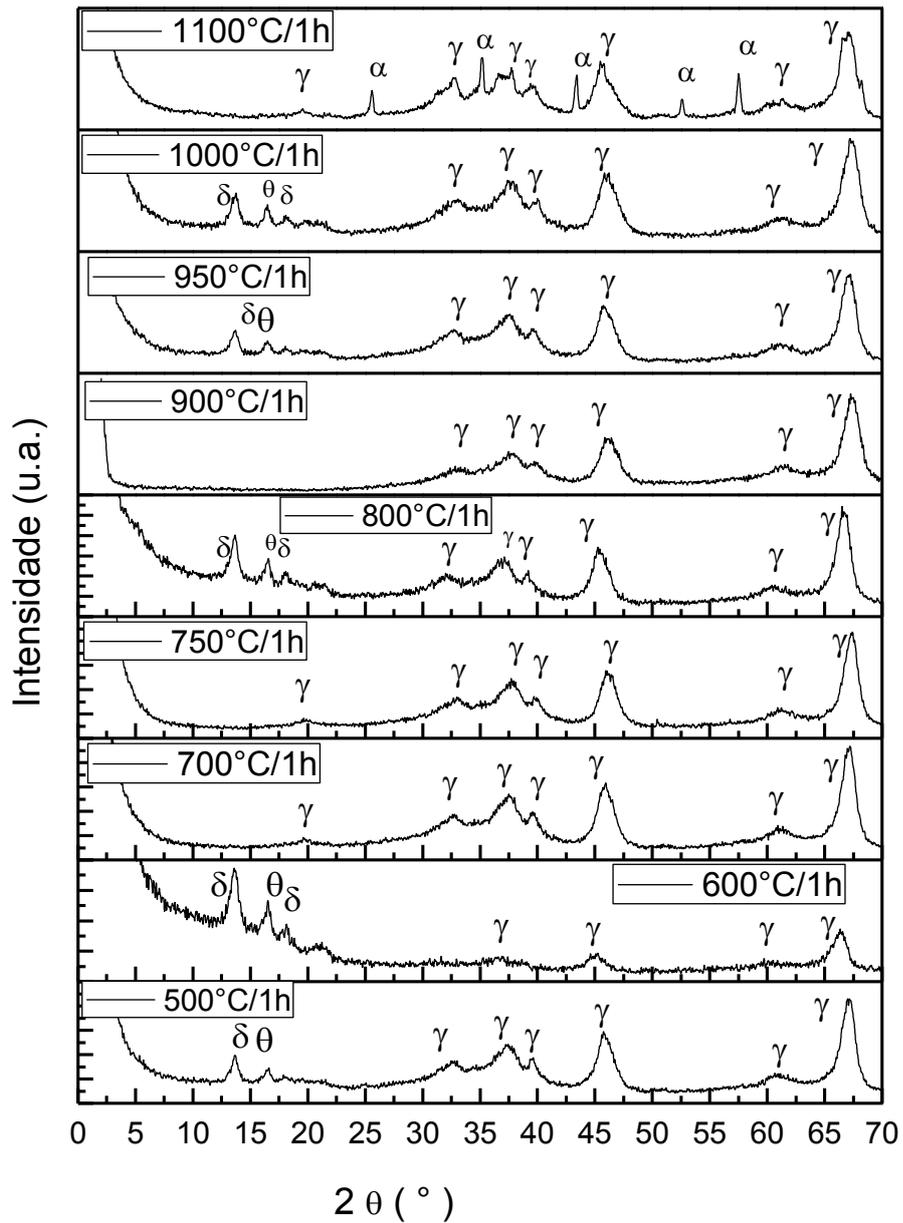
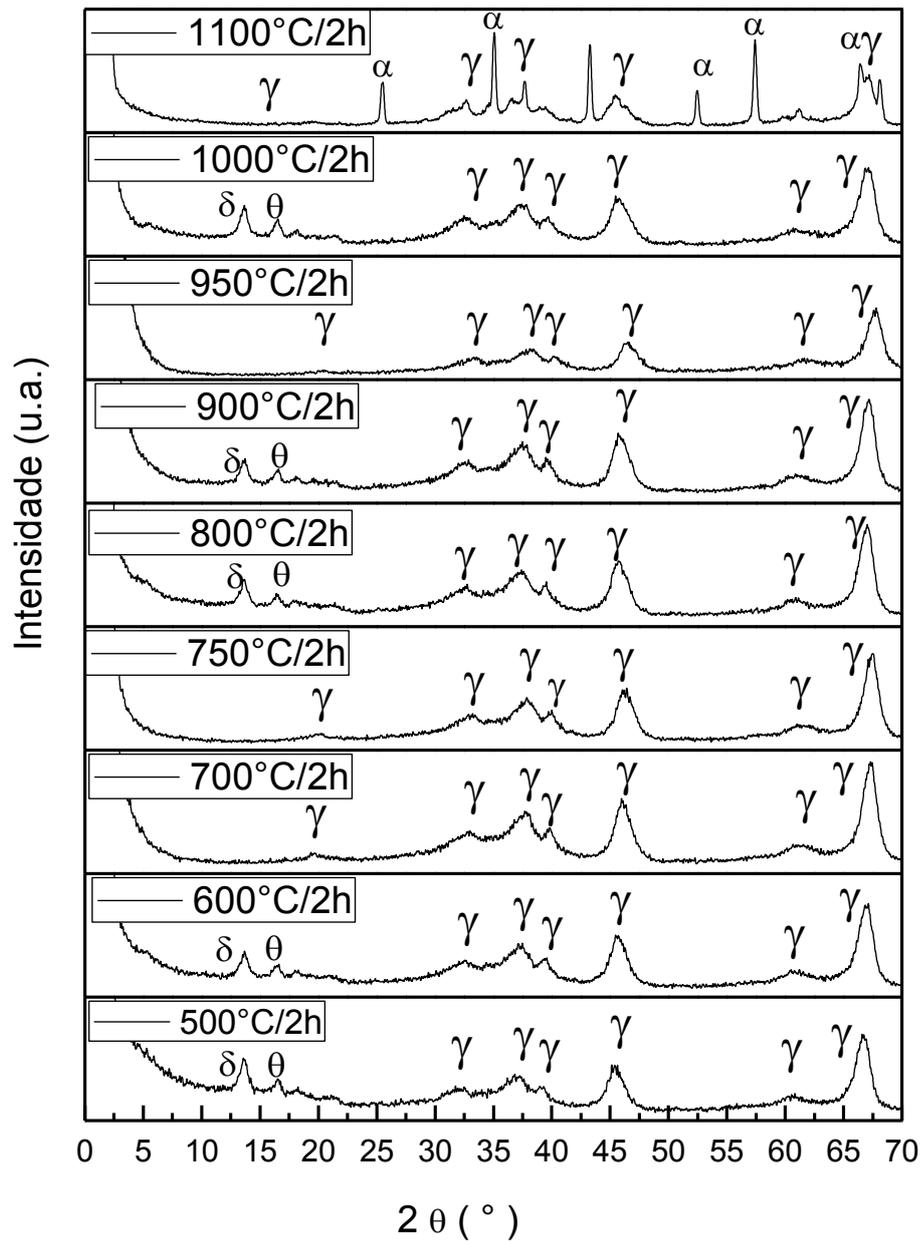


Figura 35. Difratogramas das membranas cerâmicas obtido após moagem, conformação e compactação da γ -alumina (DTSA), após tratamento térmico: 500, 600, 700, 750, 800, 900, 950, 1000 e 1100 °C, por um período de 2hora.



Os difratogramas apresentados nas Figuras 34 e 35 mostram a influência do tratamento termico variando o tempo. As seguintes observações podem ser destacadas:

Para um tempo de tratamento termico de 1 hora, variando as temperaturas de 500, 600, 800, 950 e 1000 °C, constata-se que os difratogramas apresentaram os picos característicos da fase gama alumina, juntamente com a fase delta e teta. Nas temperaturas de 700 e 750 °C, foi mantida a fase da gama alumina pura, sem presença de impurezas. A temperatura de 900 °C observa-se a fase da gama alumina pura sem a presença do primeiro pico. Na temperatura de 1100 °C foi mantida a presença da fase gama-alumina com presença de picos característicos da alfa-alumina.

Para um tempo de tratamento termico de 2 hora, variando as temperaturas de 500, 600, 800, 900, e 1000 °C, verifica-se que os difratogramas apresentaram picos característicos da gama-alumina com a fase delta e teta. Nas temperaturas de 700, 750 e 950 °C, manteve-se a fase da gama-alumina pura, sem presença de impurezas. Na temperatura de 1100 °C verificou-se a presença gama-alumina, além da fase alfa-alumina.

De acordo com a literatura (RANE *et al.*, 2010) na temperatura 750 °C observa-se a presença de picos característicos da fase gama, sem a presença de impurezas. Na faixa de temperatura de 800-1150 °C é possível observar a presença das fases teta, delta e alfa-alumina. Segundo (SOUZA SANTOS, 1992), utilizando temperaturas em torno de 900 – 950 °C, observa-se picos característicos da fase teta alumina, o aquecimento acima de 1000 °C dá início à formação da fase alfa.

A temperatura ótima de tratamento termico deve limitar-se a faixa de 700-750 °C durante 1 hora, visto que nessas temperaturas é possível obter um material puro e livre de impurezas.

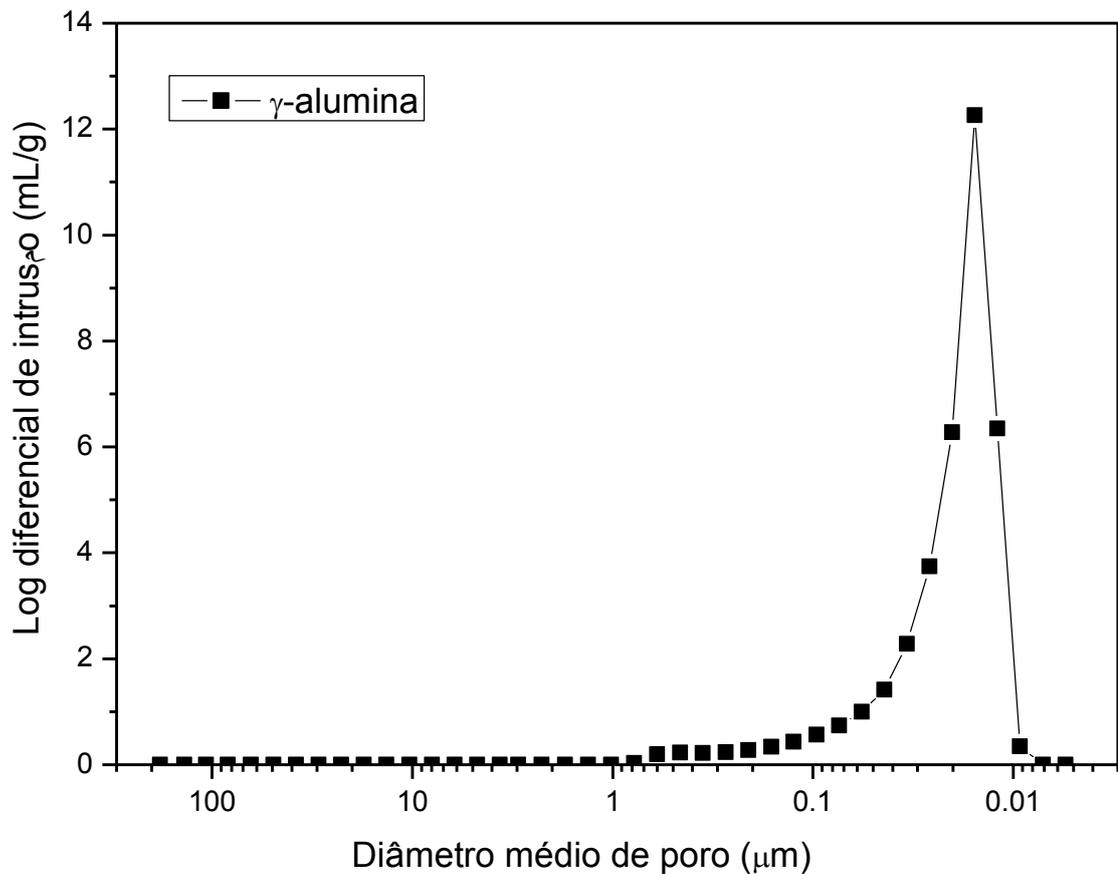
É importante trabalhar com tempos menores de tratamento termico, ao comparar os tempos de tratamento 1 hora e 2 horas, neste caso em particular 1 hora, porque diminui os custos operacionais.

4.4.2. Porosimetria de Mercúrio

Para obtenção das membranas zeolíticas Y/ γ -alumina, foi selecionado a membrana cerâmica obtido após tratamento térmico a temperatura de 700°C por um tempo de 1h, visto que se trata de uma ótima temperatura de obtenção da membrana com ausência de fases secundária, em menor tempo, reduzindo assim os gastos operacionais. Nesta membrana foi analisado a porosimetria de mercúrio.

A Figura 36 apresenta o gráfico da distribuição dos diâmetros médios dos poros da membrana cerâmica, obtido após moagem, conformação, compactação da γ -alumina (DTSA) e tratamento térmico.

Figura 36. Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio na membrana cerâmica γ -alumina (DTSA).



De acordo com a Figura 36 podemos observar que a membrana cerâmica da γ -alumina (DTSA), apresenta uma estrutura unimodal e uma estreita distribuição de poros, sendo este um fator determinante para caracterizá-la como altamente seletiva na região de 0,1 a 0,01 μm (BARBOSA *et al.*, 2015).

As características do suporte cerâmico, obtido após moagem, conformação, compactação da γ -alumina (DTSA) e tratamento térmico, obtidas por porosimetria de mercúrio são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades da membrana cerâmica, obtido após moagem, conformação, compactação da γ -alumina (DTSA) e tratamento térmico.

Tipos	Sinterização (°C)	Diâmetro médio dos poros (μm)	Porosidade (%)
γ -alumina	700	0,02	37,95

De acordo com o diâmetro médio dos poros apresentado na Tabela 7, para a membrana cerâmica γ -alumina (DTSA), podemos classificá-las como membranas de ultrafiltração (UF), conforme (MUELLER *et al.*, 2012). E em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros é muito provável que o suporte tenha alta seletividade.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a membrana cerâmica (γ -alumina), pode ser classificado como mesoporoso, devido apresentar um diâmetro de poro na região de (2nm <dp< 50nm) (AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2012).

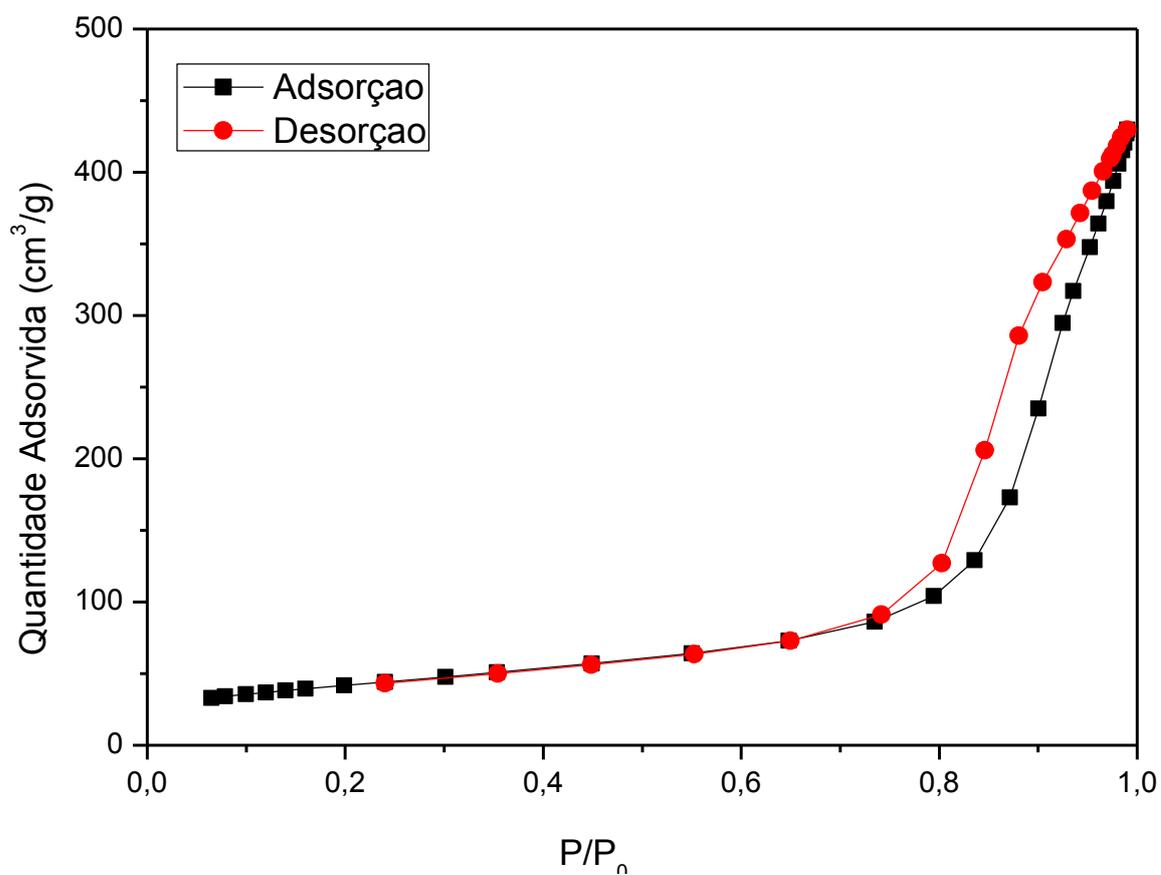
4.4.3. Adsorção Física de Nitrogênio

Na Figura 37 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da membrana cerâmica, obtido após moagem, conformação, compactação e tratamento térmico da γ -alumina (DTSA).

De acordo com a Figura 37, observa-se que a membrana cerâmica obtido neste trabalho mostra uma isoterma tipo IV. A isoterma tipo IV apresenta um laço de histerese, que aparecem quando as curvas de adsorção e desorção não coincidem, e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam desorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção.

O laço ou loop de histerese apresentado na isoterma foi do tipo H_1 , associados com a condensação capilar de estruturas mesoporosas, a mesma podem se apresentar de diferentes formatos dependendo da forma dos poros, assim, histerese tipo H_1 é comum em materiais porosos caracterizados por consistir de aglomerados ou de esferas uniformes compactadas em um arranjo bastante regular que, portanto, têm uma estreita distribuição de tamanhos de poros. O mesmo foi observado por (AN *et al.*, 2010).

Figura 37. Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio da membrana cerâmica, obtido após moagem, conformação, compactação da γ -alumina (DTSA) e tratamento térmico.



Na Tabela 8 contém os valores de área superficial, volume e tamanho de poro da membrana cerâmica γ -alumina (DTSA).

Tabela 8. Propriedades Texturais da membrana cerâmica γ -alumina (DTSA).

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	D _P (nm)	V _P (cm ³ /g)	V _{μP} (cm ³ /g)
γ -alumina (DTSA)	150.16	20,00	0.6422	0.6688

De acordo com a Tabela 8 o material obtido neste trabalho apresenta uma área superficial específica de 150,16 m²/g, volume de poros de 0.6422 cm³/g, e o diâmetro de poro de 20 nm. Esses valores são característicos da membrana cerâmica γ -alumina (DTSA) obtido a uma temperatura de 700 °C, o mesmos estão em concordância com a literatura (AN *et al.*, 2010).

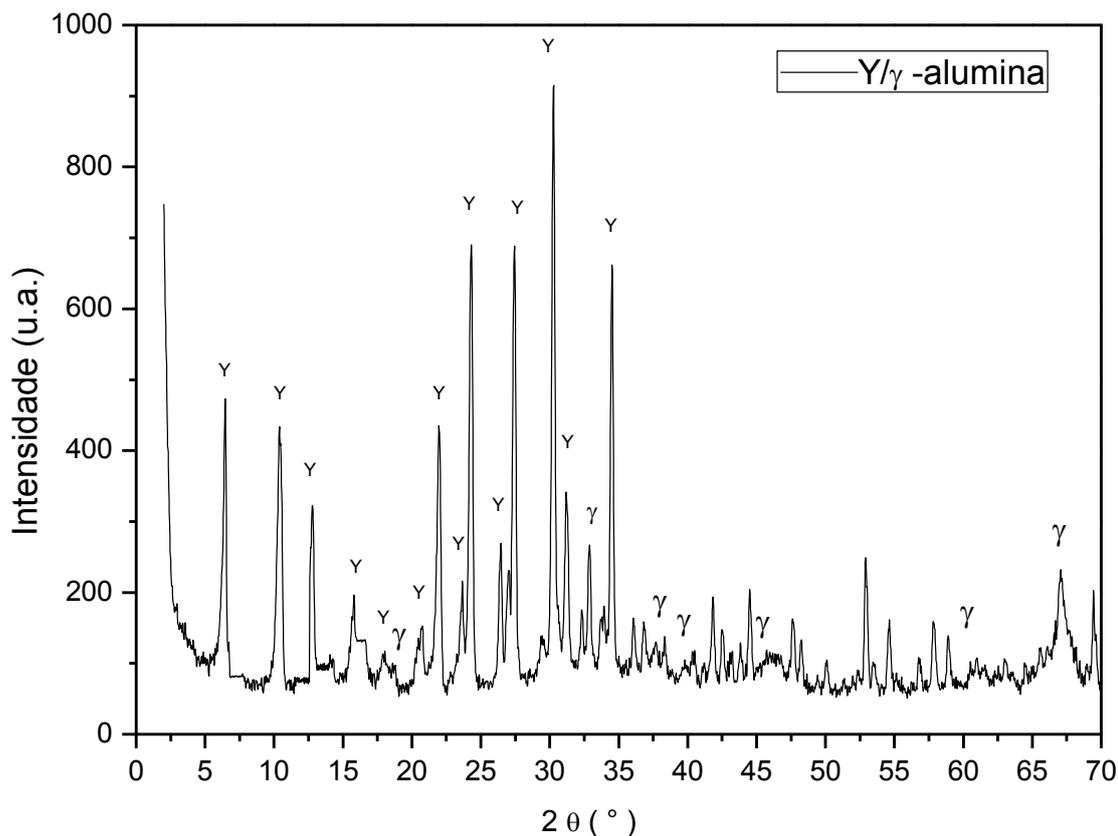
4.5. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (Y/ γ -ALUMINA)

4.5.1. Método de Crescimento Secundário – *Rubbing*

4.5.1.1. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método do crescimento secundário – *Rubbing*, é apresentado na Figura 38.

Figura 38. Difratograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina.



O difratograma apresenta duas fases distintas, uma das fases é caracterizada por picos da zeólita Y, com picos na região de $2\theta = 6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $18,5^\circ$; $20,0^\circ$; $23,4^\circ$; $26,8^\circ$; e $31,0^\circ$ e a outra fase com picos característicos da γ -alumina, no intervalo de $2\theta = 19^\circ$, $2\theta = 32-45^\circ$ e $2\theta = 60-67^\circ$ de acordo com as fichas JCPDS 43-0168 e JCPDS Card No. 10 – 0425, respectivamente. Não foi observada a presença de outras fases zeolíticas caracterizadas como impurezas.

4.5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 39 (a) apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da membrana zeolítica Y/ γ -alumina superficial e (b) transversal, obtido a partir do método do crescimento secundário – *Rubbing*.

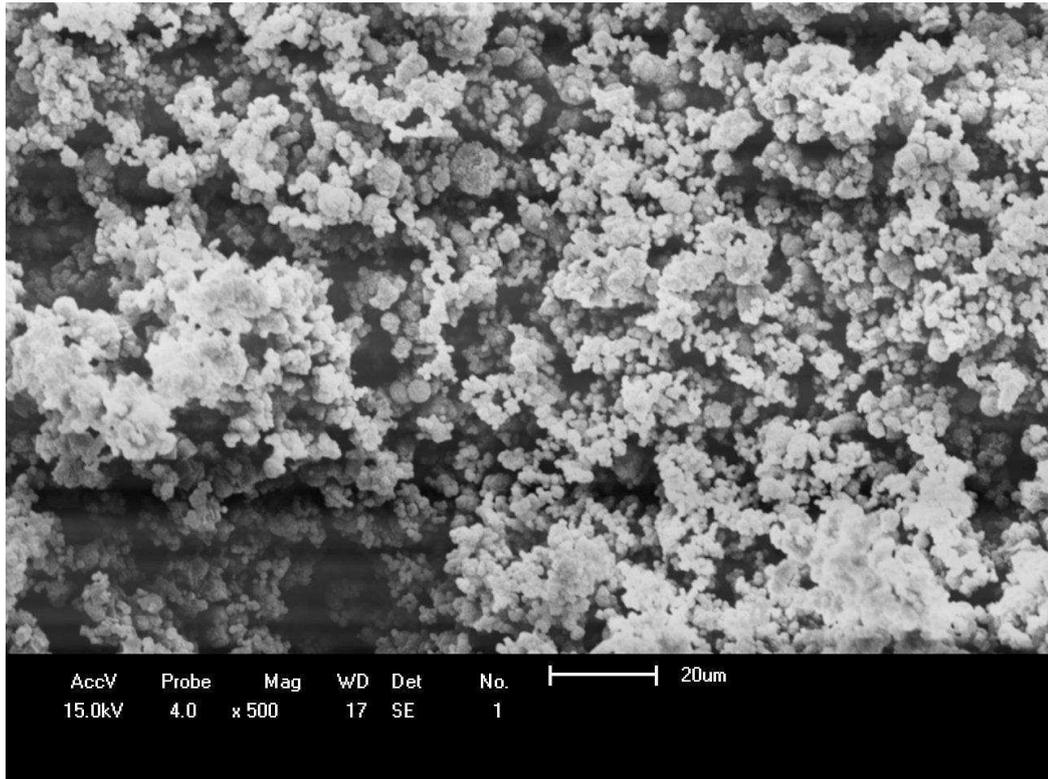
Observou-se através do MEV apresentado na Figura 39 (a), que a camada superficial da membrana cerâmica γ -alumina foi completamente coberta por cristais da zeólita Y, mostrando que o método do crescimento secundário – *Rubbing* foi

bastante eficiente na obtenção da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. Também é possível observar uma estrutura formada por aglomerados de partículas, apresentando uma estrutura homogênea e com presença de poros.

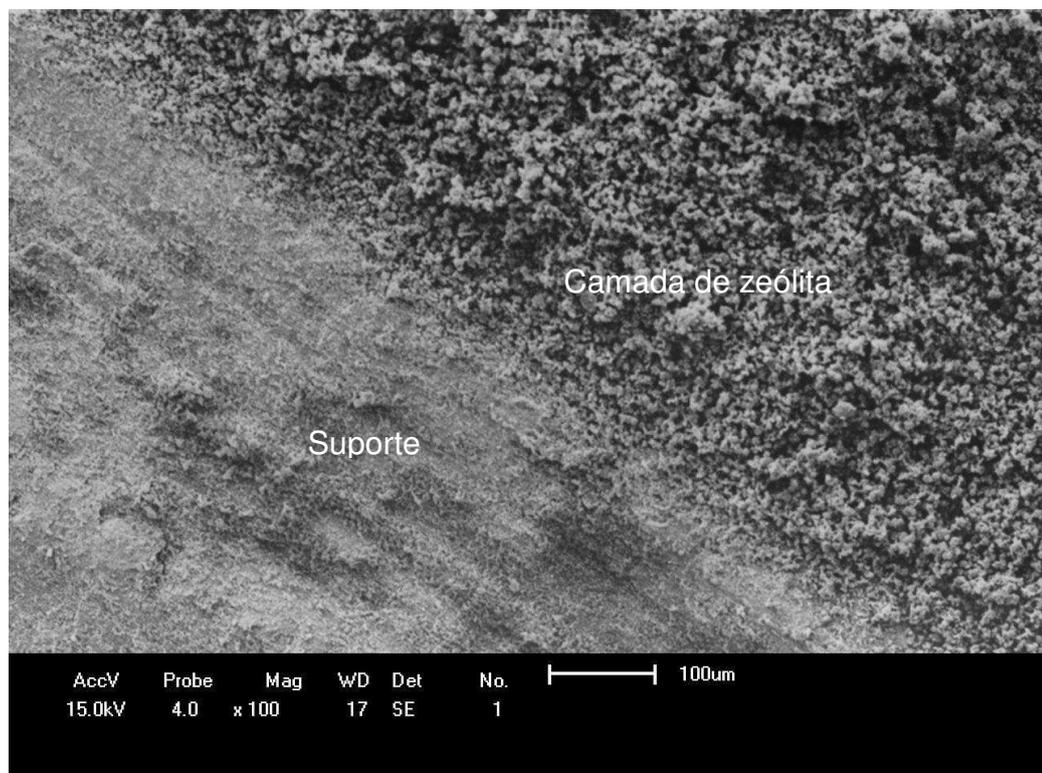
A Figura 39 (b) mostra a imagem do corte da seção transversal da estrutura da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. Observa-se a sequência de duas camadas: zeólita Y e da membrana cerâmica γ -alumina. A zeólita se fixa sobre a superfície da camada porosa da membrana cerâmica como uma camada fina e contínua, formando a membrana zeolítica Y/ γ -alumina, defeitos como furos e rachaduras não foram observados nessa imagem, além disso, verificou-se morfologia das partículas da zeólita Y e da γ -alumina comprovando sua obtenção. Resultado semelhante foi observado na literatura (ITOH *et al.*, 2015).

Figura 39. Micrografias da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método do crescimento secundário – *Rubbing*, (a) superficial e (b) transversal, ampliadas 500 e 100 vezes.

(a)



(b)

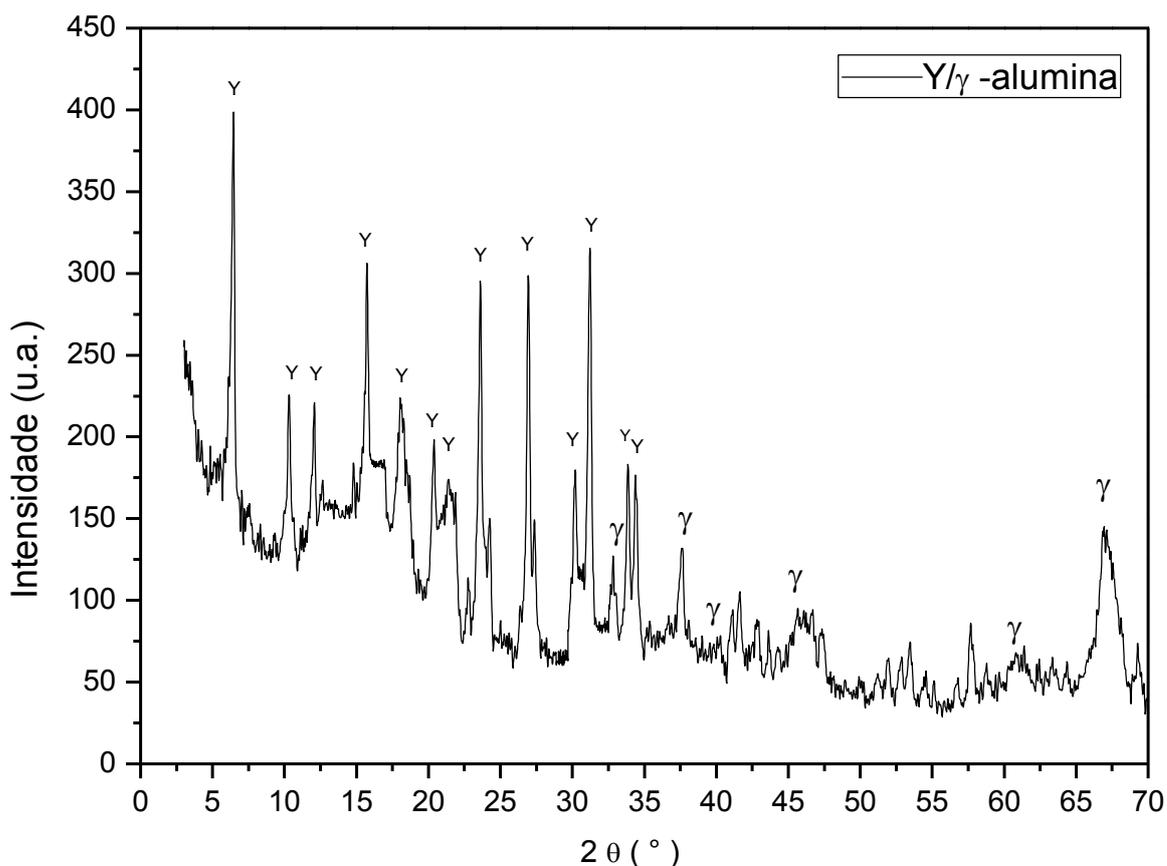


4.5.2. Método de Crescimento Secundário – *Dip-coating*

4.5.2.1. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método do crescimento secundário – *Dip-coating* é apresentado na Figura 40.

Figura 40. Difratograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina.



Na Figura 40 é observado resultados semelhantes ao apresentado na Figura 38, onde podemos evidenciar a presença de picos característicos da zeolita Y e da membrana cerâmica γ -alumina confirmando a formação da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, comprovando a eficácia do método.

4.5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

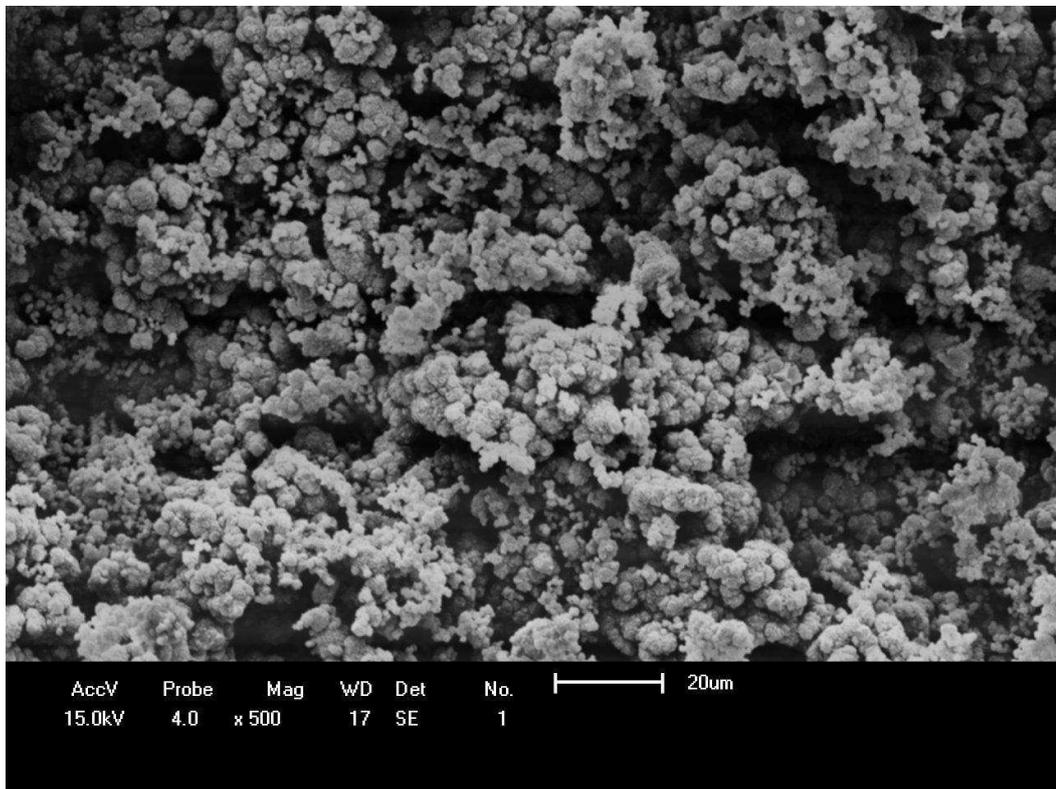
A Figura 41 (a) apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da membrana zeolítica Y/ γ -alumina superficial e (b) transversal, obtido a partir do método do crescimento secundário – *Dip-coating*.

Assim como foi observado na membrana zeolítica Y/ γ -alumina obtida a partir do método do crescimento secundário – *Rubbing*, a membrana zeolítica Y/ γ -alumina obtida a partir do método do crescimento secundário – *Dip-coating* apresentada na Figura 41 (a), também observou-se que a camada superficial da membrana cerâmica γ -alumina foi completamente coberta por cristais da zeólita Y, mostrando que o método do crescimento secundário – *Dip-coating* foi bastante eficiente na obtenção da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. A mesma apresenta uma estrutura formada por aglomerados de partículas, apresentando uma estrutura homogênea e com presença de poros.

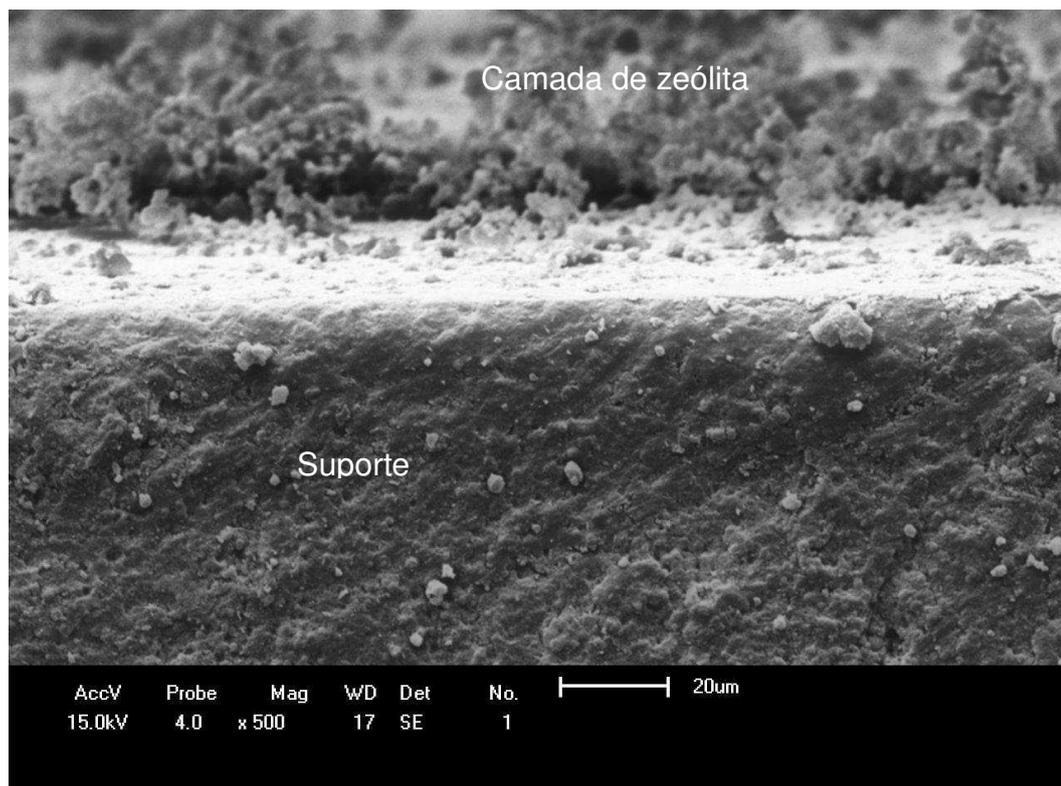
Através da Figura 41 (b) é mostrada a imagem do corte da seção transversal da estrutura da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. Observa-se a sequência de duas camadas: zeólita Y e da membrana cerâmica γ -alumina. A zeólita se fixa sobre a superfície da camada porosa da membrana cerâmica como uma camada fina e contínua, formando a membrana zeolítica Y/ γ -alumina, defeitos como furos e rachaduras não foram observados nessa imagem, além disso, verificou-se morfologia das partículas da zeólita Y e da γ -alumina comprovando sua obtenção. Resultado semelhante foi observado na literatura.

Figura 41. Micrografias da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método do crescimento secundário – *Dip-coating*, (a) superficial e (b) transversal, ampliadas 500 vezes.

(a)



(b)

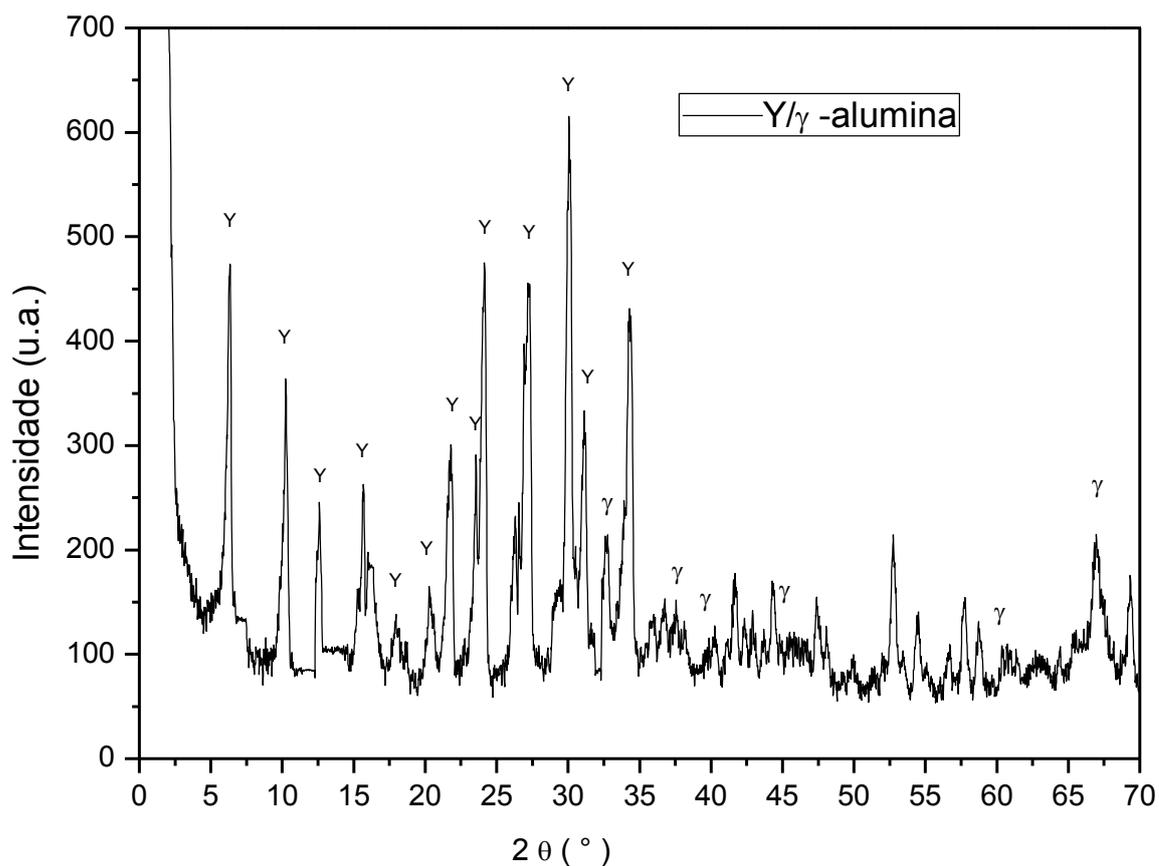


4.5.3. Método Transporte em Fase Vapor

4.5.3.1. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método transporte em fase vapor, é apresentado na Figura 42.

Figura 42. Difratograma da membrana zeolítica Y/ γ -alumina.



Assim como foi observado nos métodos anteriores, a membrana zeolítica Y/ γ -alumina obtida a partir do método transporte em fase vapor também apresentaram

picos similares àqueles encontrados para a zeólita em pó juntamente com os picos característicos da membrana cerâmica observados nas Figuras (21 e 32) respectivamente, o que indica que as membranas zeolíticas Y/ γ -alumina foram obtidas comprovando a eficácia do método.

4.5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

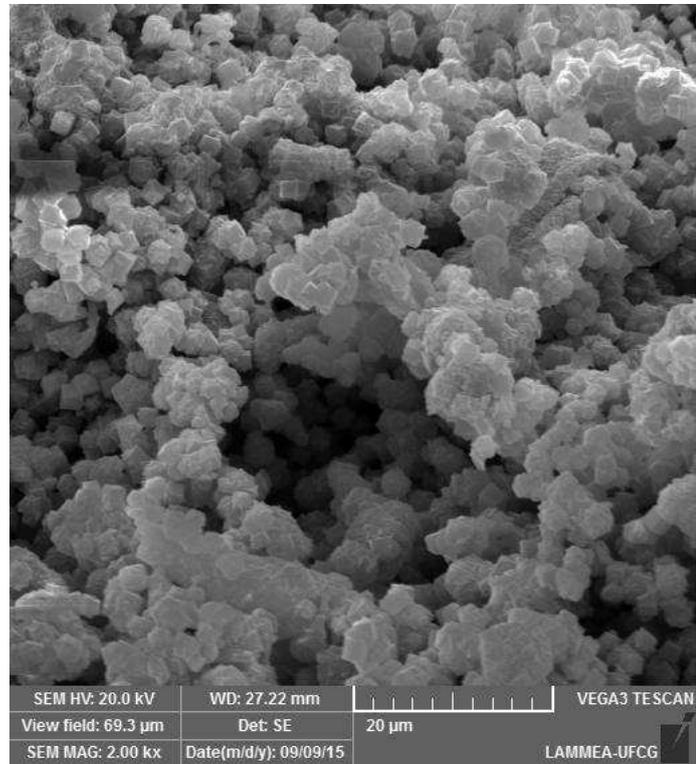
A Figura 43 (a) apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da membrana zeolítica Y/ γ -alumina superficial e (b) transversal, obtido a partir do método transporte em fase vapor.

Assim como foi observado nos métodos anteriores, a membrana zeolítica Y/ γ -alumina obtida a partir do método transporte em fase vapor, também foi observado que a camada superficial da membrana cerâmica γ -alumina foi completamente coberta por cristais da zeólita Y, como demonstrado no MEV da Figura 39 (a), demonstrando ser um método bastante eficiente na obtenção da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. Também é possível observar uma estrutura formada por aglomerados de partículas, apresentando uma estrutura homogênea e com presença de poros.

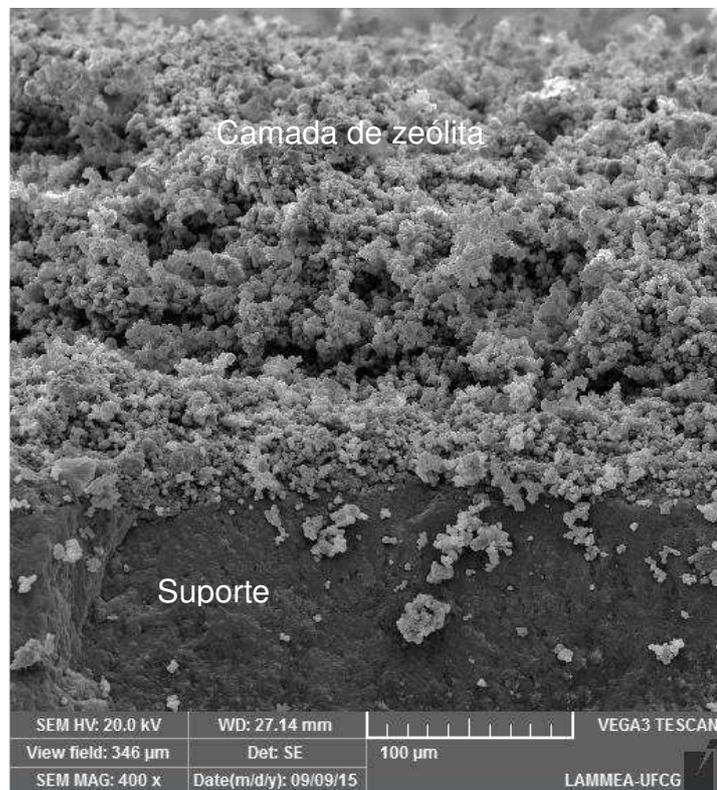
Através da Figura 43 (b) é mostrada a imagem do corte da seção transversal da estrutura da membrana zeolítica Y/ γ -alumina. Observa-se a sequência de duas camadas: zeólita Y e da membrana cerâmica γ -alumina. A zeólita se fixa sobre a superfície da camada porosa da membrana cerâmica como uma camada fina e contínua, formando a membrana zeolítica Y/ γ -alumina, defeitos como furos e rachaduras não foram observados nessa imagem, além disso, verificou-se morfologia das partículas da zeólita Y e da γ -alumina comprovando sua obtenção. Resultado semelhante foi observado na literatura (ITOH *et al.*, 2015).

Figura 43. Micrografias da membrana zeolítica Y/ γ -alumina, obtido a partir do método de transporte em fase vapor, (a) superficial e (b) transversal, ampliadas 2000 e 400 vezes.

(a)



(b)



4.5.4. Teste de Separação por Membranas da Emulsão óleo/água (sistema contínuo)

O desempenho da membrana cerâmica γ -alumina e das membranas zeolíticas γ/γ -alumina obtidas no trabalho foram analisado num sistema de separação emulsão óleo/água com fluxo contínuo (coluna), em escala de laboratório, conforme descrito na metodologia.

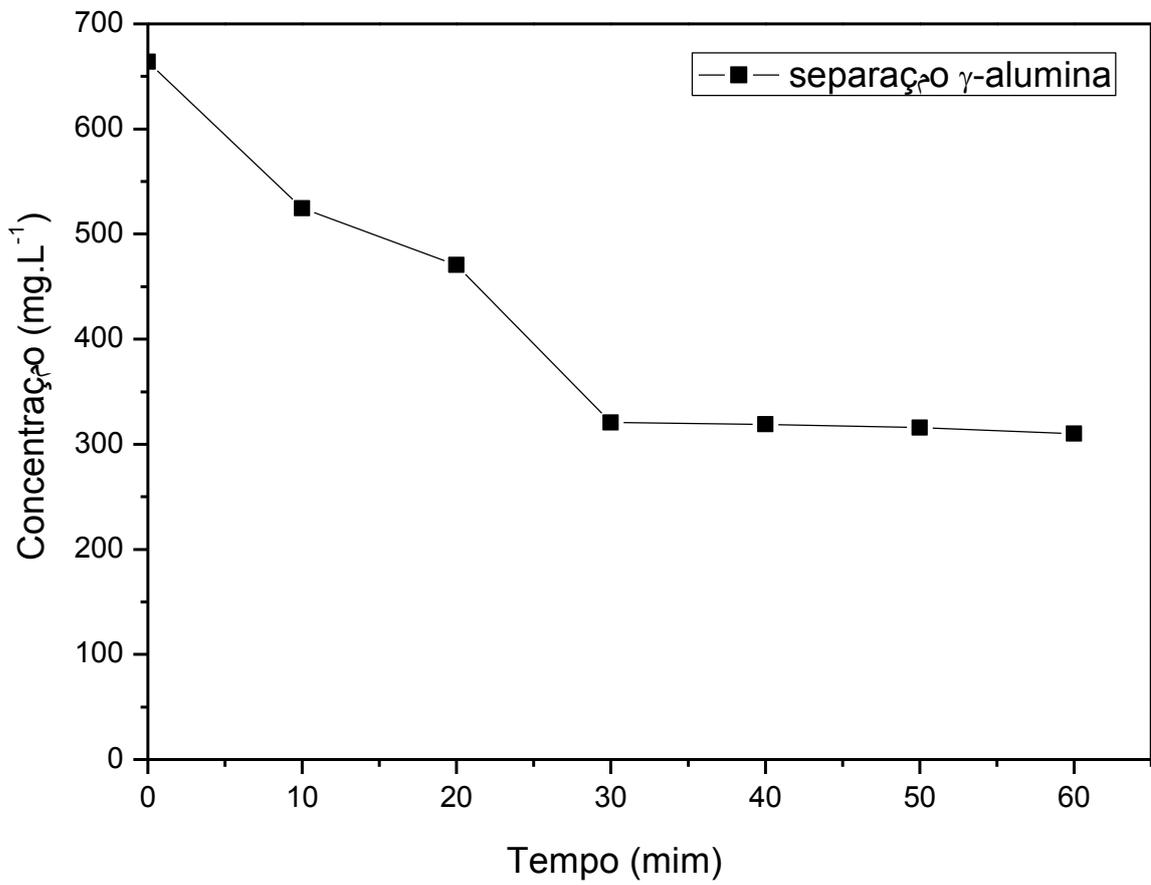
A concentração real da emulsão óleo/água foi de 663,88 mg/L, a mesma foi utilizada no processo de separação com o Membrana Cerâmico e membrana zeolítica obtida pelo crescimento secundário – *fricção*, e de 630,81 mg/L para o processo de separação com a membrana zeolítica obtida pelo crescimento secundário – *Dip - coating* e transporte a vapor.

A concentração do permeado em função do tempo de filtração para o experimento utilizando o Membrana Cerâmico γ -alumina é observado na Figura 44.

A membrana Cerâmica γ -alumina foi utilizado para a filtração da emulsão óleo/água com concentração de (500 mg.L⁻¹ teórico). Através da Figura 44 podemos observar um decréscimo de 20,98% na concentração do permeado em 10 minutos de filtração. Em 30 minutos percebe-se um decréscimo mais acentuado na concentração do permeado de 51,69%. Após 30 minutos de filtração foi observado uma estabilidade na concentração de óleo no permeado. Resultados semelhantes foram observados por (SANTOS 2014).

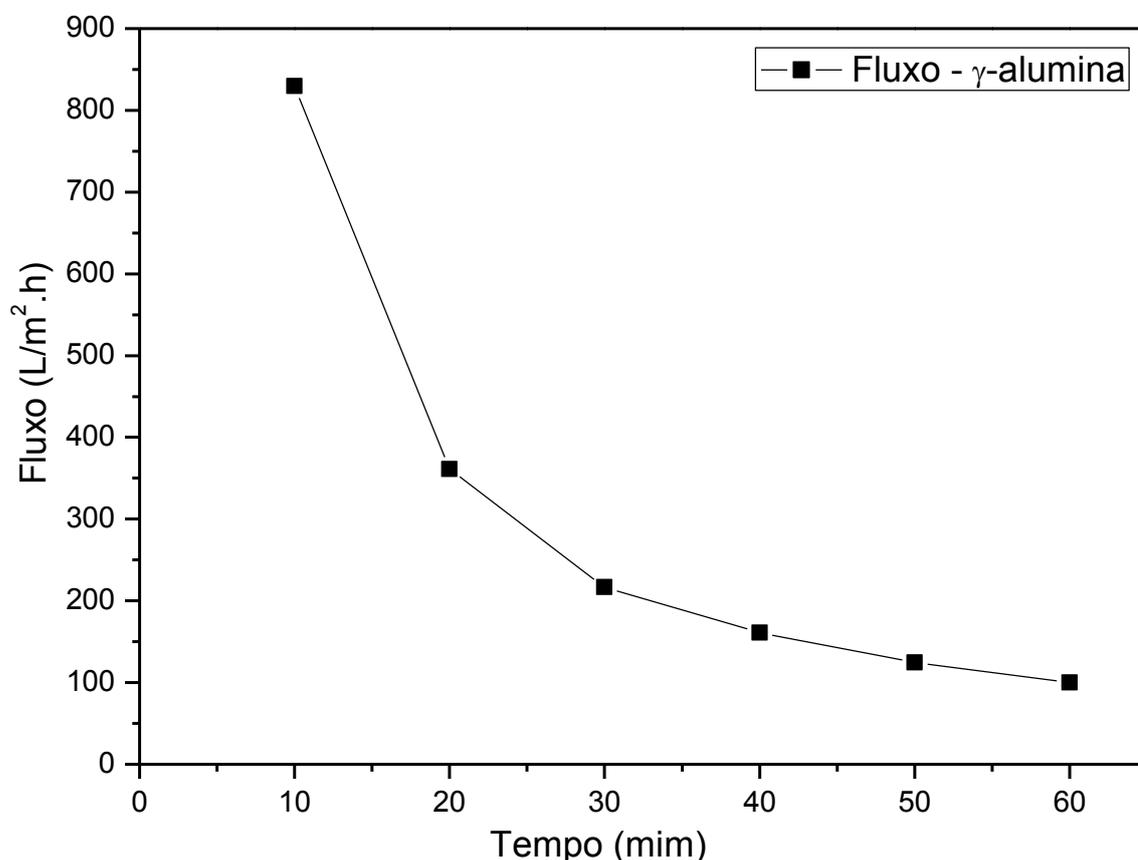
A matéria prima utilizada para obtenção da membrana cerâmica γ -alumina irá influenciar diretamente na eficiência da separação óleo/água, visto que se trata de um material hidrofílico, favorecendo a permeação da água em vez do óleo.

Figura 44. Concentração do permeado em função do tempo de filtração para a membrana cerâmica γ -alumina.



A Figura 45 apresenta o fluxo referente a membrana cerâmica γ -alumina. Os resultados para construção deste gráfico foram obtidos através da Equação 8.

Figura 45. Fluxo em função do tempo para a membrana cerâmica γ -alumina.



Através da Figura 45 podemos observar uma redução de 43,53% no fluxo permeado através da membrana cerâmica γ -alumina nos primeiros 20 minutos de filtração. O fluxo permeado continuou reduzindo em menor proporção até o final do processo de filtração. Este tipo de comportamento no fluxo permeado é típico de membrana que opera em processos de filtração frontal, ou seja, perpendicular a superfície, que com o passar do tempo apresenta depósitos ou torta de filtração (concentração de polarização), causando assim uma progressiva queda no fluxo. Comportamento semelhante foi observado por (CUI *et al.*, 2008). Este tipo de comportamento ocorre mais frequentemente em processos que utilizam membranas de ultrafiltração, onde gotículas de óleo maiores se estabelece na superfície da membrana formando uma barreira, enquanto as pequenas gotas de óleo tentam

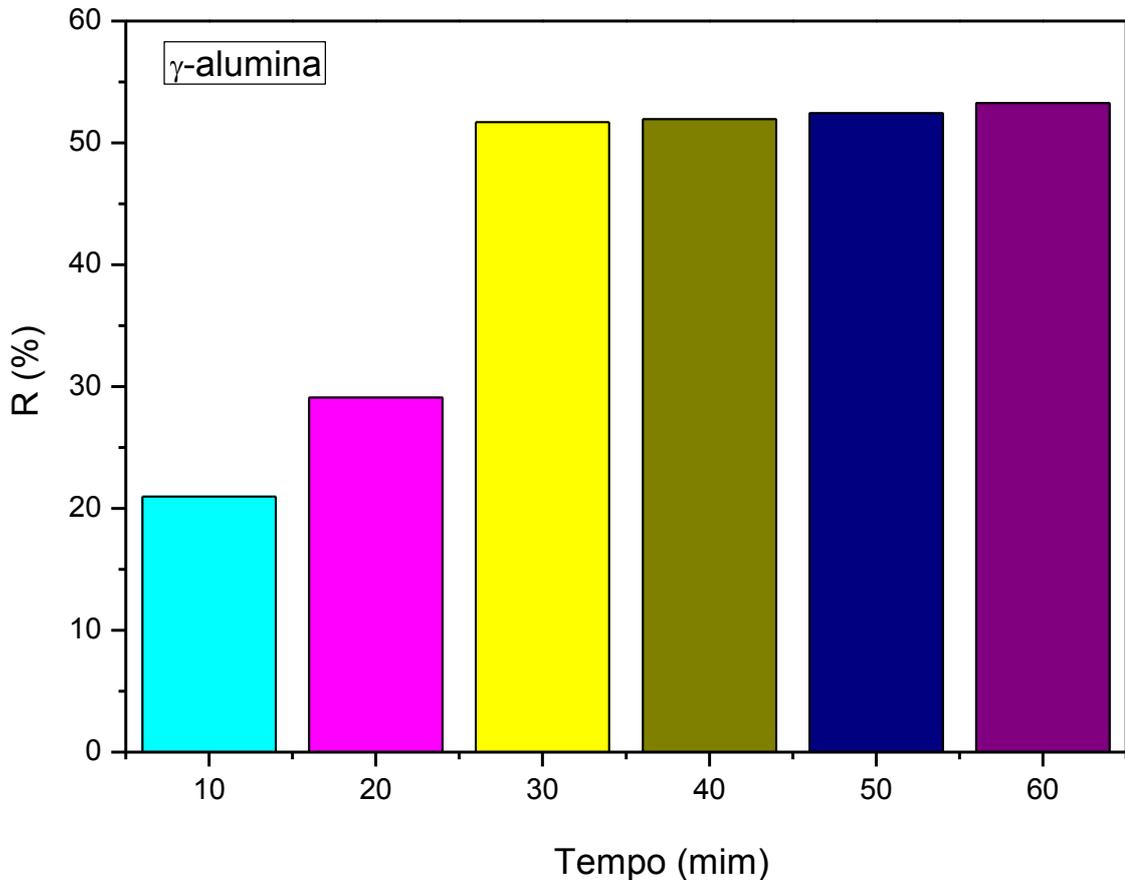
passar pela membrana causando o bloqueio poros, conseqüentemente diminuindo o fluxo permeado.

Na Tabela 9 e na Figura 46 estão apresentados os resultados dos coeficientes de rejeição para o óleo ao longo do tempo do experimento. Os resultados para construção deste gráfico foram obtidos através da Equação 9.

Tabela 9. Coeficiente de Rejeição da membrana cerâmica γ -alumina.

Tempo (min)	10	20	30	40	50	60
Coeficiente de Rejeição γ -alumina (%)	20,98	29,09	51,69	51,93	52,42	53,27

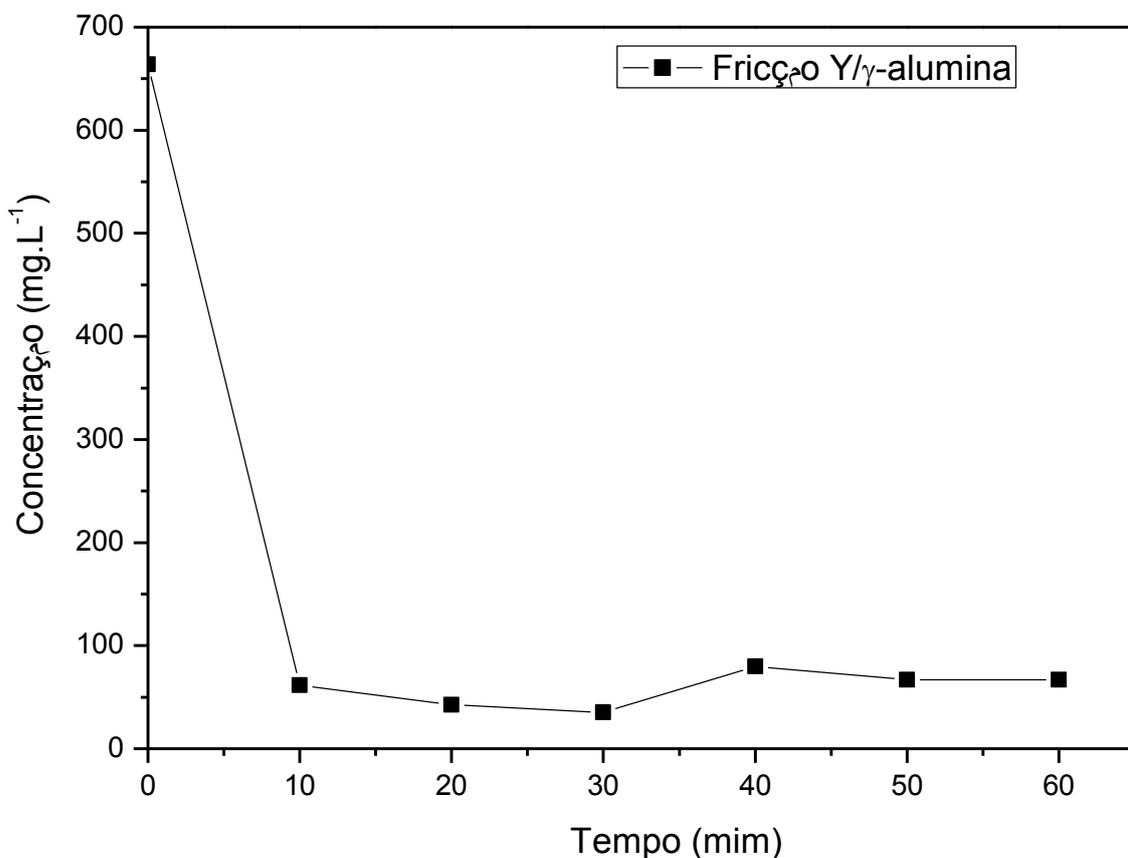
Figura 46. Coeficiente de rejeição ao óleo em função do tempo para a membrana cerâmica γ -alumina.



De acordo com a Figura 46 podemos observar que com 30 minutos de filtração a membrana cerâmica γ -alumina apresentou um alto percentual para o coeficiente de rejeição ao óleo que foi de 51,69%, este percentual permaneceu praticamente constante até o final do processo de filtração, evidenciando uma menor concentração de óleo no permeado comparado ao início do processo de filtração. Este fato pode ser atribuído ao bloqueio dos poros da membrana cerâmica γ -alumina no início da filtração causado através da formação da torta de filtro durante o processo de filtração. Resultados semelhantes foram observados por (SANTOS 2014).

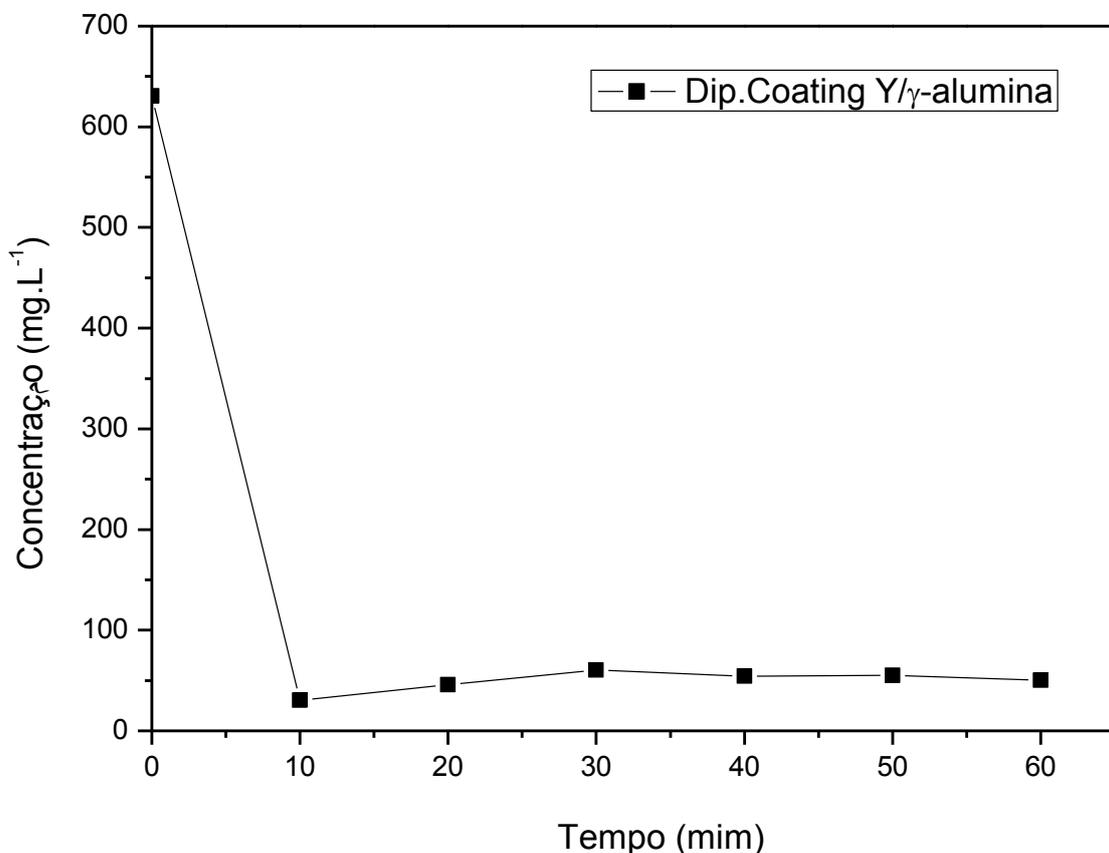
A concentração do permeado em função do tempo de filtração para o experimento utilizando as membranas zeolíticas Y/ γ -alumina é observado nas Figuras 47, 48 e 49.

Figura 47. Concentração do permeado em função do tempo filtração para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.



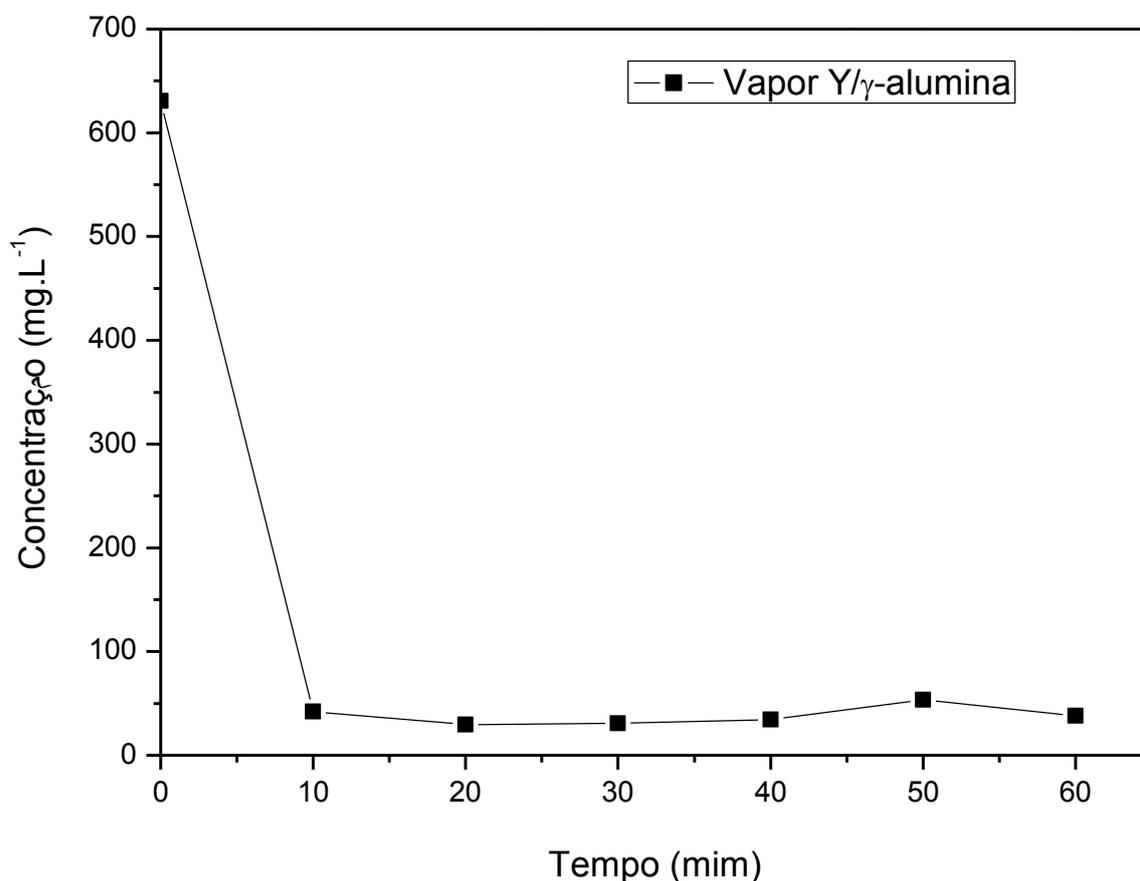
A membrana zeolítica Y/ γ -alumina obtida através do crescimento secundário – fricção foi utilizada para a filtração da emulsão óleo/água com concentração de (500 mg.L⁻¹ teórico). Através da Figura 47 podemos observar um decréscimo de 90,72% na concentração do permeado nos primeiros 10 minutos de filtração, 93,57% em 20 minutos e 94,66% em 30 minutos, levando em consideração a concentração inicial. Com 40 minutos de filtração observa-se um pequeno aumento na concentração de óleo no permeado, diminuindo sua capacidade de remoção para 87,95%, a mesma permaneceu praticamente constante até o final do processo de filtração. Este fato pode ser causado devido ao processo de filtração frontal, ou seja, perpendicular a superfície, favorecendo a passagem das gotículas menores de óleo presentes no interior dos poros da membrana aumentando a concentração de óleo no permeado.

Figura 48. Concentração do permeado em função do tempo de filtração para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.



A membrana zeolítica Y/ γ -alumina obtida através do crescimento secundário – Dip-coating foi utilizada para a filtração da emulsão óleo/água com concentração de (500 mg.L⁻¹ teórico). Através da Figura 48 podemos observar um decréscimo de 95,20% na concentração do permeado nos primeiros 10 minutos de filtração, levando em consideração a concentração inicial. Após esse período praticamente não se observa alteração da concentração, isto é apresentou-se estável durante o intervalo de tempo de 50 minutos de filtração.

Figura 49. Concentração do permeado em função do tempo de filtração para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.



A membrana zeolítica Y/ γ -alumina obtida através do transporte a vapor foi utilizada para a filtração da emulsão óleo/água com concentração de (500 mg.L⁻¹ teórico). De acordo com a Figura 49 podemos observar um decréscimo de 93,31%

na concentração do permeado nos primeiros 10 minutos de filtração, 95,32% em 20 minutos, a mesma permaneceu constante até o final da remoção.

A eficiência de separação para a emulsão óleo/água das membranas zeolíticas γ -alumina, obtidas pelos métodos de crescimento secundário e transporte a vapor, apresentaram comportamento satisfatório com valores de remoção superior a 90%. A eficiência da separação foi calculada através da razão entre a concentração do permeado e concentração inicial da emulsão.

Os resultados de remoção de óleo no permeado das membranas zeolíticas γ -alumina obtidas neste trabalho, foram superiores ao apresentado para a membrana cerâmica γ -alumina, comprovando a eficiência das membranas zeolíticas no processo de separação óleo/água.

Nas Figuras 50, 51 e 52 estão apresentados os fluxos para as respectivas membranas

Figura 50. Fluxo do permeado para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.

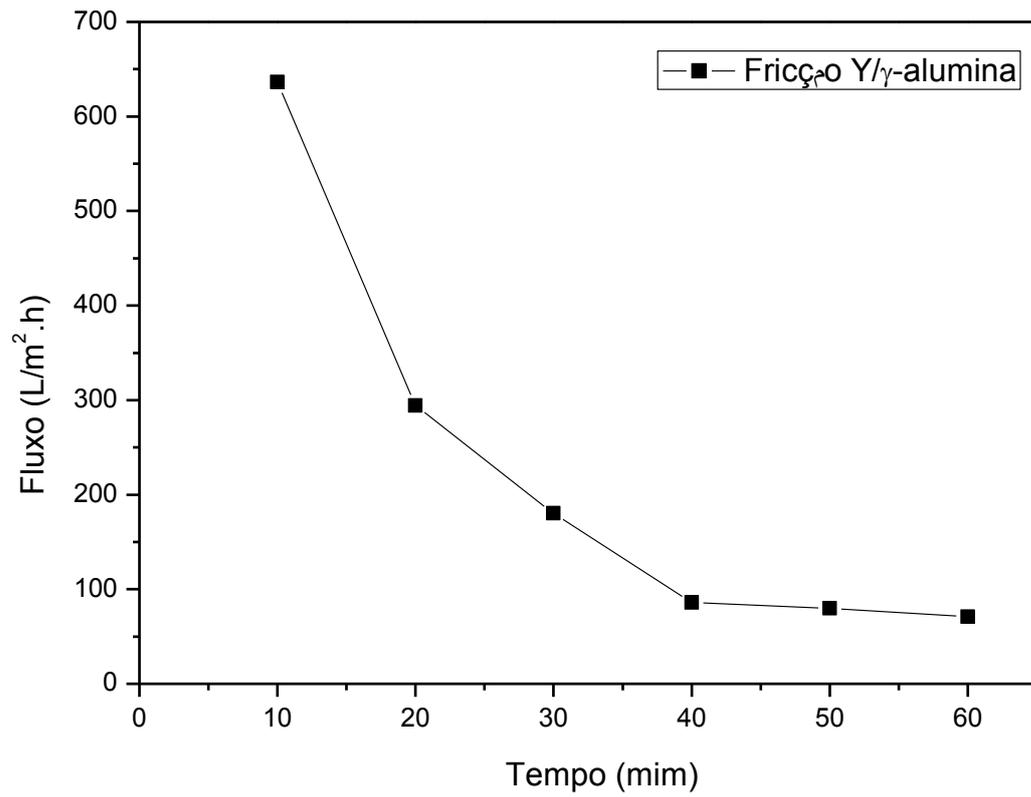


Figura 51. Fluxo do permeado para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.

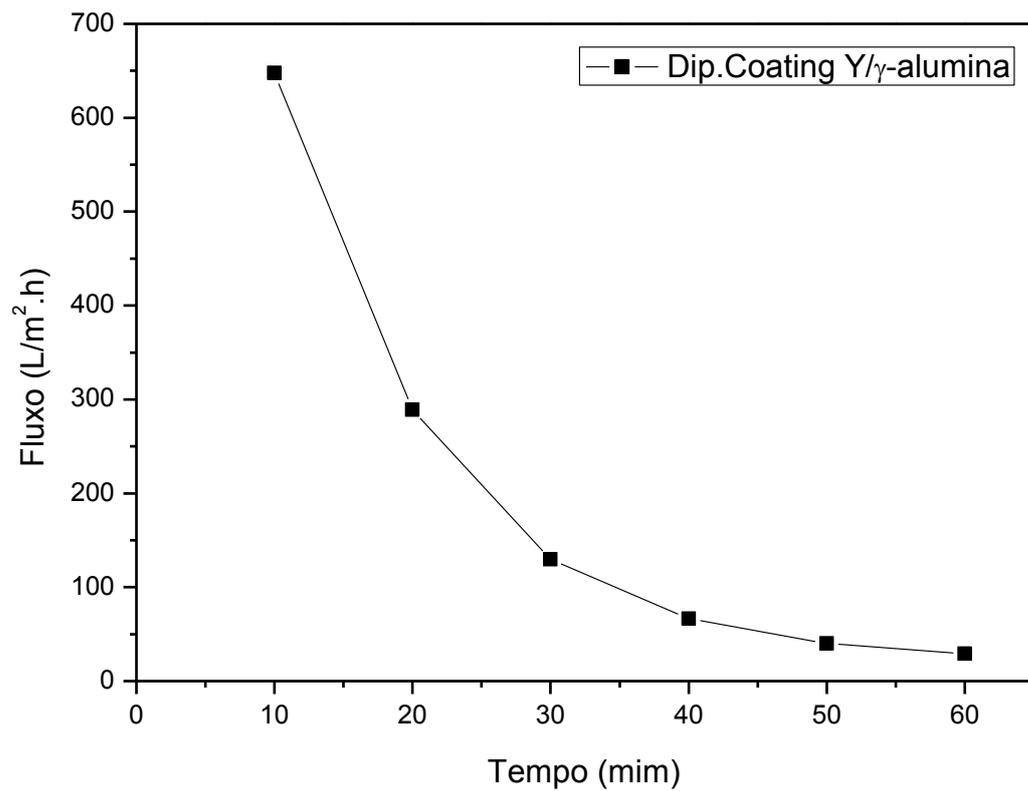
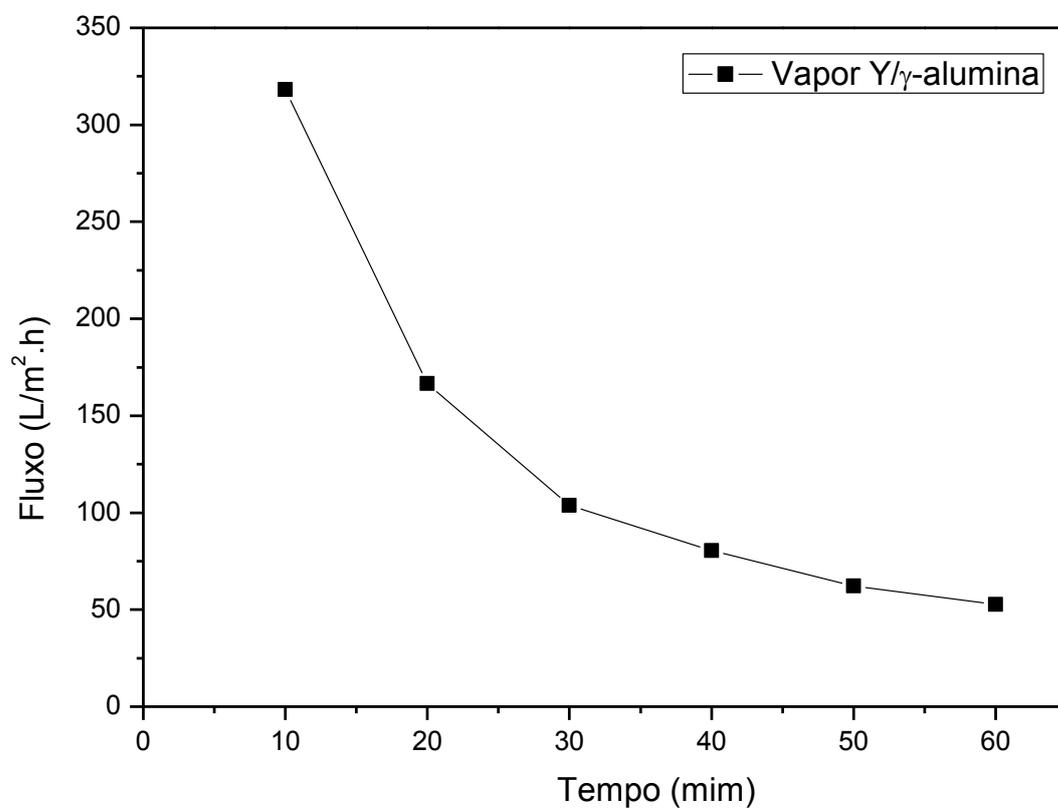


Figura 52. Fluxo do permeado para a membrana zeolítica Y/ γ -alumina.



Através das Figuras 50, 51 e 52 observa-se uma redução de 46,26%, 44,59% e 52,37%, respectivamente, no fluxo permeado através das membranas zeolíticas Y/γ-alumina, nos primeiros 20 minutos de filtração. As membranas zeolíticas obtidas apresentaram o mesmo comportamento do suporte cerâmico, onde o fluxo permeado continuou reduzindo em menor proporção até o final do processo de filtração. Comportamento semelhante foi observado por (CUI *et al.*, 2008; CHAKRABARTY *et al.*, 2008).

Na Tabela 10 e nas Figuras 53,54 e 55 estão apresentados os resultados dos coeficientes de rejeição para o óleo ao longo do tempo do experimento. Os resultados para construção deste gráfico foram obtidos através da Equação 9 apresentada anteriormente.

Tabela 10. Coeficiente de Rejeição das membranas zeolíticas Y/γ-alumina.

Tempo (min)	Coeficiente de Rejeição (%)		
	(Fricção) Y/γ-alumina	(Dip- Coating) Y/γ-alumina	(Vapor) Y/γ-alumina
10	90,72	95,20	93,31
20	93,57	92,75	95,32
30	94,66	90,43	95,08
40	87,95	91,36	94,55
50	89,94	91,26	91,52
60	89,91	92,05	93,93

Figura 53. Coeficiente de rejeição ao óleo das membranas zeolíticas Y/ γ -alumina.

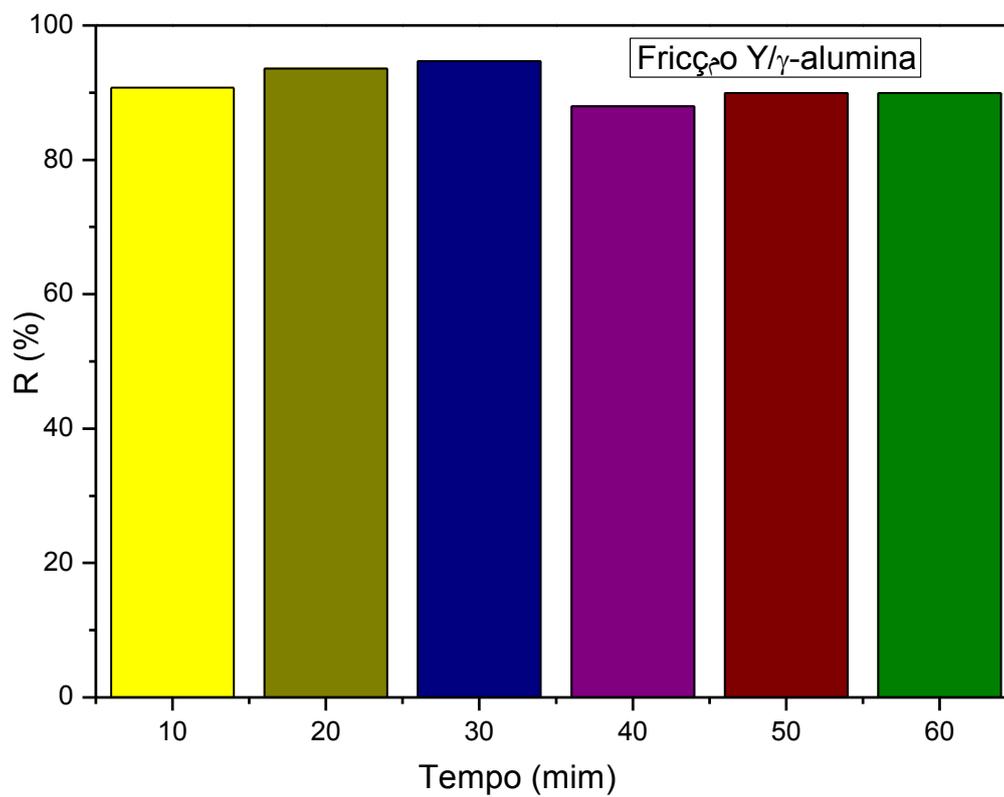


Figura 54. Coeficiente de rejeição ao óleo das membranas zeolíticas Y/ γ -alumina.

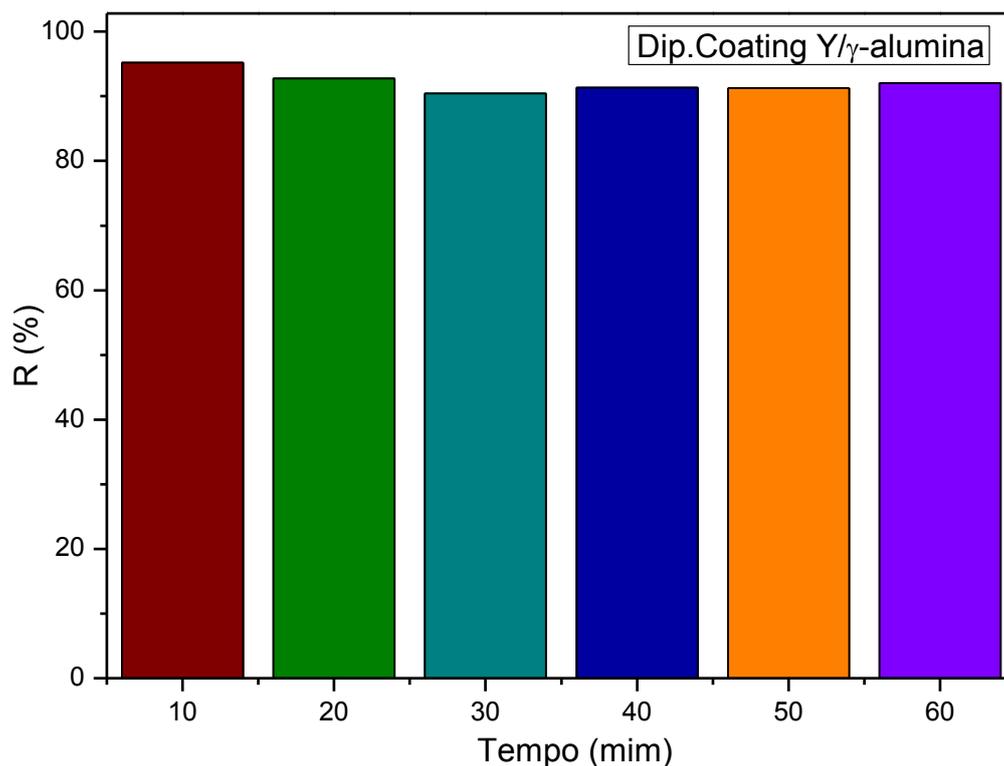
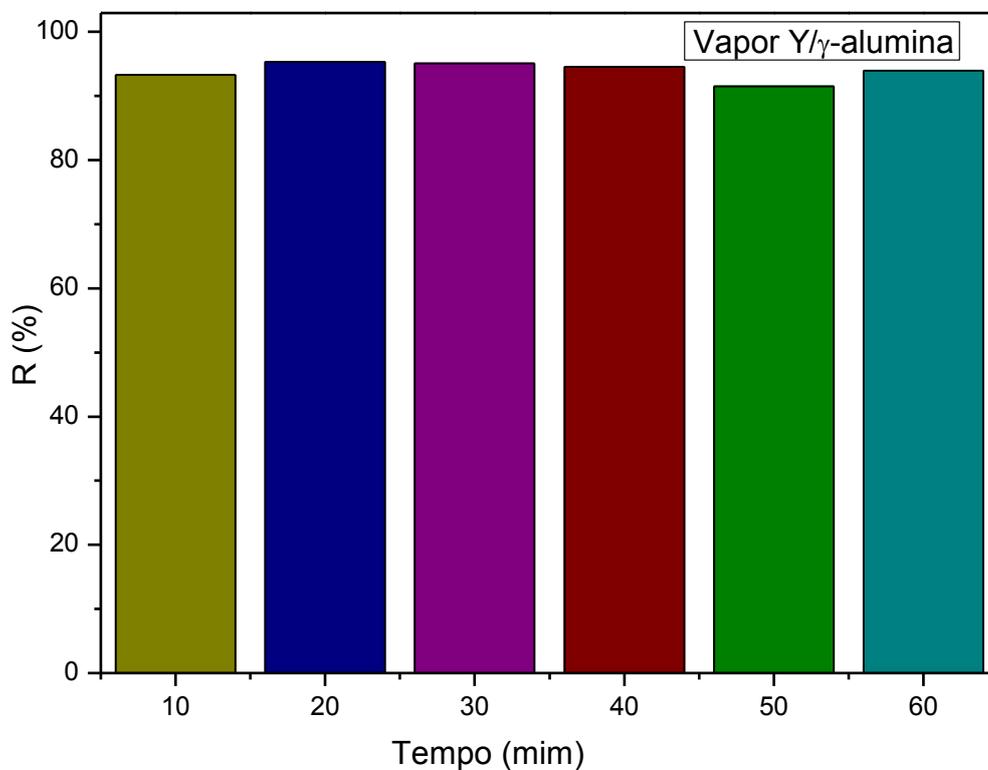


Figura 55. Coeficiente de rejeição ao óleo das membranas zeolíticas Y/γ-alumina.



De acordo com os dados apresentados na Tabela 10 e nas Figuras 53, 54 e 55, podemos observar a influencia da camada zeolítica sobre a superfície da membrana cerâmica γ -alumina. Os resultados de coeficientes de rejeição ao óleo

para as membranas zeolíticas foram superiores aos resultados obtidos para a membrana cerâmica γ -alumina.

Em todos os casos de obtenção das membranas zeolíticas Y/ γ -alumina, a camada da zeólita Y sobre a superfície da membrana cerâmica γ -alumina, aumentou a eficiência no processo de separação emulsão óleo/água.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção física de nitrogênio foi possível verificar que a síntese da zeólita Y foi obtida com sucesso.

Os resultados obtidos por caracterização tem permitido atingir as seguintes conclusões a respeito dos materiais de partida (sulfato de alumínio e acetato de alumínio) para obtenção da γ -alumina: (i) as curvas de TG mostraram perdas de massa similares que foram atribuídas a eliminação da água adsorvida e a decomposição dos materiais; (ii) As análises de MEV mostraram que a morfologia dos materiais é composta por aglomerados de partículas, também sendo possível observar uma estrutura homogênea e com presença de poros.

Os resultados obtidos por DRX dos suportes cerâmicos (DTSA e DTAA) evidenciaram materiais cristalinos e isentos de impurezas, apresentando somente picos característicos da fase gama.

O estudo térmico realizado no suporte cerâmico (DTSA) evidenciou que a temperatura ótima deve limitar-se em valores entre 700-750 °C/1h.

A partir dos resultados obtidos por DRX e MEV das membranas zeolíticas (métodos de crescimento secundário e transporte a vapor) foi comprovado que as condições de preparação foram adequadas, uma vez que foram observadas duas fases distintas das membranas zeolíticas com ausência de impurezas.

Os resultados obtidos a partir dos testes de separação da emulsão óleo/água evidenciaram que a inserção da zeólita Y no suporte cerâmico γ -alumina melhorou o desempenho do processo.

As três membranas zeolíticas obtidas (métodos de crescimento secundário e transporte a vapor) apresentaram um alto desempenho para separação óleo/água ($\geq 90\%$). Sendo assim as membranas são bastante promissoras no processo de separação emulsão óleo/água.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este trabalho, sugerem-se os seguintes temas:

- Variação da concentração da emulsão óleo/água (100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L)
- Tempo de agitação para formação da emulsão (5 mim, 10 mim e 15 mim)
- Velocidade de agitação para formação da emulsão (10.000 rpm, 15.000 rpm)
- Vazão da emulsão óleo/água (1mL/mim, 3mL/mim e 7mL/mim)

7. REFERÊNCIAS

ABBASI, M.; SALAHI, A.; MIRFENDERESKI, M.; MOHAMMADI, T.; PAK, A.

Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes. *Desalination*, v. 252, p.113–119, 2010.

ABEDINI, S.; PARVIN, N.; ASHTARI., P. Preparation, characterization and microstructural optimization of a thin γ -alumina membrane on a porous stainless steel substrate. **Materials Science and Engineering A**. v.533, p.1– 8, 2012.

AGARWAL, V.; HUBER, G. W.; CONNER JR., W. C.; AUERBACH, S. M. DFT study of nitrated zeolites: Mechanism of nitrogen substitution in HY and silicalite. **Journal of Catalysis**, v.269, p. 53–63, 2010.

AGUADO, S.; GASCON, J.; FARRUSSENG, D.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Simple modification of macroporous alumina supports for the fabrication of dense NaA zeolite coatings: Interplay of electrostatic and chemical interactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.146, p.69–75, 2011.

AGUIAR, M. R. M. P. de., NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quim. Nova**, V. 25, p.1145-1154, 2002.

AHMAD, A. L.; SANI, N. A. A.; ZEIN, S. H. S. Synthesis of a TiO_2 ceramic membrane containing $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ by the sol–gel method with a wet impregnation process for O_2 and N_2 permeation. **Ceramics International**, v.37, p.2981–2989, 2011.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.36, p.327–363, 2010.

AL-AMOUDI, A. S. Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review. **Desalination**, v.259, p.1–10, 2010.

ALGIERI, C.; BERNARDO, P.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. A novel seeding procedure for preparing tubular NaY zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.119, p.129–136, 2009.

AMBASHTA, R. D.; SILLANPÄÄ, M. E. T. Membrane purification in radioactive waste management: a short review. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.105, p.76-84, 2012.

AN, B.; JI, G.; WANG, W.; GAN, S.; XU, J.; GAO, G.; LI, G. Azeotropic distillation-assisted preparation of nanoscale gamma-alumina powder from waste oil shale ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 67–72, 2010.

ARAÚJO, A. P. Avaliação da influência dos parâmetros de síntese na preparação de membranas zeolíticas Y/ α -alumina. Tese (Doutorado em Engenharia Química),

Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2014.

ARMOA, M. H.; JAFELICCI JR., M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia**: FATEC-JB, Jaboticabal, v.2, n.1, p.80-97, 2011.

AUERBACH, S.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of zeolite. **Science and Technology**. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 2003.

BAI, J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃. **Ceramics International**, v.36, p.673–678, 2010.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and applications**, 2^a Ed. John Wiley & Sons, Ltd. v.90-96, p.4-7, 2004.

BALKUS JR, K. J., GBERY, G.; DENG, Z. Preparation of partially oriented zeolite MCM-22 membranes via pulsed laser deposition. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.52, p.141–150, 2002.

BARBOASA, A. S. Síntese e caracterização dos sólidos: zeólita MCM-22 e membrana zeolítica (MCM-22/ α -alumina). Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

BARBOSA, A. DOS S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. R. AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS (α -ALUMINA E γ -ALUMINA) EM SISTEMA CONTÍNUO DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA. 10^o Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá, 2014

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização das Membranas Cerâmicas (α -alumina e γ -alumina) e Avaliação na Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos. 18^o Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat), 2015.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. REMOÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA USANDO ADSORVENTES: ZEÓLITA MCM-22 E MEMBRANA ZEOLÍTICA MCM-22 DE ÁGUAS RESIDUAIS. 10^o Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, 2014

BARZEGAR-BAFROOEI, H.; EBADZADEH, T. Synthesis of nanocomposite powders of α -alumina-carbon nanotube by sol–gel method. **Advanced Powder Technology**, v.22, p.366–369, 2011.

BENITO, J. M.; CONESA, A.; RODRÍGUEZ, M. A. Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. **Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v.43, p.829-842, 2004.

BENITO, J. M.; CONESA, A.; RUBIO, F.; RODRÍGUEZ, M. A. Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions. **Journal of the European Ceramic Society**. v.25, p.1895–1903, 2005.

BHAVE, R. R. Inorganic Membranes-Synthesis, Characteristics and Applications. **Van Nostrand Reinhold**. New York, 1991.

BOULLOSA-EIRAS, S.; ZHAO, T.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Effect of the preparation methods and alumina nanoparticles on the catalytic performance of Rh/ZrxCe_{1-x}O₂-Al₂O₃ in methane partial oxidation. **Catalysis Today**, v.171, p. 104– 115, 2011.

CALGAROTO, C.; SCHERER, R. P.; CALGAROTO, S.; OLIVEIRA, J. V.; OLIVEIRA, D. DE.; PERGHER, S. B. C. Immobilization of porcine pancreatic lipase in zeolite MCM 22 with different Si/Al ratios. **Applied Catalysis A: General**, v.394, p.101–104, 2011.

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

CARREON, M. A.; LI, S.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Alumina-supported SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, **J. Am. Chem. Soc.** V.130, p.5412, 2008.

CARSTENSEN, F.; APEL, A.; WESSLING, M. In situ product recovery: Submerged membranes vs. external loop membranes. **Journal of Membrane Science**, v.394– 395, p.1– 36, 2012.

CARTAXO, J. DE M. Síntese de alumina utilizando ativação química e energia térmica. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Campina Grande, 2011.

CARTAXO, J. M.; GALDINO, M. N.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. Síntese de α -alumina utilizando acetato de alumínio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.3, p.194-197, 2011.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Ultrafiltration of stable oil-

in-water emulsion by polysulfone membrane. **Journal of Membrane Science**. v.325, p.427–437, 2008.

CHANG, Q.; ZHOU, J-E.; WANG, Y.; LIANG, J.; ZHANG, X.; CERNEAUX, S.; WANG, X.; ZHU, Z.; DONG, Y. Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. **Journal of Membrane Science**. v.456, p.128–133, 2014.

CHAUHAN, N. L.; DAS, J.; JASRA, R. V.; PARIKH, P. A.; MURTHY, Z. V. P. Synthesis of small-sized ZSM-5 zeolites employing mixed structure directing agents. **Materials Letters**, v.74, p.115–117, 2012.

CHEN, H. Z.; XIAO, Y. C.; CHUNG, T-S. Multi-layer composite hollow fiber membranes derived from poly(ethylene glycol) (PEG) containing hybrid materials for CO₂/N₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v.381, p.211–220, 2011a.

CHEN, J-M.; WANG, H-P.; FENG, S-Q.; MA, H-P.; DENG, D-G.; XU, S-Q. Effects of CaSiO₃ addition on sintering behavior and microwave dielectric properties of Al₂O₃ ceramics. **Ceramics International**, v.37, p.989–993, 2011.

CHEN, W.; PENG, J.; SU, Y.; ZHENG, L.; WANG, L.; JIANG, Z. Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**. v.66, p.591–597, 2009a.

CHEN, W.; SU, Y.; ZHENG, L.; WANG, L.; JIANG, Z. The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft-polyacrylonitrile membranes. **Journal of Membrane Science**. v.337, p.98–105, 2009.

CHEN, Z.; LI, Y.; YIN, D.; SONG, Y.; REN, X.; LU, J.; YANG, J.; WANG, J. Microstructural optimization of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acetic acid. **Journal of Membrane Science**, v.411–412, p.182–192, 2012.

CHENG, Y.; LU, M.; LI, J.; SU, X.; PAN, S.; JIAO, C.; FENG, M. Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.369, p.388–394, 2012.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução n. 393, de 8 de agosto de 2007.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**. v.325, p.420–426, 2008.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors,

intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.82, p.1–78, 2005.

CURBELO, F. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 102p. 2002.

DAHLHOFF, G.; BARSNICK, U.; F HÖLDERICH, W. The use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam. *Applied Catalysis A: General, Volume 210, Issues 1–2, 9 March 2001, Pages 83-95*

DAS, N. Effect of cellulose buffer layer on synthesis and gas permeation properties of NaA zeolite membrane. **Ceramics International**, v.36, p.1193–1199, 2010.

DELITALA, C.; ALBA, M. D.; BECERRO, A. I.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; MUSU, E.; FERINO, I. Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterisation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.118, p.1–10, 2009.

DENG, Z.; NICOLAS, C.-H.; DARAMOLA, M. O.; SUBLET, J.; SCHIESTEL, TH.; BURGER, A. J.; GUO, Y.; GIROIR-FENDLER, A.; PERA-TITUS, M. Nanocomposite MFI-alumina hollow fibre membranes prepared via pore-plugging synthesis: Influence of the porous structure of hollow fibres on the gas/vapour separation performance. **Journal of Membrane Science**, v.364, p.1–8, 2010.

DENG, Z.; NICOLAS, C.-H.; DARAMOLA, M. O.; SUBLET, J.; SCHIESTEL, TH.; BURGER, A. J.; GUO, Y.; GIROIR-FENDLER, A.; PERA-TITUS, M. Nanocomposite MFI-alumina hollow fibre membranes prepared via pore-plugging synthesis: Influence of the porous structure of hollow fibres on the gas/vapour separation performance. **Journal of Membrane Science**, v.364, p.1–8, 2010.

DIAZ, I.; MAYORAL, A. TEM studies of zeolites and ordered mesoporous materials. **Micron**, v.42, p.512–527, 2011.

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

DOYLE, A. M.; RUPPRECHTER, G.; PFANDER, N.; SCHLOGL, R.; KIRSCHHOCK, C. E. A.; MARTENS, J. A.; FREUND, H.-J. Ultra-thin zeolite films prepared by spin-

coating Silicalite-1 precursor solutions. **Chemical Physics Letters**, v.382, p.404–409, 2003.

DRIOLI, E.; STANKIEWICZ, A. I.; MACEDONIO, F. Membrane engineering in process intensification—An overview. **Journal of Membrane Science**, v.380, p.1–8, 2011.

DROBEK, M.; MOTUZAS, J.; VAN LOON, M.; DIRRIX, R. W. J.; TERPSTRA, R. A.; JULBE, A. Coupling microwave-assisted and classical heating methods for scaling-up MFI zeolite membrane synthesis. **Journal of Membrane Science**, v.401–402, p.144–151, 2012.

ELSAYED-ALI, O. H.; ABDEL-FATTAH, T.; ELSAYED-ALI, H. E. Copper cation removal in an electrokinetic cell containing zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, p.1550–1557, 2011.

FANG, J.; QIN, G.; WEI, W.; ZHAO, X. Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash. **Separation and Purification Technology**, v.80, p.585–591, 2011.

FIELD, R. W.; WU, J. J. Modelling of permeability loss in membrane filtration: Re-examination of fundamental fouling equations and their link to critical flux. **Desalination**, v.283, p.68–74, 2011.

FIGUEIREDO, H.; SILVA, B.; QUINTELAS, C.; NEVES, I. C.; TAVARES, T. Effect of the supporting zeolite structure on Cr biosorption: Performance of a single-step reactor and of a sequential batch reactor—A comparison study. **Chemical Engineering Journal**, v.163, p.22–27, 2010.

FIROUZGHALB, H.; FALAMAKI, C. Fabrication of asymmetric alumina membranes I. Effect of SrO addition on thermal stabilization of transition aluminas. **Materials Science and Engineering B**, v.166, p.163–169, 2010.

FYFE, C. A.; DARTON, R. J.; MOWATT, H.; LIN, Z. S. Efficient, low-cost, minimal reagent syntheses of high silica zeolites using extremely dense gels below 100 °C. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.144, p. 57–66, 2011.

GALLEGO-LIZON, T.; EDWARDS, E.; LOBIUNDO, G.; SANTOS, L.F.D. Dehydration of water/*t*-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric, microporous silica and zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v.197, p.309–319, 2002.

GAO, X.; BONILLA, M. R.; JOAO COSTA, C. D. DA.; BHATIA, SURESH K. The

transport of gases in macroporous α -alumina supports. **Journal of Membrane Science**, v.409–410, p.24–33, 2012.

GE, Q.; SHAO, J.; WANG, Z.; YAN, Y. Effects of the synthesis hydrogel on the formation of zeolite LTA membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.151, p.303–310, 2012.

GHAMSARI, M. S.; MAHZAR, Z. A. S.; RADIMAN, S.; HAMID, A. M. A.; KHALILABAD, SH. R. Facile route for preparation of highly crystalline γ -Al₂O₃ nanopowder. **Materials Letters**. v.72, p.32–35, 2012.

GHASRI-KHOUSANI, M.; MERATIAN, M.; PANJEPOUR, M. Effect of mechanical activation on structure and thermal decomposition of aluminum sulfate. **Journal of Alloys and Compounds**. V.472, p.535–539, 2009.

GIANNETTO, G. P. Zeolitas – características, propiedades y aplicaciones industriales, Caracas, **Editorial Innovación Tecnológica**, p.170, 1990.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F.; SANIP, S. M.; NG, B. C.; AZIZ, M. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation. **Separation and Purification Technology**, v.81, p.243–264, 2011.

GOPALAKRISHNAN G **JUTTU**, RAUL F LOBO. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials, Volume 40, Issues 1–3, November 2000, Pages 9-23*

GORGOJO, P.; IGLESIA, O DE LA.; CORONAS, J. Preparation and Characterization of Zeolite Membranes. **Membrane Science and Technology**, v.13, 2008.

GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R.; CLESCERI, L. S. Standard Methods for examination of water and wastewater. APHA – American Public Health Association, 16^o Edição, p. 498-499, 1985.

GRYTA, M.; KARAKULSKI, K.; MORAWSKI, A. W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. **Water Research**. v.35, p.3665–3669, 2001.

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

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

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação com Membranas. **Editora E-papers. 1ª Ed. Rio de Janeiro, 2006.**

HAN, D.; LI, X.; ZHANG, L.; WANG, Y.; YAN, Z.; LIU, S. Hierarchically ordered meso/macroporous γ -alumina for enhanced hydrodesulfurization performance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v,158, p.1–6, 2012.

HAN, L-F.; XU, Z-L.; CAO, Y.; WEI, Y-M.; XU, H-T. Preparation, characterization and permeation property of Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-kaolin}$ hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v.372, p.154–164, 2011.

HASEGAWA, Y.; HOTTA, H.; SATO, K.; NAGASE, T.; MIZUKAMI, F. Preparation of novel chabazite (CHA)-type zeolite layer on porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tube using template-free solution. **Journal of Membrane Science**, v.347, p.193–196, 2010.

HASEGAWA, Y.; IKEDA, T.; NAGASE, T.; KIYOZUMI, Y.; HANAOKA, T.; MIZUKAMI, F. Preparation and characterization of silicalite-1 membranes prepared by secondary growth of seeds with different crystal sizes. **J. Membr. Sci.** V.280, p.397, 2006.

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

HEDLUND, J.; GRAHN, M.; KORELSKIY, D.; RAYSON, M.; OBERG, S.; BRIDDON, P. R. Mass transport in porous media from first principles: An experimental and theoretical study. **Journal of Membrane Science**, v.415–416, p.271–277, 2012.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D., Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. **Marine pollution Bulletin**, v. 38, p. 1141-1151, 1999.

HOF, B.; OGIER, J.; VRIES, D.; BEERENDONK, ERWIN F.; CORNELISSEN, EMILE R. Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water. **Separation and Purification Technology**, v.79, p.365–374, 2011.

HOWARTER, J. A.; YOUNGBLOOD, J. P. Amphiphile grafted membranes for the separation of oil-in-water dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.329, p.127–132, 2009.

HUANG, A.; LIN, Y. S.; YANG, W. Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding. **Journal of**

Membrane Science, v.245, p.41–51, 2004.

HUANG, A.; WANG, N.; CARO, J. Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized alumina supports.

Journal of Membrane Science, v.389, p.272–279, 2012.

IBRAHIM, S. Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste Barley Straw. **Biochemical Engineering Journal**. v.49, p.78-83, 2010.

ISMAIL, A. F.; GOH, P. S.; SANIP, S. M.; AZIZ, M. Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane. **Separation and Purification Technology**, v.70, p.12–26, 2009.

ITOH, N.; ISHIDA, J.; KIKUCHI, Y.; SATO, T.; HASEGAWA, Y. Continuous dehydration of IPA–water mixture by vapor permeation using Y type zeolite membrane in a recycling system. *Separation and Purification Technology*. v. 16, p. 346–352, 2015.

IZA International Zeolite Association, Commission on natural zeolites, Disponível em: <http://www.iza-online.org/>. Acesso em: 26/11/2014.

JIAO, W. Q.; YUE, M. B.; WANG, Y. M.; HE, M-Y. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.147, p.167–177, 2012.

JING, B.; WANG, H.; LIN, K-Y.; MCGINN, P. J.; NA, C.; ZHU, Y. A facile method to functionalize engineering solid membrane supports for rapid and efficient oilwater separation. **Polymer**. v.54, p.5771-5778, 2013.

JONES, S. A.; CHEW, Y. M. J.; BIRD, M. R.; WILSON, D. I. The application of fluid dynamic gauging in the investigation of synthetic membrane fouling phenomena. **Food and Bioproducts Processing**, v.88, p.409–418, 2010.

KAMIMURA, Y.; ITABASHI, K.; OKUBO, T. Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and “Green MTW” from sodium aluminosilicate gel systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.147, p.149–156, 2012.

KANEZASHI, M.; O'BRIEN, J.; LIN, Y. S. Template-free synthesis of MFI-type zeolite membranes: Permeation characteristics and thermal stability improvement of membrane structure. **Journal of Membrane Science**, v.286, p.213–222, 2006.

KARA, F.; SAHIN, G. Hydrated aluminium sulfate precipitation by enzyme-catalysed urea decomposition. **Journal of the European Ceramic Society**. V.20, p.689-694

2000.

KARIMNEZHAD, H.; SALEHI, E.; RAJABI, L.; AZIMI, S.; DERAKHSHAN, A. A.; ANSARI, M. Dynamic removal of n-hexane from water using nanocomposite membranes: Serial coating of para-aminobenzoate alumoxane, boehmite-epoxide and chitosan on Kevlar fabrics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.021>, 2014.

KARIMNEZHAD, H.; RAJABI, L.; SALEHI, E.; DERAKHSHAN, A. A.; AZIMI, S. Novel nanocomposite Kevlar fabric membranes: Fabrication characterization, and performance in oil/water separation. **Applied Surface Science**. v.293, p.275–286, 2014.

KAZEMIMOGHADAM, M.; MOHAMMADI, T. Preparation of nano pore hydroxysodalite zeolite membranes using of kaolin clay and chemical sources. **Desalination**, v.278, p.438–442, 2011.

KENNETH J. BALKUS JR., GODEFROY GBERY, ZHONGSHENG DENG. Preparation of partially oriented zeolite MCM-22 membranes via pulsed laser deposition. *Microporous and Mesoporous Materials, Volume 52, Issue 3, May 2002, Pages 141-150*.

KIM, S-G.; HAGURA, N.; ISKANDAR, F.; YABUKI, A.; OKUYAMA, K. Multilayer film deposition of Ag and SiO₂ nanoparticles using a spin coating process. **Thin Solid Films**, v.516, p.8721–8725, 2008.

KITA, H.; HORII, K.; OHTOSHI, Y.; TANAKA, K.; OKAMOTO, K. I. Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures, **J. Mater. Sci. Lett.** V.14, p.206, 1995.

KO, Y. G.; SHIN, D. H.; LEE, G. S.; CHOI, U. S. Fabrication of colloidal crystals on hydrophilic/hydrophobic surface by spin-coating. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.385, p.188–194, 2011.

KOCHERGINSKY, N. M.; TAN, C. L.; LU, W. F. Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane. **Journal of Membrane Science**. v.220, p.117–128, 2003.

KOLEV, I.; MAVRODINOVA, V.; ALEXIEVA, G.; STRASHILOV, V. Pore volume probing of boron-modified MCM-22 zeolite by quartz crystal microbalance assisted study of o- and p-xylene adsorption. **Sensors and Actuators B**, v.149, p.389–394, 2010.

KOLLÁR, M.; MIHÁLYI, R. M.; PÁL-BORBÉLY, G.; VALYON, J. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.99, p.37–46, 2007.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; FIELD, R. W.; ARNOT, T. C. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. **Journal of Membrane Science**. v.102, p.193–207, 1995.

KUSAKABE, K.; KURODA, T.; MURATA, A.; MOROOKA, S. Formation of a Y-type zeolite membrane on a porous γ -alumina tube for gas separation, **Ind. Eng. Chem. Res.** v.36, p.649, 1997.

LA CROIX, S. P. Prensagem uniaxial de cerâmica dental. Dissertação de mestrado, COPPE-UFRJ, 1998.

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

LAI, L.; SHAO, J.; GE, Q.; WANG, Z.; YAN, Y. The preparation of zeolite NaA membranes on the inner surface of hollow fiber supports. **Journal of Membrane Science**, v.409– 410, p.318–328, 2012.

LASSINANTTI, M., HEDLUND, J., STERT, J. Faujasite-Type films synthesized by seeding. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.38, p.25–34, 2006.

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

LEE, S-H.; JO, H. Y.; YUN, S-T.; LEE, Y. J. Evaluation of factors affecting performance of a zeolitic rock barrier to remove zinc from water. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, p.224–234, 2010.

LEITE, R. C. N.; SANTOS, E. R. F. DOS.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P. DA. Estudo do efeito da redução do direcionador estrutural HMI na síntese estática da zeólita MCM-22. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.8.1, p.20 –29, 2013.

LI, F.; LI, L.; LIAO, X.; WANG, Y. Precise pore size tuning and surface modifications of polymeric membranes using the atomic layer deposition technique. **Journal of**

Membrane Science, v.385– 386, p.1–9, 2011a.

LI, G.; YANG, J.; WANG, J.; XIAO, W.; ZHOU, L.; ZHANG, Y.; LU, J.; YIN, D. Thin carbon/SAPO-34 microporous composite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v.374, p.83–92, 2011.

LI, H.; WANG, J.; XU, J.; MENG, X.; XU, B.; YANG, J.; LI, S.; LU, J.; ZHANG, Y.; HE, X.; YIN, D. Synthesis of zeolite NaA membranes with high performance and high reproducibility on coarse macroporous supports. **Journal of Membrane Science**. v.444, p.513–522, 2013.

LI, H-J.; CAO, Y-M.; QIN, J-J.; JIE, X-M.; WANG, T-H.; LIU, J-H.; YUAN, Q. Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil–water separation. **Journal of Membrane Science**. v.279, p.328–335, 2006.

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

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

LI, S.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. **J.Membr. Sci.** V.241, p.121, 2004.

LI, Y.; XUE, B.; HE, X. Synthesis of ethylbenzene by alkylation of benzene with diethyl carbonate over parent MCM-22 and hydrothermally treated MCM-22. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 301, p. 106–113, 2009.

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

LINDMARK, J.; HEDLUND, J.; WIRAWAN, S. K.; CREASER, D.; LI, M.; ZHANG, D.; ZOU, X. Impregnation of zeolite membranes for enhanced selectivity. **Journal of Membrane Science**, v.365, p.188–197, 2010.

LING, W. S.; THIAN, T. C.; BHATIA, S. Synthesis, characterization and pervaporation properties of microwave synthesized zeolite A membrane. **Desalination**, v.277, p.383–389, 2011.

LITO, P. F.; SANTIAGO, A. S.; CARDOSO, S. P.; FIGUEIREDO, B. R.; SILVA, C. M. New expressions for single and binary permeation through zeolite membranes for

different isotherm models. **Journal of Membrane Science**, v.367, p.21–32, 2011.

LITO, P. F.; ZHOU, C. F.; SANTIAGO, A. S.; RODRIGUES, A. E.; ROCHA, J.; LIN, Z.; SILVA, C. M. Modelling gas permeation through new microporous titanasilicate AM-3 membranes. **Chemical Engineering Journal**, v.165, p.395–404, 2010.

LIU, F.; HASHIM, N. A.; LIU, Y.; MOGHAREH ABED, M. R.; LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v.375, p.1–27, 2011a.

LIU, M.; YANG, H. Facile synthesis and characterization of macro–mesoporous γ - Al_2O_3 . **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.371, p.126–130, 2010.

LIU, Y.; YANG, Z.; YU, C.; GU, X.; XU, N. Effect of seeding methods on growth of NaA zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.143, p.348–356, 2011.

LOBO, A.; CAMBIELLA, Á.; BENITO, J. M. PAZOS, C.; COCA, J. Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity. **Journal of Membrane Science**. v.278, p.328–334, 2006.

LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; SILVA, L.R.D. DA. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.367, p.34–39, 2012.

LU, G. Q.; COSTA, J.C. D. DA.; DUKE, M.; GIESSLER, S.; SOCOLOW, R.; WILLIAMS, R. H.; KREUTZ, T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.314, p.589–603, 2007.

LUIS, P.; GERVEN, T. V.; BRUGGEN, B. V. der. Recent developments in membrane-based technologies for CO_2 capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.38, p.419–448, 2012.

MA, M-G.; ZHU, Y-J.; XU, Z-L. A new route to synthesis of γ -alumina nanorods. **Materials Letters**. v.61, p.1812–1815, 2007.

MAGUIRE-BOYLE, S. J.; BARRON, A. R. A new functionalization strategy for oil/water separation membranes. **Journal of Membrane Science**. v.382, p.107–115, 2011.

MAIA, D. F. Desenvolvimento de membranas cerâmicas para Separação de

óleo/água. Tese de Doutorado Apresentada ao Programa de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande. 2006.

MAKITA, K.; HIROTA, Y.; EGASHIRA, Y.; YOSHIDA, K.; SASAKI, Y.; NISHIYAMA, N. Synthesis of MCM-22 zeolite membranes and vapor permeation of water/acetic acid mixtures. **Journal of Membrane Science**, v.372, p.269–276, 2011.

MARCOS, K. N. P. Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 305f. 2008.

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

MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v.318, p.458–466, 2008.

MEIER, L. Desenvolvimento de uma metodologia para acetilação de nucleosídeos e α -metileno- β -hidróxi ésteres (derivados de morita-baylis-hillman) empregando catálise heterogênea. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina - 2007.

MEIER, W. M. & OLSON, D. H., *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, Londres (1992).

MELO, C. R.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; ANGIOLETTO, E.; MELO, A. R.; BERNARDIN, A. M.; ROCHA, M. R. DA.; SILVA, L. DA. Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. **Materials Science and Engineering B**, v.177, p.345–349, 2012.

MEZNI, M.; HAMZAOU, A.; HAMD, N.; SRASRA, E. Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. **Applied Clay Science**, v.52, p.209–218, 2011.

MIHÁLYI, R. M.; LÁZÁR, K.; KPLLÁR, M.; LÓNYI, F.; PÁL-BORBÉLY, G.; SZEGEDI, Á. Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.110, p.51–63, 2008.

MISHRA, S.; RANJANA, R.; BALASUBRAMANIAN, K. Development of nano-alumina based ceramic components for high heat flux insulation applications under dynamic load. **Journal of Alloys and Compounds**, v.524, p.83–86, 2012.

MORIGAMI, Y.; KONDO, M.; ABE, J.; KITA, H.; OKAMOTO, K. I. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. **Sep. Purif. Technol.** V.25, p.251, 2001.

MOSELHY, H.; MADARÁSZ, J.; POKOL, G.; PUNGOR, E. Aluminum Sulphate hydrates: Kinetics of the thermal decomposition of aluminum sulphate using different calculation methods. **Journal of thermal Analysis.** v.41, p.25-35, 1994.

MUELLER, N. C.; BRUGGEN, B. V. der.; KEUTER, V.; LUIS, P.; MELIN, T.; PRONK, W.; REISEWITZ, R.; RICKERBY, D.; RIOS, G. M.; WENNEKES, W.; NOWACK, B. Nanofiltration and nanostructured membranes—Should they be considered nanotechnology or not?. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211– 212, p. 275– 280, 2012.

MURRAY, J.; SONG, K.; HUEBNER, W.; O'KEEFE, M. Electron beam induced crystallization of sputter deposited amorphous alumina thin films. **Materials Letters**, v.74, p.12–15, 2012.

NANDI, B. K.; MOPARTHI, A.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. **Chemical Engineering Research and Design.** V.88, p.881–892, 2010.

NISHIYAMA, N.; UEYAMA, K.; MATSUKATA, M. Synthesis of defect-free zeolite–alumina composite membranes by a vapor-phase transport methodology, **Micropor. Mater.** V.7, p.299, 1996.

LIN, X.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Preparation of mordenite membranes on γ -alumina tubular supports for pervaporation of water/isopropyl alcohol mixtures, **Chem. Commun.** p.957, 2000.

OBRENOVIC', Z.; MILANOVIC', M.; DJENADIC', R. R.; STIJEPOVIC', I.; GIANNAKOPOULOS, K. P.; PERUS'IC', M.; NIKOLIC, L. M. The effect of glucose on the formation of the nanocrystalline transition alumina phases. **Ceramics International**, v.37, p.3253–3263, 2011.

OLIVEIRA, L. G. Efeito do processamento nas propriedades mecânicas da alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcio ou ítria. Dissertação de mestrado, COPPE-UFRJ. 2002.

OLIVEIRA, R. C. G. Estudo de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro,

RJ, Brasil, 1995.

PAN, Y.; WANG, T.; SUN, H.; WANG, W. Preparation and application of titanium dioxide dynamic membranes in microfiltration of oil-in-water emulsions. **Separation and Purification Technology**, v.89, p.78–83, 2012.

PEISINO, A. L. Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO_2 e H_2S do gás natural. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ **Programa de Engenharia Química**, 2009.

PELAEZ, L.; VA´ZQUEZ, M. I.; BENAVENTE, J. Interfacial and fouling effects on diffusional permeability across a composite ceramic membrane. **Ceramics International**, v.36, p.797–801, 2010.

PENG, Y.; ZHAN, Z.; SHAN, L.; LI, X.; WANG, Z.; YAN, Y. Preparation of zeolite MFI membranes on defective macroporous alumina supports by a novel wetting–rubbing seeding method: Role of wetting agent. **Journal of Membrane Science**, v.444, p.60–69, 2013.

PERA-TITUS, M.; LLORENS, J.; CUNILL, F.; MALLADA, R.; SANTAMARIA, J. Preparation of zeolite NaA membranes on the inner side of tubular supports by means of a controlled seeding technique. **Catalysis Today**, v.104, p.281–287, 2005.

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

PINA, M. P.; MALLADA, R.; ARRUEBO, M.; URBIZTONDO, M.; NAVASCUÉS, N.; IGLESIA, O. DE LA.; SANTAMARIA, J. Zeolite films and membranes. Emerging applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.144, p.19–27, 2011.

POLATOGLU, I.; ÇAKICIOGLU-OZKAN, F. Aqueous interactions of zeolitic material in acidic and basic solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.132, p. 219–225, 2010.

POPOVIĆ, S.; TEKIĆ, MIODRAG N. Twisted tapes as turbulence promoters in the microfiltration of Milk. **Journal of Membrane Science**, v.384, p.97–106, 2011.

PORTILLA, M. T.; LLOPIS, F. J.; MARTINEZ, C.; VALENCIA, S.; CORMA, A. Structure-reactivity relationship for aromatics transalkylation and isomerization process with TNU-9, MCM-22 and ZSM-5 zeolites, and their industrial implications. **Applied Catalysis A: General**, v.393, p.257–268, 2011.

PRAKASH, A. M.; KEVAN, L. Formation of Monovalent Nickel in NiNa-MCM-22

Zeolite and Its Interaction with Various Inorganic and Organic Adsorbates: Electron Spin Resonance Studies. *Journal of Physical and Chemical*, v.100, p.19587-19594, 1996.

QI, H.; FAN, Y.; XING, W.; WINNUBST, L. Effect of TiO₂ doping on the characteristics of macroporous Al₂O₃/TiO₂ membrane supports. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, p.1317–1325, 2010.

RAHMAN, M. A.; GARCÍA-GARCÍA, F. R.; HATIM, M. D. I.; KINGSBURY, B. F. K.; LI, K. Development of a catalytic hollow fibre membrane micro-reactor for high purity H₂ production. **Journal of Membrane Science**, v.368, p.116–123, 2011.

RAHMAN, R. O. A.; IBRAHIM, H. A.; HANAFY, M.; MONEM, N. M. A. Assessment of synthetic zeolite Na A–X as sorbing barrier for strontium in a radioactive disposal facility. **Chemical Engineering Journal**, v.157, p.100–112, 2010.

RANE, S.; BORG, Ø.; YANG, J.; RYTTER, E. HOLMEN, A. Effect of alumina phases on hydrocarbon selectivity in Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General** v.388, p.160–167, 2010.

RAYESS, Y. EL; ALBASI, C.; BACCHIN, P.; TAILLANDIER, P.; RAYNAL, J.; MIETTON-PEUCHOTE, M.; DEVATINE, A. Cross-flow microfiltration applied to oenology: A review. **Journal of Membrane Science**, v.382, p.1–19, 2011.

REDDY, T. R.; RAMKUMAR, J.; CHANDRAMOULEESWARAN, S.; REDDY, A.V.R. Selective transport of copper across a bulk liquid membrane using 8-hydroxy quinoline as Carrier. **Journal of Membrane Science**, v.351, p.11–15, 2010.

ROTH, W. J.; DORSET, D. L. Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.142, p.32–36, 2011.

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

RUGGIERI, F.; MARÍN, V.; GIMENO, D.; FERNANDEZ-TURIEL, J. L.; GARCÍA-VALLES, M.; GUTIERREZ, L. Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. **Engineering Geology**, v.101, p. 245–250, 2008.

SALAH, A.; NOSHADI, I.; BADRNEZHAD, R.; KANJILAL, B.; MOHAMMADI, T. Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.1, p.218–225, 2013.

SANO, T.; YANAGISHITA, H.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F.; HARAYA, K. Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation. **J. Membr. Sci.** v.95, p.221, 1994.

SANTANACH, J. G.; WEIBEL, A.; ESTOURNE`S, C.; YANG, Q.; LAURENT, CH.; PEIGNEY, A. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. **Acta Materialia**, v.59, p.1400–1408, 2011.

SARKAR, B.; DE, S. Prediction of permeate flux for turbulent flow in cross flow electric field assisted ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v.369, p.77–87 2011.

SATO, F. OZAWA, S. IKOMA, Thermal decomposition of aluminium salts - hydrates of the chloride, nitrate and sulphate, and of ammonium alum. **J. Appl. Chem. Biotechnol** v.28, p.811-822, 1978.

SATO, K.; SUGIMOTO, K.; KYOTANI, T.; SHIMOTSUMA, N.; KURATA, T. Laminated mordenite/ZSM-5 hybrid membranes by one-step synthesis: Preparation, membrane microstructure and pervaporation performance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.160, p.85–96, 2012.

SATO, K.; SUGIMOTO, K.; KYOTANI, T.; SHIMOTSUMA, N.; KURATA, T. Synthesis, reproducibility, characterization, pervaporation and technical feasibility of preferentially b-oriented mordenite membranes for dehydration of acetic acid solution. **Journal of Membrane Science**, v.385–386, p.20–29, 2011.

SATO, K.; SUGIMOTO, K.; NAKANE, T. Mass-production of tubular NaY zeolite membranes for industrial purpose and their application to ethanol dehydration by vapor permeation, *J. Membr. Sci.* v, 319, p. 244–255, 2008b.

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

SEBASTIAN, V.; MALLADA, R.; CORONAS, J.; JULBE, A.; TERPSTRA, R. A.; DIRRIX, R. W. J. Microwave-assisted hydrothermal rapid synthesis of capillary MFI-type zeolite–ceramic membranes for pervaporation application. **Journal of Membrane Science**, v.355, p.28–35, 2010.

SHIRAZI, S.; LIN, C-J.; CHEN, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review. **Desalination**, v.250, p.236–248, 2010.

SHU, W.; LIANGYIN, C.; WENMEI, C. Fouling-resistant Composite Membranes for Separation of Oil-in-water Microemulsions. **Chinese J. Chem. Eng.** v.14, p.37-45, 2006.

SILVA, L. L. O.; VASCONCELOS, D. C. L.; NUNES, E. H. M.; CALDEIRA, L.; COSTA, V. C.; MUSSE, A. P.; HATIMONDI, S. A.; NASCIMENTO, J. F.; GRAVA, W.; VASCONCELOS, W. L. Processing, structural characterization and performance of alumina supports used in ceramic membranes. **Ceramics International**, v.38, p. 1943–1949, 2012.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.

STOFFYN-EGLI, P.; LEE, K. Formation and Characterization of Oil–Mineral Aggregates. **Spill Science & Technology Bulletin**. v.8, p.31–44, 2002.

STRZEMIECKA, B.; VOELKEL, A.; KASPERKOWIAK, M. Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.372, p.80–85, 2010.

SU, C.; XU, Y.; ZHANG, W.; LIU, Y.; LI, J. Porous ceramic membrane with superhydrophobic and superoleophilic surface for reclaiming oil from oily water. **Applied Surface Science**. v.258, p.2319– 2323, 2012.

SUEYOSHI, M.; AL-MAAMARI, R. S.; JIBRIL, B.; TASAKI, M.; OKAMURA, K.; KUWAGAKI, H.; YAHIRO, H.; SAGATA, K.; HAN, Y. Preparation and characterization of adsorbents for treatment of water associated with oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.97, p.80–87, 2012.

SZYJA, B. M.; HENSEN, E.J. M.; VAN SANTEN, R. A. Retro-analysis of silicate aggregation in pentasil zeolite formation. **Catalysis Today**, v.169, p.156–166, 2011.

TISCORNIA, I.; KUMAKIRI, I.; BREDESEN, R.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. Microporous titanasilicate ETS-10 membrane for high pressure CO₂ separation. **Separation and Purification Technology**. v.73, p.8-12, 2010.

TOMASI, R. Estudo experimental da pirólise de cristais de cloreto de alumínio hexahidratado. 1988. 161f. Tese em Engenharia. Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.

TRIANAFYLLIDIS, K.S.; KARAKOULIA, S.A.; GOURNIS, D.; DELIMITIS, A.; NALBANDIAN, L.; MACCALLINI, E.; RUDOLF, P. Formation of carbon nanotubes

on iron/cobalt oxides supported on zeolite-Y: Effect of zeolite textural properties and particle morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, p. 128–140, 2008.

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

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes. **Desalination**. v.320, p.86–95, 2013.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. **Journal of Membrane Science**. v.379, p.154– 163, 2011.

VERESHAGIN, V. I.; SOKOLOVA, S. N. Granulated foam glass–ceramic material from zeolitic rocks. **Construction and Building Materials**, v.22, p.999–1003, 2008.

VILLA, C.; PECINA, E. T.; TORRES, R.; GÓMEZ, L. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. **Construction and Building Materials**, v.24, p. 2084–2090, 2010.

WALL, Y.; BRAUN, G. Sorption effects of co-solvents and dissolved organic compounds on supercritical CO₂ permeation through a micro-porous TiO₂-membrane. **Journal of Supercritical Fluids**, v.66, p.144–149, 2012.

WANG, D.; LIU, Z.; WANG, H.; XIE, Z.; TANG, Y. Shape-controlled synthesis of monolithic ZSM-5 zeolite with hierarchical structure and mechanical stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.132, p. 428–434, 2010.

WANG, Q. L., Désalumination de Zéolithes Y :Influence de la Méthode de Préparation sur les Propriétés Physicochimiques et Catalytiques des Échantillons Désaluminés, Thèse de Doctorat Université de Poitiers (1989).

WANG, S.; LI, H.; XU, L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.295, p.71–78, 2006.

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

ZHANG, F.; XU, L.; HU, N.; BU, N.; ZHOU, R.; CHEN, X. Preparation of NaY zeolite membranes in fluoride media and their application in dehydration of bio-alcohols.

Separation and Purification Technology, v. 129, p. 9–17, 2014.

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

WEH, K.; NOACK, M.; SIEBER, I.; CARO, J. Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes, **Micropor. Mesopor. Mater.** V.54, p.27, 2002.

WEITKAMP, J.; HUNGER, M. Preparation of zeolites via the dry-gel synthesis method. **Studies in Surface Science and Catalysis 155**, A. Gamba, C. Colella and S. Coluccia (Editors), Elsevier B.V. All rights reserved, 2005.

WELK, M. E.; BONHOMME, F.; NENOFF, T. M. Silicalite – 1 zeolite membranes for CO₂ separation. **Preprints of Papers-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry**, v.49, p.245, 2004.

WEN, Q.; DI, J.; JIANG, L.; YU, J.; XU, R. Zeolite-coated mesh film for efficient oil–water separation. **Chem. Sci.** v.4, p.591–595, 2013.

WOJCIECHOWSKA, R.; WOJCIECHOWSKI, W.; KAMINSKI, J. Thermal decomposition of ammonium and potassium aluminosilicates. **Journal of Thermal Analysis.** v.33, p.503-509, 1988.

WONG, W.C.; AU, L.T.Y.; ARISO, C.T.; YEUNG, K.L. Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane growth. **Journal of Membrane Science.** v.191, p.143-163, 2001.

WU, C.; LIA, A.; LI, L.; ZHANG, L.; WANG, H.; QI, X.; ZHANG, Q. Treatment of oily water by a poly(vinyl alcohol) ultrafiltration Membrane. *Desalination*, v. 225, p. 312–321, 2008.

WU, Z.; WANG, Q.; WANG, Z.; MA, Y.; ZHOU, Q.; YANG, D. Membrane fouling properties under different filtration modes in a submerged membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v.45, p.1699–1706, 2010.

XIAO, W.; CHEN, Z.; ZHOU, L.; YANG, J.; LU, J.; WANG, J. A simple seeding method for MFI zeolite membrane synthesis on macroporous support by microwave heating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.142, p.154–160, 2011.

XU, Z-L.; CHUNG, T-S.; LOH, K-C.; LIM, B. C. Polymeric asymmetric membranes made from polyetherimide/polybenzimidazole/poly(ethylene glycol) (PEI/PBI/PEG) for oil-surfactant-water separation. **Journal of Membrane Science.** v.158, p.41-53, 1999.

YAMAGUCHI, S., FUKURA, T., TAKIGUCHI, K., FUJITA, C., NISHIBORI, M., TERAOKA, Y., YAHIRO, H. Selective hydroxylation of cyclohexene over Fe-bipyridine complexes encapsulated into Y-type zeolite under environment-friendly conditions. **Catalysis Today**, v.242, p.261–267, 2015.

YANG, C.; ZHANG, G.; XU, N.; SHI, J. Preparation and application in oil/water separation of ZrO₂/α-Al₂O₃ MF membrane. **Journal of Membrane Science**. v.142, p.235-243, 1998.

YANG, H.; LIU, M.; OUYANG, J. Novel synthesis and characterization of nanosized γ-Al₂O₃ from kaolin. **Applied Clay Science**, v.47, p.438–443, 2010a.

YANG, J.; YANG, J. Y.; ZHOU, Y.; WEI, F.; LIN, W. G.; ZHU, J. H. Hierarchical functionalized MCM-22 zeolite for trapping tobacco specific nitrosamines (TSNAs) in solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.179, p.1031–1036, 2010.

YANG, L.; THONGSUKMAK, A.; SIRKAR, K. K.; GROSS, K. B.; MORDUKHOVICH, G. Bio-inspired onboard membrane separation of water from engine oil. **Journal of Membrane Science**. v.378, p.138–148, 2011.

YANG, S-T.; KIM, J-Y.; KIM, J.; AHN, W-S. CO₂ capture over amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2. **Fuel**, v.97, p.435–442, 2012.

YANG, Z.; LIU, Y.; YU, C.; GU, X.; XU, N. Ball-milled NaA zeolite seeds with submicron size for growth of NaA zeolite Membranes. **Journal of Membrane Science**, v.392–393, p.18–28, 2012a.

YI, X. S.; YU, S. L.; SHI, W. X.; SUN, N.; JIN, L. M.; WANG, S.; ZHANG, B.; MA, C.; SUN, L. P. The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized TiO₂/Al₂O₃. **Desalination**. v.281, p.179–184, 2011.

YI, X. S.; YU, S. L.; SHI, W. X.; WANG, S.; SUN, N.; JIN, L. M.; MA, C. Estimation of fouling stages in separation of oil/water emulsion using nano-particles Al₂O₃/TiO₂ modified PVDF UF membranes. **Desalination**. v.319, p.38–46, 2013.

YUAN, W.; CHEN, H.; CHANG, R.; LI, L. Synthesis and characterization of high performance NaA zeolite-polyimide composite membranes on a ceramic hollow fiber by dip-coating deposition. **Desalination**, v.273, p.343–351, 2011.

ZENG, J.; GUO, Z. Superhydrophilic and underwater superoleophobic MFI zeolite-coated film for oil/water separation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v.444, p.283–288, 2014.

ZHANG, F.; XU, L.; HU, N.; BU, N.; ZHOU, R.; CHEN, X. Preparation of NaY zeolite membranes in fluoride media and their application in dehydration of bio-alcohols. *Separation and Purification Technology*, v. 129, p. 9–17, 2014.

ZHANG, K.; WAY, J. D. Optimizing the synthesis of composite polyvinylidene dichloride-based selective surface flow carbon membranes for gas separation. ***Journal of Membrane Science***, v.369, p.243–249, 2011.

ZHANG, L.; CHEN, F.; XIA, C. Spin-coating derived solid oxide fuel cells operated at temperatures of 500 °C and below. ***International journal of hydrogen energy***, v.35, p.13262-13270, 2010.

ZHANG, L.; LIU, S.; XIE, S.; XU, L. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite. ***Microporous and Mesoporous Materials***, v.147, p.117–126, 2012.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; LI, Y. Synthesis and characteristics of Y-zeolite/MCM-48 biporous molecular sieve. *Applied Catalysis A: General*, v. 345, p. 73–79, 2008.

ZHAO, Q.; AN, Q. F.; JI, Y.; QIAN, J.; GAO, C. Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications. ***Journal of Membrane Science***, v.379, p.19–45, 2011.

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

ZHOU, H.; KORELSKIY, D.; LEPPAJARVI, T.; GRAHN, M.; TANSKANEN, J.; HEDLUND, J. Ultrathin zeolite X membranes for pervaporation dehydration of ethanol. ***Journal of Membrane Science***, v.399–400, p.106–111, 2012a.

ZHOU, J-E.; CHANG, Q.; WANG, Y.; WANG, J.; MENG, G. Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO_2 modified Al_2O_3 microfiltration membrane. ***Separation and Purification Technology***. v.75, p.243–248, 2010.

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

ZHU, B.; HU, Y.; KENNEDY, S.; MILNE, N.; MORRIS, G.; JIN, W.; GRAY, S.; DUKE, M. Dual function filtration and catalytic breakdown of organic pollutants in wastewater using ozonation with titania and alumina membranes. ***Journal of***

Membrane Science, v. 378, p.61–72, 2011.

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

ZHU, G.Q.; LI, Y.S.; ZHOU, H.; LIU, J.; YANG, W.S. Microwave synthesis of high performance FAU-type zeolite membranes: optimization, characterization and pervaporation dehydration of alcohols. **J. Membr. Sci.**, v. 337, p. 47–54, 2009.

ZHU, L.; PU, S.; LIU, K.; ZHU, T.; LU, F.; LI, J. Preparation and characterizations of porous γ -Al₂O₃ nanoparticles. **Materials Letters**. v.83, p.73–75, 2012.