



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química

**Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -
alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito MFI-
MCM-41/ γ -alumina) destinadas separação
emulsão óleo/água**

Everton Ranny Ferreira dos Santos



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

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

Campina Grande, 2014



S327s Santos, Everton Ranny Ferreira dos.
Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/y-alumina, MCM-41/y-alumina e compósito MFI-MCM-41/y-alumina) destinadas à separação óleo/água / Everton Ranny Ferreira dos Santos. - Campina Grande, 2014.
130 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".
Referências.

1. Compósitos. 2. Membranas Inorgânicas. 3. Y - Alumina. 4. Emulsão Óleo/Água. 5. Dissertação - Engenharia Química. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 678.686(043)

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e composto MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

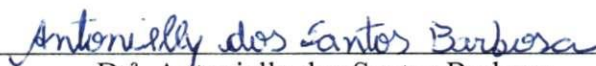
Banca Examinadora



Prof. Dr.ª Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(Orientador/UFCG/UAEQ)



Prof. Dr. Sidinei Kleber da Silva
(Examinador externo/UFCG/UAEQ)



Dr.ª Antonielly dos Santos Barbosa
(Examinador interno/Pesquisadora/UFCG)

*“Livros não mudam o mundo,
quem muda o mundo são as pessoas.
Os livros só mudam as pessoas”.*

(Mario Quintana)

*Este trabalho é dedicado a minha Mãe **Mariluce Ferreira** pelo carinho, amor, E dedicação que tem me propiciado.*

*À Minha Esposa, Companheira, Amiga, Confidente entre Outras qualificações **Renata Menezes**.*

*E a minha Tia **Marly Severina (in memoriam)** Por toda a pessoa que ela foi e representou em Minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que é o principal responsável por mais esta etapa concluída em minha vida.

Aos meus amigos Deyvison, Márcio, Rubens, Zaldo pelo apoio e palavras de incentivo.

Aos amigos que fiz em Campina Grande, em especial Raphael Eduardo, Wellington Siqueira, Paulo Quintela e Marcílio Máximo pelas conversas científicas.

A Equipe do LABNOV, a qual considerei minha segunda Família aqui em Campina Grande durante longos anos.

Aos professores que se fizeram transmissor dos conhecimentos técnicos que necessitamos.

A Meiry Gláucia por todo conhecimento de vida e científico transmitidos durante este tempo de Mestrado.

Sumário

Lista de Figuras	10
Lista de Tabelas.....	14
Lista de Siglas e Símbolos	15
Trabalhos Publicados	16
Resumo.....	17
Abstract	19
CAPÍTULO 1.....	21
1. INTRODUÇÃO	22
1.1 Motivação.....	22
1.2 Objetivos	24
CAPÍTULO 2.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 Peneiras Moleculares.....	26
2.1.1 Introdução.....	26
2.1.2 Síntese de materiais mesoporosos	27
2.2 Zeólitas	28
2.2.1 Introdução.....	28
2.2.2 Estruturas Zeolíticas.....	29
2.2.3 Propriedades das zeólitas	31
2.2.4 Classificação das Zeólitas	32
2.3 Peneira Molecular MCM-41	33
2.4 Zeólita ZSM-5	34
2.5 Sólidos micro/mesoporosos (compósitos).....	35
2.6 Membranas	37
2.6.1 Introdução.....	37
2.6.2 Conceituação	38
2.6.3 Membranas Cerâmicas/Membranas Zeolíticas	40
2.7 Processo de Separação emulsão óleo/água.....	42

4.1.1 Zeólita ZSM-5	62
4.1.2 Peneira Molecular MCM-41	64
4.1.3 Compósito ZSM-5/MCM-41.....	66
4.1.4 Membrana Cerâmica (γ -alumina).....	71
4.1.5 Membranas inorgânicas: (zeolítica ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito Silicalita-MCM-41/ γ -alumina).....	73
4.2 Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	75
4.3 Adsorção Física de Nitrogênio (N ₂).....	77
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	81
4.5 Teste de separação por membranas da emulsão óleo/água (sistema contínuo)	86
CAPÍTULO 5.....	97
5. CONCLUSÕES.....	98
CAPÍTULO 6.....	99
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
APÊNDICE.....	117
AP.A Preparação de materiais micro/mesoporosos (compósitos)	118
AP.B. Planilha para cálculo dos parâmetros cristalográficos da Zeólita ZSM-5.....	120
AP.C. Planilha para cálculo dos parâmetros cristalográficos da peneira molecular MCM-41.....	121
AP.D. Planilha para cálculo dos fluxos das membranas	122
ANEXO.....	123
AN.A. Fichas cristalográficas do suporte zeolítico ZSM-5 nas formas não calcinadas e calcinadas extraídas da biblioteca do IZA (<i>International Zeolite Association</i>).	124
AN.B. Relatório apresentado pelo software Cristalito.....	126
AN.C. Carta referente aos picos de quartzo	127
AN.D. Carta da amostra γ -alumina	128
AN.E. Fórmulas utilizadas pelo equipamento para o cálculo dos parâmetros texturais	129

Lista de Figuras

Figura 01: Exemplos de materiais micro, meso e macroporosos, mostrando domínios de tamanho de poros e distribuição de tamanho de poros.....	26
Figura 02: Ilustrações de agregados micelares: (A) esférica, (B) cilíndrica, (C) planar, (D) reversa, (E) fase bicontínua (ou cúbica), (F) lipossomas.	27
Figura 03: Estruturas de Algumas zeólitas e seus sistemas de microporos com suas respectivas dimensões.	29
Figura 04: a) esquema da unidade básica da zeólita; b) esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion M ⁺ compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.....	30
Figura 08: Desenvolvimento de artigos na literatura relacionados a membranas zeolíticas. .	37
Figura 09: Desenvolvimento de artigos na literatura relacionados a membranas zeolíticas período 2007-2012.	38
Figura 10: Desenho esquemático ilustrando um processo de separação de misturas usando membrana.	39
Figura 13: Diagramado processo de calcinação.....	48
Figura 14: Diagrama do processo de síntese para obtenção da peneira molecular MCM-41.	50
Figura 15: Moinho de bolas.	52
Figura 16: Diagrama simplificado para o processo de preparação da membrana cerâmica (γ -Alumina).	53
Figura 17: Imagens da membrana cerâmica (γ -Alumina).	53
Figura 18: Diagrama para o processo de preparação da membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina.	54
Figura 19: (A) Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC e (B) Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.	56
Figura 20: Imagens: óleo lubrificante (a) e agitador de alta rotação (b).	58

Figura 21: Coluna de vidro de separação por membrana (a) e sistema de fluxo contínuo utilizado para separação da emulsão óleo/água (b).	59
Figura 22: Difratoograma de raios X da Zeólita ZSM-5 sintetizada.	62
Figura 23: Difratoograma de raios X da Zeólita ZSM-5 calcinada.	63
Figura 24: Difratoograma de raios X da peneira molecular MCM-41 sintetizada.	64
Figura 25: Difratoograma de raios X da peneira molecular MCM-41 calcinada.	65
Figura 26: Difratoogramas de raios X do composto (ZSM-5/MCM-41) sintetizado (a) 2θ - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b) 2θ - 3 a 50°	66
Figura 27: Difratoogramas de raios X do composto (ZSM-5/MCM-41) calcinado (a) 2θ - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b) 2θ - 3 a 50°	67
Figura 28: Difratoogramas de raios X do composto (Silicalita/MCM-41) sem calcinar (a) 2θ - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b) 2θ - 3 a 50°	69
Figura 29: Difratoogramas de raios X do composto (Silicalita/MCM-41) sem calcinar (a) 2θ - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b) 2θ - 3 a 50°	70
Figura 30: Difratoogramas de raios X da γ -alumina (pó), obtida a partir da decomposição térmica (temperatura de $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$), do sulfato de alumínio.	71
Figura 31: Difratoograma de raios X da γ -alumina (membrana cerâmica), obtido após moagem, compactação e conformação da γ -alumina (Decomposição térmica do sulfato de alumínio).	72
Figura 32: Difratoograma de raios X da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina).	73
Figura 33: Difratoograma de raios X da membrana inorgânica (MCM-41/ γ -alumina) (a) baixo ângulo e (b) alto ângulo).	74
Figura 34: Difratoograma de raios X da membrana inorgânica (compósito Silicalita-MCM-41/ γ -alumina).	75
Figura 35: Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio da zeólita ZSM-5.	77
Figura 36: Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio da peneira molecular MCM-41.	77

Figura 37: Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio do compósito ZSM-5-MCM-41.....	79
Figura 38: Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio do compósito Silicalita-MCM-41.....	79
Figura 39: Micrografia da Zeólita ZSM-5 (ampliada 3000 vezes).	81
Figura 40: Micrografia da peneira molecular MCM-41 (ampliada 4000 vezes).	82
Figura 41: Micrografia do compósito ZSM-5/MCM-41 (ampliada 3000 vezes).	83
Figura 42: Micrografia do compósito Silicalita-MCM-41 (Ampliada 20000 vezes).	84
Figura 43: Micrografia do compósito Silicalita-MCM-41 (80000 vezes).	84
Figura 44: Micrografia da γ -alumina (membrana cerâmica), obtido após moagem, compactação e conformação da γ -alumina (Decomposição térmica do sulfato de alumínio)).	85
Figura 45: Concentração em função do tempo para membrana cerâmica γ -alumina.	86
Figura 46: Fluxo em função do tempo para a membrana cerâmica γ -alumina.	87
Figura 47: Coeficiente de rejeição ao óleo em função do tempo para a membrana cerâmica γ -alumina.....	88
Figura 48: Concentração em função do tempo para membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina.	89
Figura 49: Concentração em função do tempo para membrana inorgânica MCM-41/ γ -alumina.....	89
Figura 50: Concentração em função do tempo para membrana inorgânica Silicalita-MCM-41/ γ -alumina.....	90
Figura 51: Fluxo em função do tempo para a membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina.	91
Figura 52: Fluxo em função do tempo para a membrana inorgânica MCM-41/ γ -alumina. ...	91
Figura 53: Fluxo em função do tempo para a membrana inorgânica Silicalita-MCM-41/ γ -alumina.....	92
Figura 54: Coeficientes de rejeição ao óleo para a membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina. ..	93
Figura 55: Coeficientes de rejeição ao óleo para a membrana inorgânica MCM-41/ γ -alumina.	93

Figura 56: Coeficientes de rejeição ao óleo para a membrana inorgânica Silicalita-MCM-41/ γ -alumina.....	94
Figura AP.B1: Planilha para os cálculos parâmetros cristalográficos da Zeólita ZSM-5 sem calcinação.....	120
Figura AP.B2: Planilha para os cálculos dos parâmetros cristalográficos da Zeólita ZSM-5 calcinada.....	120
Figura AP.C1: Planilha para os cálculos parâmetros cristalográficos da peneira molecular MCM-41 sem calcinação e calcinada.....	121
Figura AP.D1: Planilha para os cálculos do fluxo das membranas.....	122
Figura AN.D1: Carta referente à amostra de γ -alumina.....	128

Lista de Tabelas

Tabela 01: Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros e número de átomos de oxigênio.....	32
Tabela 02: Resumo das tecnologias de separação por membrana.	40
Tabela 03: Composição molar do gel de síntese do composto ZSM-5/MCM-41.	51
Tabela 04: Características estruturais das zeólitas ZSM-5 sintetizada e calcinada.	64
Tabela 05: Resultados obtidos via difração de raios X do espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 da peneira molecular sintetizada e calcinada.....	65
Tabela 06: Parâmetros cristalográficos baseados na análise de via difração de raios x da estrutura micro/mesoestruturada (compósito).....	68
Tabela 07: Composição molar do gel de síntese do composto Silicalita/MCM-41.....	68
Tabela 08: Parâmetros cristalográficos baseados na análise de via difração de raios x da estrutura micro/mesoestruturada	71
Tabela 09: Composição química das amostras calcinadas.....	76
Tabela 10: Dados da análise textural das amostras obtidos por adsorção física de N_2	80
Tabela 12: Coeficientes de rejeição das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina, Silicalita-MCM-41/ γ -alumina).....	93

Lista de Siglas e Símbolos

- AN. – Anexo
- AP. - Apêndice
- ATD/TG - Análise Térmica Diferencial/ Análise Termogravimétrica
- BET - Brunauer, Emmett, Teller
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado De São Paulo
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DRX - Difratoograma de Raios X
- EDX - Espectroscopia por Energia Dispersiva
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- IZA - International Zeolite Association
- LABNOV – Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
- MCM-41 – Mobil Composition of Matter Number 41
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFI – Mobil Five
- TEOS - Tetraetilortosilicato
- TMAOH – Hidróxido de tetrapoilonio
- TPABr – Brometo de tetrapoilonio
- UPC – Unidade Primária de Construção
- UTC – Unidades Terciárias de Construção
- UV – Ultra Violeta
- ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5

Trabalhos Publicados

LIMA, L. A. ; EDUARDO, R. S. ; MENEZES, V. R. ; **SANTOS, E. R. F.**; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Utilização de catalisadores 10%Co/MCM-41 sintetizados com diferentes fontes de sílica na obtenção do biodiesel de soja. In: 17 Congresso Brasileiro de Catálise VII e Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado. 2013.

SILVA, F. M. N.; **SANTOS, E. R. F.**; RODRIGUES, MEIRY G. F. Preparação da membrana zeolítica compósita (ZSM-5/MCM-41/ α -Al₂O₃) utilizando o método de mistura mecânica. In: IX IBERO-AMERICAN CONGRESS ON MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2014, Santander, 2014.

SCHEIBLER, J. R.; **SANTOS, E. R. F.**; Antusia dos Santos Barbosa; RODRIGUES, M. G. F. Remoção De Óleo Contaminante Em Efluentes Aquosos Utilizando Membrana Zeolítica (ZSM-5/Gama-Alumina). In: IX IBERO-AMERICAN CONGRESS ON MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2014, Santander, 2014.

SANTOS, E. R. F.; MOTA, M. F.; SOUSA, A. K. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. ; LAM, Y. L. Influência Do Tipo De Semente Na Síntese Da Membrana Zeolítica ZSM-5/Alfa-Alumina. In: IX IBERO-AMERICAN CONGRESS ON MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2014, Santander, 2014.

Resumo

A tecnologia de síntese de peneiras moleculares e membranas inorgânicas utilizadas foram objetos de estudos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) nos últimos anos. A inovação deste estudo se dá na síntese do compósito ZSM-5-MCM-41 e incorporação do mesmo à membrana inorgânica γ -alumina para separação da emulsão óleo/água. Este trabalho teve como objetivos: preparar os materiais (ZSM-5, MCM-41) via síntese hidrotérmica, os compósitos (ZSM-5/MCM-41 e silicalita/MCM-41) via formação da mesoporosidade sobre os cristais da Zeólita ZSM-5, γ -alumina pela decomposição do sulfato de alumínio e posterior conformação/compactação para obtenção da membrana cerâmica γ -alumina, as membranas inorgânicas (compósitos ZSM-5-MCM-41/ γ -alumina) via mistura mecânica. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectrofotometria de raios X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção física de N_2 (método BET). Além da preparação e caracterização, num segundo momento as membranas foram avaliadas no processo de remoção de óleo de um efluente sintético, utilizando uma coluna de separação por membranas. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo 500 mg/L, Temperatura igual a 25°C, Pressão atmosférica, que possibilitou observar a variação da concentração do permeado (mg/L) e o coeficiente de rejeição (R%). Foi realizada uma lavagem para cada membrana individualmente e posterior re-utilização no sistema de separação emulsão óleo/água. Os resultados obtidos por caracterização evidenciaram que a peneira molecular MCM-41 e a Zeólita ZSM-5 foram obtidas com sucesso. Desenvolveu-se um material compósito, composto por uma zeólita ZSM-5 e uma peneira molecular MCM-41. A análise de DRX comprovou a formação deste compósito, porém com impureza presente identificada como quartzo. Para eliminação da contaminação realizou-se uma nova síntese com alteração na composição química do gel de sementes da zeólita ZSM-5, e foi obtido sucesso para a não contaminação da amostra com a fase referente ao quartzo. O resultado obtido por DRX para a membrana cerâmica (γ -alumina) comprovou a presença de picos característicos do óxido de alumínio (Al_2O_3). A partir dos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção dos materiais (ZSM-5, MCM-41 e Silicalita-MCM-41) à membrana cerâmica γ -alumina melhorou o processo de separação da emulsão óleo/água. Dentre as três membranas, a MCM-41/ γ -alumina foi a que apresentou pior

desempenho na separação da emulsão, o baixo desempenho foi atribuído ao tamanho dos poros da estrutura. Como conclusão geral, as membranas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina) utilizadas em coluna de separação por membranas são bastante promissoras no processo de separação emulsão óleo/água.

Palavras-chave: compósitos; membranas inorgânicas: γ -alumina; emulsão óleo água; coluna de separação por membranas

Abstract

The technology of synthesis of molecular sieve and inorganic membranes used were objects of study developed at the Laboratory for Developing New Materials (LABNOV) in recent years. The innovation of this study is given in the synthesis of the composite ZSM-5, MCM-41, and incorporation of the same γ -alumina inorganic membrane for separation of oil / water emulsion. This study aimed to: prepare materials (ZSM-5, MCM-41) via hydrothermal synthesis, composite (ZSM-5/MCM-41 and silicalite/MCM-41) via formation of mesoporosity on the crystals of zeolite ZSM-5, γ -alumina by the decomposition of aluminum sulfate and subsequent conformation/compression to obtain the γ -alumina ceramic membranes, inorganic membranes (composite ZSM-5-MCM-41/ γ -alumina) via mechanical mixing. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), spectrophotometry energy dispersive X-ray (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption (BET method). Besides the preparation and characterization, second membranes were evaluated in the removal of a synthetic oil process wastewater using a membrane separation column. Assays were performed under conditions of initial oil concentration 500 mg/L, equal to 25 ° C, atmospheric pressure, which allowed to observe the change in concentration of the permeate (mg/L) and the rejection coefficient (R%) temperature. A wash subsequent re-use in the separation system oil / water emulsion was carried out for each individual and membrane. The characterization results obtained showed that the molecular sieve MCM-41 and zeolite ZSM-5 were successfully obtained. We developed a composite material consisting of a ZSM-5 and zeolite molecular sieve MCM-41. XRD analysis confirmed the formation of this composite, but with this impurity identified as quartz. To eliminate the contamination was performed with a new synthesis of change in the chemical composition of zeolite ZSM-5 seeds gel and was succeeded to the non-contamination of the sample with respect to the phase quartz. The result obtained by XRD ceramic membrane (γ -alumina) showed the presence of peaks characteristic of aluminum oxide (Al_2O_3). From tests for the separation of oil / water emulsion, it can be concluded that the insertion of the material (ZSM-5, MCM-41 and MCM-41, silicalite) to the ceramic membrane γ -alumina improved process of separating oil emulsion / water. Among the three membranes, the MCM-41 / γ -alumina showed the worst performance in the separation of the emulsion, the poor performance was attributed to the pore size of the structure. Oil as a general conclusion, the membranes (ZSM-5/ γ -alumina,

MCM-41/ γ -alumina and silicalite-MCM-41/ γ -alumina) used for column separation membranes are very promising in the separation process emulsion oil/water.

Keywords: composites; inorganic membranes: γ -alumina; oil water emulsion; column membrane separation

CAPÍTULO 1

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

No último século, grande parte do aumento da temperatura média na superfície terrestre, conhecido como aquecimento global, é atribuído às atividades industriais. Existe uma grande preocupação gerada pelas previsões de mudanças climáticas drásticas para um futuro próximo e em consequência disto a preservação das reservas mundiais de água é uma preocupação de grande importância.

A esta preocupação ambiental, deve-se adicionar a diminuição dos níveis das reservas mundiais de água. A população mundial já enfrenta escassez de água e muitas pessoas morrem a cada ano por ingerirem água contaminada. Os limites para descarte de vários poluentes denominados prioritários já estão estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores e reguladores. No Brasil, apesar da fiscalização ter sido intensificada, ao longo dos anos, o número de áreas contaminadas tem aumentado segundo os relatórios anuais de qualidade da água do Estado de São Paulo (CETESB, 2012).

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada pelo fenômeno de contaminação ambiental.

Um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição de natureza química, nos quais possuem compostos orgânicos ou inorgânicos, provenientes das diversas atividades industriais. Dentre essas atividades a mais preocupante é a emissão de efluentes aquáticos (a poluição de óleos e graxas em corpos aquáticos) provenientes de refinarias de petróleo, que durante o processo de extração do petróleo geram um subproduto preocupante, a água de produção. Sua principal aplicação está na própria extração de petróleo, em que a mesma é injetada nos poços e mantendo a pressão do mesmo e assim auxiliando o fluxo do petróleo para a superfície aumentando a produção.

Porém, para esta aplicação, faz-se necessário o tratamento dessas correntes líquidas, para que fiquem dentro dos limites estabelecidos pela Resolução 430/2011 do Conselho

Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que indica o limite de 20mg/L de óleos e graxas na água produzida, em plataformas marítimas de petróleo (CONAMA, 2011). Estima-se que a geração deste efluente seja por volta de 250 milhões de barris por dia, comparada com a produção de 80 milhões de barris de petróleo por dia, ou seja, a cada barril produzido de petróleo são gerados aproximadamente três barris de água de produção (AHMADUN et al., 2009).

Existem várias tecnologias para tratamento de efluentes oleosos gerados pelas indústrias petrolíferas, mas pode-se destacar o uso de membranas no tratamento destes efluentes. Os processos de separação por membranas inorgânicas, desenvolvidos nas últimas décadas, são uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis.

As membranas zeolíticas pertencem ao grupo de materiais inorgânicos microporosos, que constituem uma tecnologia promissora. Apresentam vantagens em relação às membranas poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões, e com relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), tais como: baixo consumo de energia, longa vida útil, ocupação de pouco espaço físico na indústria e facilidade de limpeza (CARO et al., 2000).

Nos últimos anos, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), dedicou-se a desenvolver e caracterizar materiais (peneiras moleculares, argilas organofílicas e membranas zeolíticas) para fins catalíticos e de adsorção. A preparação dos catalisadores e adsorventes é de crucial importância na adequação e desempenho destes. O conhecimento do mecanismo de formação de catalisadores e adsorventes que atendessem a demanda do mercado é muito importante.

A preparação de membranas inorgânicas (zeolítica e compósita) é uma área recente e de alto impacto tecnológico. Isso porque elas são capazes de separar e ter atividade catalítica. Alguns pesquisadores vêm desenvolvendo trabalhos na área de membranas zeolíticas para serem utilizadas no processo de separação óleo/água, porém ainda existem lacunas neste tema e é por este motivo que este estudo, propõe contribuir cientificamente na preparação de membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina, compósito silicalita-MCM-41/ γ -alumina) destinadas ao processo de separação emulsão óleo/água.

1.2 Objetivos

GERAL

A proposta tem como objetivo geral desenvolver materiais (ZSM-5, MCM-41 e compósitos MFI/MCM-41, γ -alumina, ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina) e avaliar as performances das membranas inorgânicas no processo de separação emulsão óleo/água.

ESPECÍFICOS

Preparar diversos materiais (Zeólita ZSM-5, Peneira Molecular MCM-41 e o material compósito MFI/MCM-41) e caracterizar utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Capacidade de Adsorção de Nitrogênio (BET).

Preparar o suporte cerâmico (γ -alumina) por decomposição térmica do sulfato de alumínio e caracterizar por Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Preparar as membranas zeolíticas via metodologia de mistura mecânica (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e MFI-MCM-41/ γ -alumina) e caracterizar por Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Avaliar o potencial das membranas inorgânicas (γ -alumina, ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina) no processo de separação emulsão óleo/água em sistema de fluxo contínuo.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados aspectos sobre peneiras moleculares, zeólitas, materiais compósitos (Inorgânico-Inorgânico), membranas zeolíticas e separação de emulsões óleo/água.

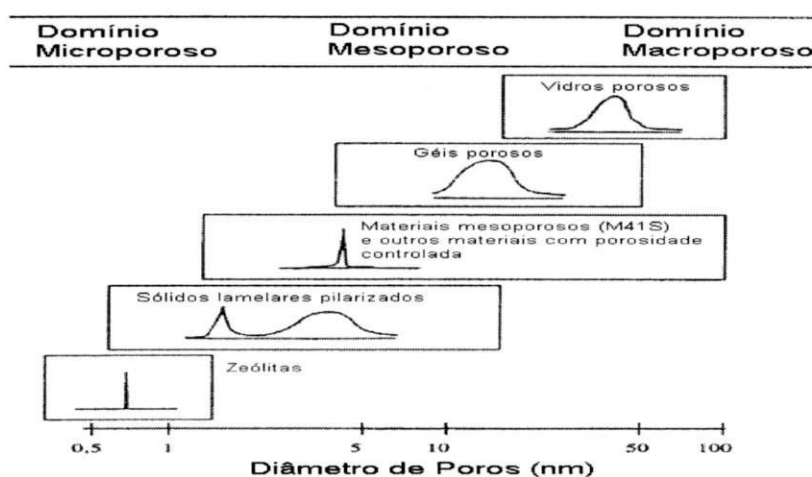
2.1 Peneiras Moleculares

2.1.1 Introdução

Com a limitação dos materiais microporosos, uma nova classe de materiais mesoporosos inorgânicos com diâmetro de poros entre 2 e 50 nm, a chamada família M41S, foi desenvolvida em 1992 por cientistas da Mobil Oil Corporation (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992; VARTULI et al., 1994).

Exemplos típicos de materiais macroporosos são os vidros porosos convencionais. Mesoporos estão presentes, por exemplo, em aerogéis, xerogéis e materiais mesoporosos ordenados. Entre a família dos materiais microporosos, os membros mais conhecidos são as zeólitas (SOUSA, 2009). Alguns exemplos ilustrativos são apresentados na Figura 01.

Figura 01: Exemplos de materiais micro, meso e macroporosos, mostrando domínios de tamanho de poros e distribuição de tamanho de poros.



Fonte: Adaptado de SOLER-ILLIA et al., 2002.

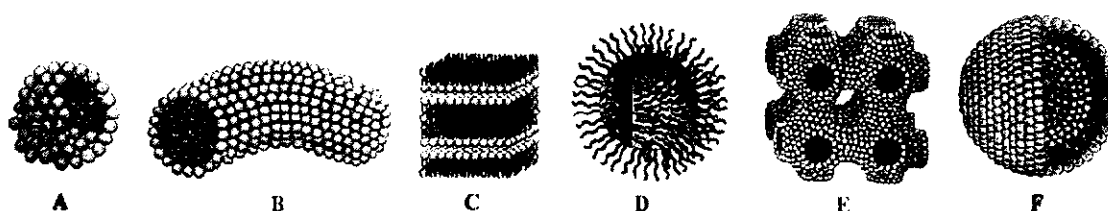
Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

2.1.2 Síntese de materiais mesoporosos

Estes materiais são sintetizados utilizando surfactantes que agem como agentes estruturadores direcionando a forma, na qual se dará a condensação da fonte da estrutura.

Os surfactantes possuem uma estrutura molecular consistindo de um grupo funcional hidrofóbico (cauda apolar) junto a um grupo hidrofílico (cabeça polar). Essa estrutura é conhecida como anfifílica. Moléculas anfifílicas se auto-organizam em uma variedade de estruturas. A forma mais simples dessas estruturas é a micela. Micelas são agregados moleculares possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Esses agregados coloidais podem apresentar diferentes microestruturas: esférica, cilíndrica, planar, etc. Algumas estruturas de agregados micelares são apresentadas na Figura 02 (SOUSA, 2009).

Figura 02: Ilustrações de agregados micelares: (A) esférica, (B) cilíndrica, (C) planar, (D) reversa, (E) fase bicontínua (ou cúbica), (F) lipossomas.



Fonte: SOLER-ILLIA et al., 2002.

Uma forma bastante comum de síntese é iniciada com a diluição do surfactante, em concentração geralmente baixa, ocasionando a formação da micela. Em seguida, a fonte de sílica é adicionada à solução e um ácido ou uma base desencadeando a polimerização da sílica. As interações entre a sílica polimerizada e a micela resultam numa reação de precipitação e o produto com a mesoestrutura, comportando-se como um sistema binário água-tensoativo. Em seguida remove-se o tensoativo por calcinação, extração com solvente adequado ou tratamento com ozônio-UV. Este é o método usado na formação dos materiais da família do M41S e do SBA (FILHA, 2011).

A formação da sílica mesoporosa ocorre através de um fino balanço entre a sílica polimerizada e a interação entre sílica-micela. As espécies mais comuns usadas como monômeros na formação de sílicas mesoporosas são alcóxidos tetrafuncionais, como o tetraetilortosilicato (TEOS) e outras fontes de sílica como solução de silicato de sódio (KIM et al., 2002).

2.2 Zeólitas

2.2.1 Introdução

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca de íons e a adsorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, a qual deriva das palavras gregas, zeo: que ferve, e lithos: pedra. Hoje em dia, esse termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns (PACE, 1990).

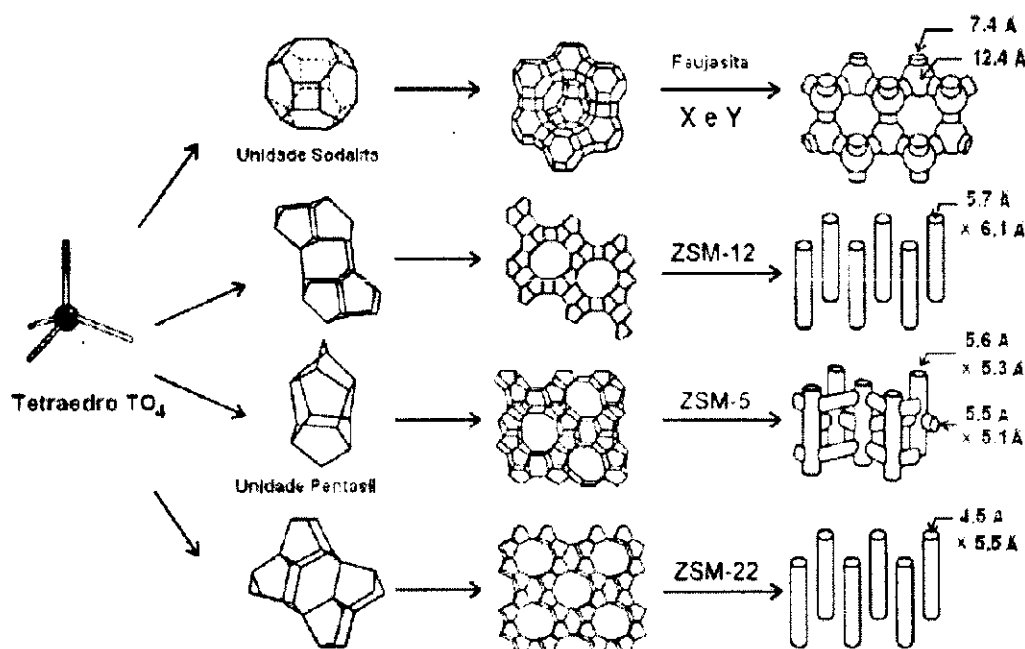
A estrutura de uma zeólita define a possibilidade de sua aplicação industrial tanto em processos físicos de separação e de purificação como em processos químicos de refino e petroquímica. Portanto, pode-se dizer que uma compreensão dos processos industriais que envolvem a zeólita leva obrigatoriamente ao conhecimento das estruturas porosas destes sólidos (GIANNETTO, 1990).

Variações tridimensionais dos arranjos dessas unidades básicas de construção produzem superestruturas com canais, cujas dimensões moleculares caracterizam as peneiras moleculares. Peneiras moleculares são sólidos porosos capazes de adsorver de forma seletiva moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. O sistema de poros pode ser uni-, bi- ou tridimensional, cuja dimensionalidade pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita ser desativada. Zeólitas tridimensionais apresentam uma maior mobilidade das moléculas reagentes no seu interior quando comparada a zeólitas unidimensionais, resultando conseqüentemente em uma menor possibilidade de bloqueio dos canais (ARENDS et al., 1997).

2.2.2 Estruturas Zeolíticas

A unidade estrutural básicas das zeólitas (Unidade Primária de Construção – UPC) está relacionada a uma configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo central, geralmente Si ou Al. As UPC's podem se combinar entre si formando as Unidades Secundárias de Construção (USC), que por sua vez podem se combinar originando as Unidades Terciárias de Construção (UTC), isto é, o material zeolítico. Dependendo de como esteja disposta essas combinações, pode-se obter diferentes zeólitas, possuindo propriedades distintas (MACEDO, 2007), na Figura 03 observa-se estruturas zeolíticas e as suas três Unidades de Construção Básica.

Figura 03: Estruturas de Algumas zeólitas e seus sistemas de microporos com suas respectivas dimensões.



Fonte: GIANNETO, 1990.

As interações tridimensionais levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam todo o material. Assim, cada tipo de zeólita possuirá uma estrutura cristalina bem definida com tamanhos de poros específicos (BRAGA e MORGON, 2007).

O tamanho dos poros das zeólitas depende fortemente de sua estrutura, podendo ser mais aberto ou mais fechado, dependendo do número de unidades TO_4 (SILVA, 2012). Quando se trabalha com poros de dimensões nanométricas, numa distribuição aproximadamente monodispersa, o acesso das moléculas ao seio do material dependerá de seu diâmetro cinético. Daí vem a definição do termo “peneira molecular”, pois há o acesso de algumas moléculas em detrimento de outras, baseado em seu diâmetro (GOMES, 2005).

Segundo a definição da IUPAC, os materiais porosos podem ser classificados como:

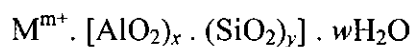
Sólidos Microporosos: $D_p \leq 2$ nm

Sólidos Mesoporosos: $2 \text{ nm} < D_p \leq 50$ nm

Sólidos Macroporosos: $D_p > 50$ nm

Onde: D_p é o diâmetro de poro.

A composição química de uma zeólita pode ser descrita a partir de três componentes: cátions de compensação (I), rede cristalina (II) e fase adsorvida (III), como representada pela fórmula empírica abaixo:



I II II

Onde: M é um cátion de valência m , $x+y$ e o número de tetraedros por célula unitária cristalográfica e x/y é razão silício/alumínio (ou simplesmente Si/Al).

A estrutura cristalina ou rede tridimensional, é construída por tetraedros de alumínio e silício identificados por TO_4 ($T = Si, Al$) ou $[SiO_4]^4$ e $[AlO_4]^5$ com átomos de oxigênio conectando os tetraedros vizinhos formando subunidades e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos que se repetem gerando o esqueleto cristalino, como mostra a Figura 04.

Figura 04: a) esquema da unidade básica da zeólita; b) esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion M^+ compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.

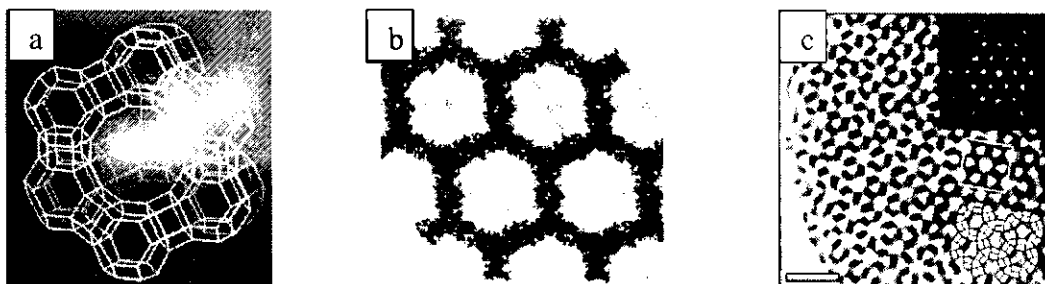


Fonte: adaptado de MARTINS e CARDOSO, 2006.

A presença de tetraedros de alumínio na rede gera cargas negativas devido à diferença entre as valências do Al (+3) e Si (+4) fazendo-se necessário a presença de um cátion, denominado compensador de carga, para manter a eletronegatividade da estrutura (GIANNETTO, 1990; PAYRA e DUTTA, 2003; GUISET e RIBEIRO, 2004). A quantidade de alumínio na rede pode variar de $\text{Si/Al} = 1$ até infinito. Quando esta razão for inferior a 1, não é possível a formação de zeólitas, pois segundo a regra proposta por Lowenstein, a existência de dois tetraedros de alumínio vizinhos gera uma repulsão eletrostática. Esta relação exerce uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas das zeólitas, principalmente sobre as catalíticas (ODDONE e PINTO, 2002).

Exemplos dos tipos de materiais (zeólitas, peneiras mesoporosas e sistema micro/mesoestruturado) que serão abordados neste trabalho podem ser visualizados na Figura 05.

Figura 05: (a) Estrutura da zeólita Y (FAU): poros determinados pela estrutura cristalina; (b) Peneira mesoporosa: paredes constituídas por tetraedros aleatoriamente ligados; (c) Micrografia (MET) de um zeogrid com sistema micro/mesoestruturado (barra = 10 nm).



Fonte: KREMER, 2003.

2.2.3 Propriedades das zeólitas

A primeira aplicação de importância de uma zeólita como catalisador ocorreu em 1962, no craqueamento catalítico de frações de petróleo (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Devido a uma combinação das propriedades exibidas por esses materiais permite que esta classe de sólidos seja empregada em uma diversa gama de funções. A eficiência das zeólitas em catálise deve-se a alguns aspectos peculiares desses materiais, as propriedades mais significativas podem ser citadas por Breck (1974).

- Alta área superficial específica e grande capacidade de adsorção;
- Alta estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Capacidade de troca iônica envolvendo cátions compensadores de carga da rede inorgânica;
- Forte potencial para o desenvolvimento de acidez;
- Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma ou peneiramento por tamanho ou forma das substâncias, sendo que a difusão intracristalina depende do tamanho do poro, da morfologia interna, das moléculas a serem transportadas, do meio e da temperatura.

2.2.4 Classificação das Zeólitas

Atualmente, os minerais de zeólitas são classificados segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela Structure Commission of the International Zeolite Association – IZA. Uma forma usual de se classificar as zeólitas leva em consideração à dimensão cristalográfica principal dos poros, a qual é determinada pelo número de átomos de oxigênio que formam os anéis através dos quais se penetra ao espaço intracristalino (GIANNETTO, 1990). A Tabela 01 apresenta alguns exemplos.

Tabela 01: Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros e número de átomos de oxigênio.

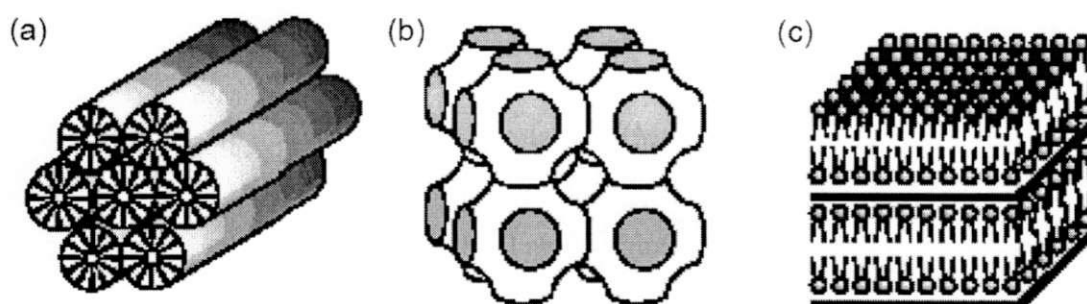
Classificação	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Zeólitas de microporo extragrande	18	$d > 12$	MCM-9, VPI-5, MCM-41
Zeólitas de microporo grande	12	$6 < d < 9$	Y, β , Ω , MOR, MCM-22
Zeólitas de microporo médio	10	$5 < d < 6$	ZSM-5, ZSM-11, MCM-22
Zeólitas de microporo pequeno	8	$3 < d < 5$	ZSM-11

Fonte: Modificada de GIANNETTO, 1990.

2.3 Peneira Molecular MCM-41

Sílica mesoporosa com elevada área superficial e volume de poros ganhou atenção considerável desde a descoberta do mesoporous peneiras moleculares M41S (*Mobil 41: Synthesis*) pelo cientista na Mobil Oil (BECK et al., 1992; MCCULLEN et al., 1995). Essas peneiras moleculares contêm silicatos e aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros conhecidos como na Figura 06: fase hexagonal (MCM-41), fase cúbica (MCM-48) e fase lamelar (MCM-50). Estes materiais apresentam distribuição uniforme de tamanho de poros, na faixa de mesoporos, variando de 2 a 10 nm. Dentre os membros da família M41S a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) é a mais pesquisada (BECK et al., 1992; SILVA, 2009).

Figura 06: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. (a) hexagonal (MCM-41); (b) cúbica (MCM-48); (c) lamelar (MCM-50) e seus respectivos difratogramas.



Fonte: BECK et al., 1992.

Segundo Beck e colaboradores (1992), a diferença entre esses materiais da mesma família é determinada pela relação surfactante/silício, valendo a ressalva que a MCM-41 é formada quando essa relação (surfactante/silício) é menor que 1.

As principais características da MCM-41 são:

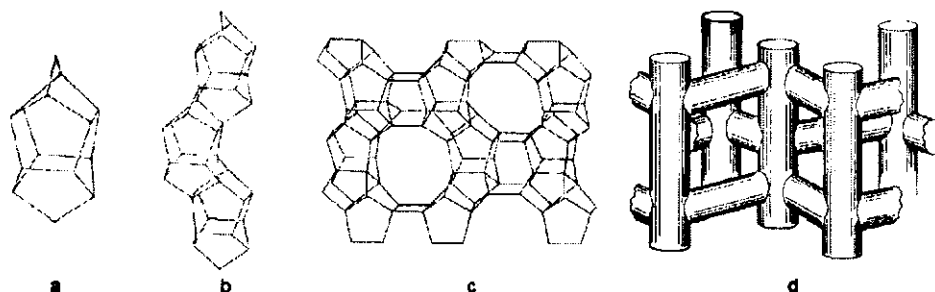
- Elevada área superficial específica;
- Elevada capacidade de adsorção de hidrocarbonetos e diâmetro de poros entre 1,5 a 10 nm em uma estreita distribuição de tamanho.

Os materiais M41S, diferente das zeólitas, possuem as paredes amorfas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica não possuem uma distribuição regular no espaço. A ordenação do material é devido ao arranjo dos poros (MARTINS e CARDOSO, 2006).

2.4 Zeólita ZSM-5

ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-Five*), onde “5” refere-se à abertura média dos poros em unidade de Angstroms) é uma zeólita sintética da família pentasil, correspondente ao tipo estrutural ZSM-5, de acordo com a classificação da IZA (*International Zeolite Association*). Na estrutura há ciclos de 5 tetraedros com cadeias que se combinam gerando um sistema com 2 tipos de canais elípticos com anéis de 10 membros, sendo eles retilíneos e sinuosos. Na Zeólita ZSM-5 não há cavidades e o volume poroso é formado pelos canais (SILVA, 2012).

Figura 07: As unidades estruturais do ZSM-5 (a e b), vista no [100] direção das camadas de cadeias de anel de cinco membros com ligações dupla (C) Esquema da estrutura do canal tridimensional simplificado ZSM-5 (d).



Fonte: KOKOTAILO et al., 1972.

Estrutura que consiste em anéis de cinco membros (Figura 06a), que são ligadas por arestas (Figura 07b). Cadeias são organizadas de forma superficial sobre anéis de 6 membros ligados um ao outro para formar estruturas em camadas, obtido através de poros composto de 10 blocos de construção tetraédricos dimensões de 0,54 nm × 0,56 nm (Figura 07c). Uma articulação espacial destas camadas resulta na formação do ZSM-5 característico da rede de poros tri-dimensional (Figura 07d). Esta rede é caracterizada pelo fato de os canais num plano vertical e por um grupo adicional de canais em zigue-zague, com dimensões de 0,51nm x 0,54 nm (GÖHLICH, 2011).

A cela da ZSM-5 contém 96 tetraedros, cuja fórmula empírica é dada pela equação 01 (GOMES, 2011):



sendo **N** o cátion de valência e **k**.

Para Gianneto (1990) propriedades como alto grau de uniformidade da estrutura microporosa, o tamanho de poro, a resistência térmica e hidrotérmica e a elevada acidez intrínseca da Zeólita ZSM-5 possibilitam a este material uma extensa gama de aplicações.

2.5 Sólidos micro/mesoporosos (compósitos)

Nos últimos anos têm-se despertado muitos interesses na preparação de materiais com sistemas combinados de micro/meso poros, que combinem as vantagens das zeólitas e das formas moleculares mesoporosas. Estes sistemas receberam vários nomes: compostos peneiras moleculares, sólidos com estrutura de poros hierárquico e zeólitas mesoporosas são alguns deles (PEREZ et al., 2010). O interesse por estes sólidos foi aumentado desde a sua criação em 2000 e, atualmente, há uma notável quantidade de trabalho relatado em aplicações de síntese, caracterização e catalítica destes sólidos (XIA & MOKAYA, 2004; TAO et al., 2006; CAICEDO-REALPE & PÉREZ-RAMIREZ, 2010).

Para as zeólitas microporosas podem-se citar uma série de vantagens e também, algumas desvantagens como exposto a seguir (NOTARI, 1996):

Vantagens

- Substituição isomórfica;
- Estrutura cristalina bem definida;
- Sítios ativos moderados a forte;
- Alta atividade e especificidade catalítica;
- Aplicações industriais definidas e bem consolidadas.

Desvantagens

- Diâmetro de poros máximo em torno de 0,75nm (CEJKA, 2005). Restringindo sua aplicação a reações que envolvem moléculas de pequeno diâmetro cinético;
- Alta resistência à transferência de massa;
- Síntese a altas temperaturas.

De maneira análoga pode-se listar as vantagens e desvantagens das peneiras moleculares mesoporosas (NOTARI, 1996):

Vantagens

- Substituição isomórfica;
- Diâmetro de poros ajustável (>1,5nm)
- Grande volume de poros e área superficial específica;
- Síntese em temperaturas moderadas;
- Baixa resistência à transferência de massa.

Desvantagens

- Baixa atividade e especificidade catalítica;
- Sítios catalíticos de força fraca ou moderada;
- Baixa estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Estabilidade estrutural dependendo do método de síntese.

Mediante a análise dessas vantagens e desvantagens relativas a cada material, uma solução possível é aproveitar as vantagens de cada tipo de peneira, produzindo um material que possua um diâmetro de poros dos materiais mesoporosos ordenados e, atividade e estabilidade análoga à das zeólitas microporosas. Um material ideal possuindo essas características deveria ser constituído por uma fase cristalina mesoestruturada (GONÇALVES, 2006). Sobre a preparação desses materiais micro/mesoporos verificar uma descrição no apêndice AP.A.

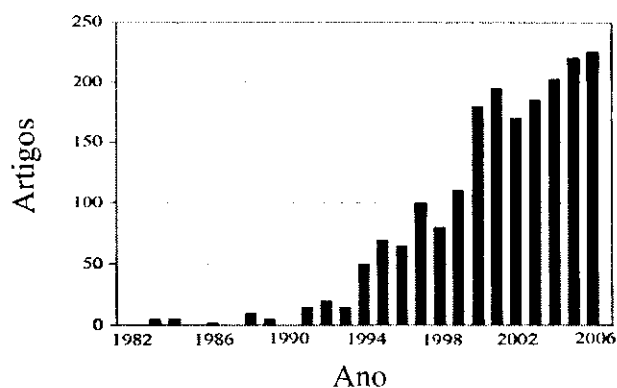
2.6 Membranas

2.6.1 Introdução

Cada vez mais as questões de energia tornam-se importantes e como resposta, as atividades em todo o mundo sobre as células combustíveis, células solares e baterias avançadas podem ser observadas. No entanto, são necessárias ações menos revolucionárias quando os processos de separação impulsionada termicamente são substituídos por aqueles à base de membrana. A energia necessária para alcançar algumas tarefas de separação de larga escala pode ser de uma ordem de grandeza menor quando se utilizam membranas comparadas com as separações térmicas tradicionais (KOROS, 2004).

Na última década, as membranas zeolíticas têm atraído intensivos esforços para pesquisa, devido às suas potenciais aplicações como a separação por membrana, membrana do reator catalítico, sensor químico, eletrodo, dispositivo opto-eletrônico, material de baixa constante dielétrica para uso como isolante elétrico, proteção ou isolamento camada (CARO & NOACK, 2010). A apresentação desse crescente interesse na pesquisa no campo de membranas zeolíticas pode ser observada através da Figura 08:

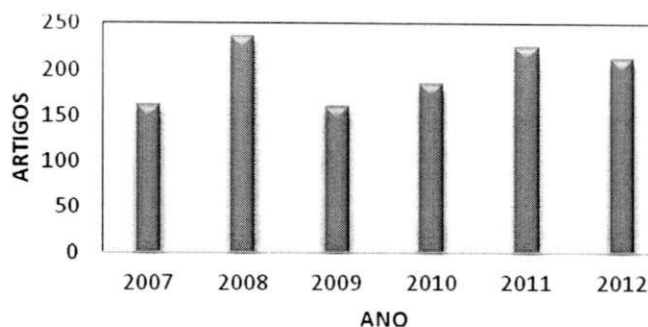
Figura 08: Desenvolvimento de artigos na literatura relacionados a membranas zeolíticas.



Fonte: CARO & NOACK, 2008.

Não encontrando a continuidade dos anos em uma literatura específica, realizou-se uma pesquisa dos anos de 2007-2012 na base de dados do *Science Direct* com a palavra “*Zeolite Membrane*” para observação da tendência de estudo na área de membranas zeolíticas. Esses dados estão sintetizados na Figura 09.

Figura 09: Desenvolvimento de artigos na literatura relacionados a membranas zeolíticas período 2007-2012.



Fonte: Dados da pesquisa.

A partir de 2007 analisando a Figura 09, observa-se uma média aproximada de 200 artigos publicados na área de membranas zeolíticas, o que infere que esta é uma área bastante promissora.

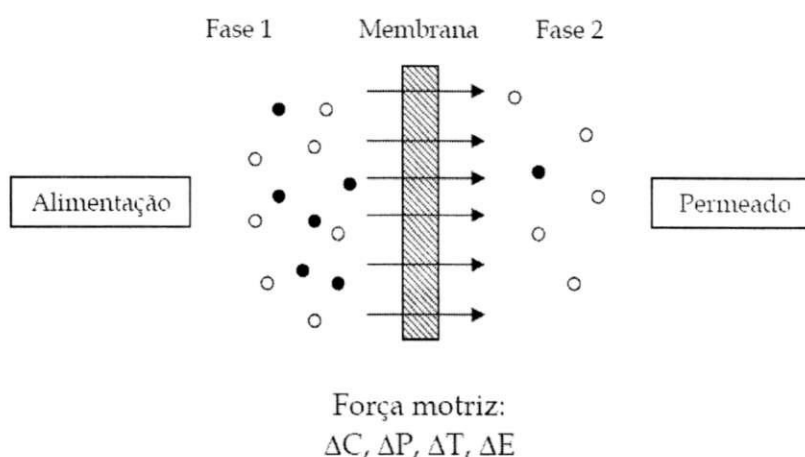
Entre as preparações de membrana são relatados progressos substanciais, que podem ser indicados através da preparação das membranas zeolíticas sendo apresentados na literatura os tipos: MOR (SATO et al., 2011), FAU (SANDSTRÖM et al., 2010), ZSM-5 (LI et al., 2008), SAPO-34 (LI et al., 2006), e Membranas Compósitas (ZHANG et al., 2008, IGLESIA et al., 2006).

2.6.2 Conceituação

HABERT et al., 2006 em seus estudos conceituou que uma membrana consiste em uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas nas fases. Quanto aos materiais de fabricação, as membranas podem ser divididas em dois grandes grupos: poliméricas e inorgânicas (materiais cerâmicos e metálicos). Comercialmente, a maior parte das membranas é de natureza polimérica devido ao seu menor custo de fabricação, características químicas e físicas variadas além da facilidade de formação de filmes. Quanto à morfologia, as membranas são classificadas como densas ou porosas, sendo que a escolha de uma determinada morfologia será função das características da superfície da membrana em contato com a solução que irá ser separada.

A membrana é o cerne de todos os processos e pode ser considerada como uma barreira seletiva entre duas fases, conforme ilustrado na Figura 10. A fase 1 consiste na alimentação e a fase 2 é o permeado. A separação é alcançada porque a membrana possui a habilidade de transportar um componente da mistura alimentada preferencialmente aos demais, como resultado de uma ou mais forças motrizes (FIGUEIREDO, 2008).

Figura 10: Desenho esquemático ilustrando um processo de separação de misturas usando membrana.



Fonte: MULDER, 1996.

O transporte das diferentes espécies pela membrana pode ocorrer por mecanismos diferentes: convectivo ou difusivo. O uso de um dos mecanismos ou ambos depende da força motriz empregada e da morfologia da membrana (DELCOLLE, 2010). Os exemplos da aplicação das tecnologias de separação por membrana são apresentados na Tabela 02.

Tabela 02: Resumo das tecnologias de separação por membrana.

	Princípio	Membrana	Alimentação	Força motriz
Microfiltração	Separção de compostos orgânicos e polímeros com intervalos de microporos 0,1 a 10 μm	Microporosa 0,1 - 10 μm	Líquido ou gás	Diferença de pressão 0,35 – 3,5 bar
	Separção da água e microsolutos de macromoléculas e colóides	Microporosa 1 - 100 nm	Líquido	Diferença de pressão 1,4 – 7,0 bar
Ultrafiltração	Passagem de solventes por meio de uma membrana densa que é permeável a solventes, mas não a solutos	Densa solução-difusão	Líquido	Diferença de pressão 7,0 – 70,0 bar
Osmose reversa	Componente da mistura de gases é removido através de um gradiente de pressão	Densa solução-difusão	Vapor de gás	Diferença de pressão 7,0 – 70,0 bar
Separação de gás				

Fonte: WEE et al., 2008.

2.6.3 Membranas Cerâmicas/Membranas Zeolíticas

As características estruturais das membranas são determinadas através do processo e dos materiais usados na fabricação das mesmas. Dentre os materiais usados para fabricação de membranas inorgânicas, os cerâmicos se destacam, pois permitem que as membranas de tais

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e composto MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

materiais obtenham alta velocidade tangencial, resultando em um regime de escoamento turbulento que previne a formação de incrustações e garante um alto fluxo de permeado. Dentre os diversos materiais cerâmicos usados na fabricação de membranas, estão: alumina, sílica, zircônia e titânia. Outras matérias-primas como mulita e cordierita também têm sido mencionadas na preparação de membranas cerâmicas (DELCOLLE, 2010).

Membranas minerais ou cerâmicas podem ser extremamente versáteis, visto que são feitas de materiais inorgânicos e, portanto, demonstram ter poucas das desvantagens associadas com membranas poliméricas. Camadas de alumina sinterizada não serão retiradas sob condições de alta temperatura, pressão ou queda de fluxo. Porém, deve-se lembrar que, ainda que a própria membrana seja muito resistente a parâmetros de operação extremos, a presença de materiais orgânicos no módulo limita seu desempenho (CHERYAN, 1998).

Algumas vantagens que as membranas cerâmicas apresentam (HABERT et al., 1997):

- Resistência à temperatura acima de 500 °C (especialmente no desenvolvimento de módulos e sistemas que trabalham acima de 700 °C);
- Boa resistência à 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 aplicação na indústria química; Longa vida na operação.

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

Membranas zeolíticas são aplicadas normalmente na desidratação do álcool, separação de moléculas de gás, separação de isômeros ou em processos químicos, incluindo reações de esterificação (DROBEK et al., 2012; LEE et al., 2013).

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

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

2.7 Processo de Separação emulsão óleo/água

Emulsões são dispersões coloidais, constituídas por uma fase dispersante e uma fase dispersa. A maior parte das emulsões tem como um dos componentes a água. Os efluentes oleosos constitui o principal problema de muitas indústrias, tais como: refinaria de petróleo, indústria petroquímica, indústria de processamento de metais, indústria de processamento de alimentos, têxtil, lubrificante metalurgia entre outras (BANAT et al., 2000; CHEN et al., 2009; ABBASI et al., 2010; YI et al., 2011).

O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água. O óleo livre é aquele que corresponde a uma fase visivelmente distinta da fase aquosa, ou seja, ele não se mistura com a água, e pela sua densidade aparece flutuando na superfície da água como gotículas em suspensão, sendo facilmente identificável na água oleosa. Enquanto o óleo emulsionado se encontra tão “intimidantemente” misturado e estabilizado na água que a sua presença não pode ser distinguida a olho nu (SHAW, 1975; RODRIGUES, 2009).

Microemulsões são formadas espontaneamente, ao contrário das macroemulsões (tamanho de gotícula: 200 – 500 nm) e miniemulsões (tamanho de gotículas: 100 – 400 nm), as microemulsões são isotrópicas e termodinamicamente estáveis. Além disso, estas são opticamente transparentes porque as gotículas de óleo e água são bastante pequenas (10 – 200 nm) no espalhamento de luz visível (KARIMNEZHAD, 1994).

A água contaminada por óleo pode ser tratada por diversos métodos e esta água pode ser re-utilizada ou disposta no meio ambiente, por este motivo é importante tratá-la (REIS, 1996).

Várias técnicas são utilizadas para separação de emulsões, tais como filtração em meios porosos, carvão ativado, tratamentos biológicos (lodos ativados de aeração biológica, filtros biológicos), ou tratamentos físicos, como separação por centrífugas, tanques de decantação (ARNOLD & STEWART, 2008). Também existem tratamentos utilizando membranas (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

Nos últimos anos os trabalhos de Fakhru'l-razi et al., 2009; Nataraj et al., 2011; Khemakhem et al., 2013 e Perego et al., 2013 utilizaram o método de separação por membranas e provaram que este atualmente é um dos melhores métodos para a separação de óleo a partir de misturas óleo/água devido as suas vantagens como:

- Altas eficiências de separação
- Facilidade de limpeza
- Instalação de tratamento compacta
- Automatização do processo de separação

A principal desvantagem deste método de separação é a incrustação, em que as partículas ficam depositadas na superfície da membrana ou nos poros (KUBOTA, 2010; REZAEI et al., 2011). Porém, este problema de incrustação pode ser solucionado com limpezas frequentes.

Para o processo de microfiltração dois arranjos podem ser utilizados o convencional e o tangencial. No método convencional a corrente de alimentação flui em direção perpendicular à superfície da membrana, enquanto na filtração tangencial, a alimentação se dá de forma paralela a membrana (DELCOLLE, 2010).

2.7.1 Processo de separação óleo/água utilizando membranas inorgânicas (Membranas Zeolíticas e Membranas compósitas)

A literatura com respeito à utilização de membranas inorgânicas no processo de separação emulsão óleo/água é escassa e, portanto apresentaremos os poucos trabalhos encontrados:

Foi realizado um estudo utilizando membranas cerâmicas tubulares (tubo único ou multicanais) onde é descrito a filtração tangencial de óleo altamente viscoso (425 MPas a 80°C), com temperaturas entre 120 e 130°C, pressões de 500 KPa e tamanhos de poro superiores a 0,1 μm (LAI & SMITH (2001)). Os resultados de fluxos foram na faixa de 2,2–3,1 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ e a vida útil para as membranas a uma velocidade tangencial de aproximadamente 7 m/s foi entre 10 e 12 h.

Foi desenvolvido um trabalho usando membranas zeolíticas NaA para o processo de separação de emulsões óleo/água (CUI et al., 2008). Os suportes (alumina) foram preparados com geometria tubular e a membrana zeolítica foi obtida a partir do processo hidrotérmico “in situ”. Foram obtidos tamanhos médios de poros entre 1,2 - 0,4 - 0,2 μm nas membranas zeolíticas. A concentração da emulsão óleo/água foi de 100 mg/L. Como resultado de rejeição de óleo foi de 99% para a membrana zeolítica com tamanho médio de poros de 1,2 μm .

No trabalho desenvolvido por Wen et al., 2013, o material denominado de ZCMFs foi preparado através da sementeira de cristais de silicalita. O experimento de separação ocorreu com a fixação do ZCMFs entre dois flanges de teflon, uma mistura de água/óleo (50% v/v), foi passada através de um tubo de vidro, e o líquido permeado foi coletado e analisado. Os óleos analisados no trabalho consistiram no éter de petróleo, cicloexano, óleo de soja, diesel e óleo cru, e o parâmetro de óleo residual apresentou o pior resultado para o diesel com 6ppm, enquanto para os demais óleos esta concentração ficou aproximadamente 2ppm.

No trabalho realizado por Zeng e Guo, 2014, o filme revestido pela estrutura MFI foi testado na separação óleo/água. Foi estudada a eficiência de separação da membrana, para a membrana primeiramente sem uso a eficiência é de 96%, e após a reciclagem da membrana, a eficiência de separação se mostrou elevada, demonstrando assim que a membrana preparada é viável para reutilização.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados a seguir os reagentes utilizados para a preparação dos materiais (ZSM-5, MCM-41, compósito ZSM-5-MCM-41, γ -alumina), bem como as metodologias detalhadas para obter efetividade na formação dos materiais desejados. Também serão expostas as técnicas utilizadas para caracterizar os materiais preparados. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

3.1 Síntese da Zeólita ZSM-5

3.1.1 Materiais

- ✓ Fonte de silício: Sílica Aerosil 380 (SiO_2 , Degussa).
- ✓ Fonte de Alumina: Aluminato de Sódio (NaAlO_2 , [Al: 50-56%], Fe máx. 0,05% e [Na: 40-45%], Aldrich).
- ✓ Agente mineralizante: Hidróxido de Sódio (NaOH , 97% Vetec).
- ✓ Direcionador de estrutura: Brometo de Tetrapropilamônio - TPABr ($((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBr}$, 99,9%, Aldrich).
- ✓ Co-direcionador de estrutura: etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,8%, Vetec).
- ✓ Solvente: Água Destilada.
- ✓ Corretor de pH: ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Vetec).

3.1.2 Metodologia

Este procedimento está baseado em uma patente (n° 8506248) registrada por LAU, 1987 e em artigo de MIGNONI et al., 2007.

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

Preparou-se uma solução contendo 10 g de H₂O e 2,064 g de NaOH. Adicionou-se a esta solução 0,455 g de aluminato de sódio. Em seguida foi adicionado 54,8 g de H₂O e 0,24 g de TPABr. Como co-direcionador de estrutura empregou-se 13,8 g de C₂H₅OH, após a completa homogeneização do sistema adicionou-se 9,0 g de SiO₂ e o gel formado foi mantido sob agitação por 30 min. O pH foi ajustado com H₂SO₄ para um valor de 11.

O gel assim preparado é colocado em autoclave de aço inoxidável com cadinho de teflon (80mL de capacidade) disposta na Figura 11, a quantidade de gel utilizada correspondeu a 70% da capacidade das fundas de teflon. A temperatura de cristalização empregada é de 150 °C por um período de 72h.

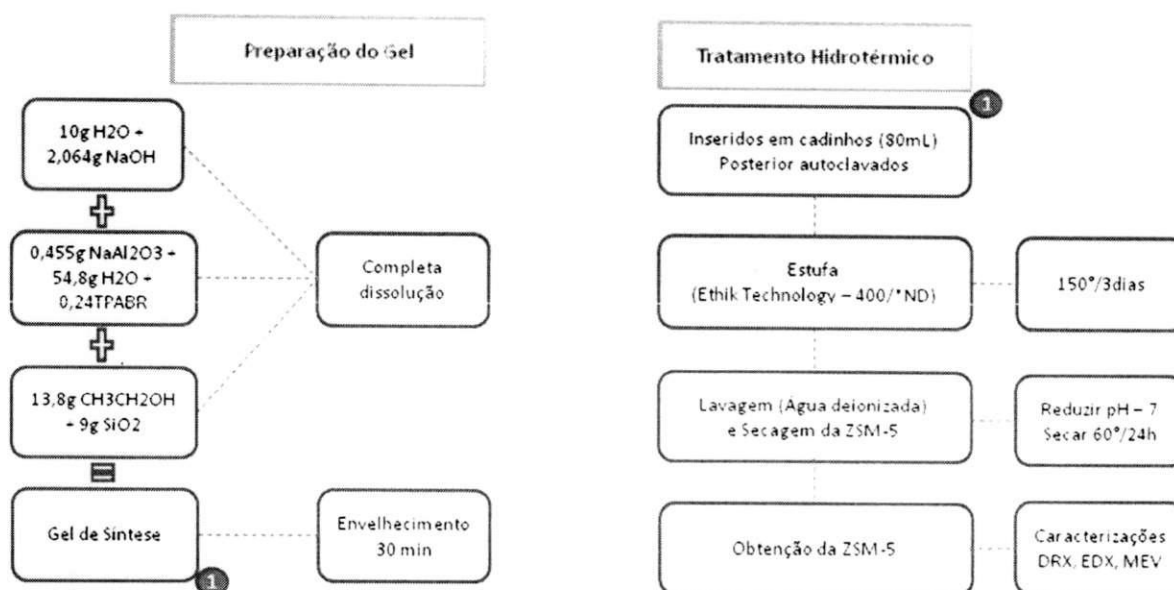
Figura 11: Imagem da autoclave de aço inoxidável (à esquerda) e reator de teflon (à direita), utilizados no processo de cristalização (tratamento hidrotérmico).



Após a etapa de cristalização, as autoclaves contendo os cristais de zeólita ZSM-5 foram resfriadas. O material obtido, contido no recipiente de teflon foi centrifugado e lavado com água destilada até pH neutro. O precipitado resultante foi transferido para um vidro de relógio, levado à estufa a uma temperatura de 60 °C por 24 horas e passado em peneira de malha 200 mesh com o objetivo de desaglomerar o material.

Na Figura 12 está apresentado o diagrama do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5.

Figura 12: Diagrama do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5

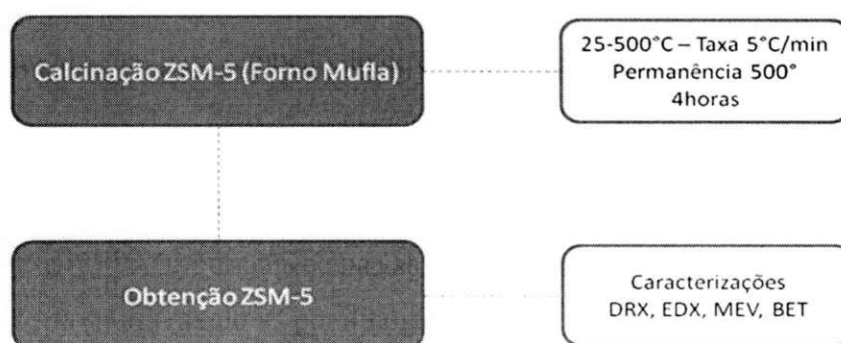


3.1.3 Tratamento térmico para remoção do direcionador estrutural (TPABr)

Com o objetivo de desobstruir os sistemas de canais da Zeólita ZSM-5, uma vez que, no final da síntese o TPABr permanece na estrutura da zeólita, o produto final foi submetido à calcinação em forno mufla a 500 °C por 4 horas.

Na Figura 13 está apresentado o diagrama do processo de calcinação.

Figura 13: Diagramado processo de calcinação.



3.2 Síntese da peneira molecular MCM-41

3.2.1 Materiais

- ✓ Fonte de silício: sílica aerosil 380 (SiO_2 , Degussa).
- ✓ Agente surfactante: brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, 99%, Vetec)
- ✓ Agente mineralizante: hidróxido de tetrametilamônio penta-hidratado ($\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 97%, Aldrich)
- ✓ Solvente: Água Destilada.

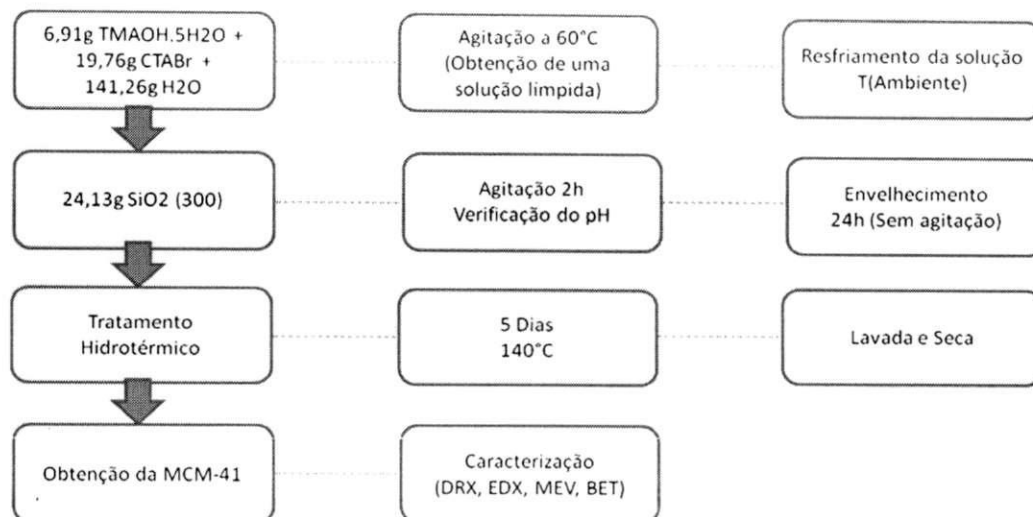
3.2.2 Metodologia

Este procedimento está baseado em Cheng et al., (1997). Primeiramente, dissolveram-se 6,91 g de $\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 19,76 g de CTABr em 141,26 g de água deionizada. Em seguida manteve-se a mistura sob agitação a 60 °C até a obtenção de uma solução límpida. Após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente (25 °C), adicionou-se 24,13 g da fonte de sílica (Aerosil - 380), agitando-se a solução por mais 2 h. Obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 12. A amostra foi envelhecida por 24 h sem agitação antes de seguir para o tratamento térmico, que foi realizado em autoclaves (Figura 11) sob pressão autógena e submetido ao tratamento térmico a 140 °C durante 5 dias.

Decorrido o tratamento térmico a amostra foi filtrada, lavada e seca em estufa a 60 °C por um período de 24h, o produto obtido em forma de pó foi e passado em peneira de malha 200 mesh com o objetivo de desaglomerar o material.

Na Figura 14 está apresentado o diagrama do processo de síntese para obtenção da peneira molecular MCM-41.

Figura 14: Diagrama do processo de síntese para obtenção da peneira molecular MCM-41.



3.3 Síntese do sólido micro/mesoporoso ZSM-5/MCM-41 (compósito)

3.3.1 Materiais

- ✓ Fonte de silício: Sílica Aerosil 200 (SiO₂, Degussa).
- ✓ Fonte de Alumina: Aluminato de Sódio (NaAlO₂, [Al: 50-56%], Fe máx. 0,05% e [Na: 40-45%], Aldrich).
- ✓ Agente mineralizante: Hidróxido de Sódio (NaOH, 97% Vetec).
- ✓ Direcionador de estrutura: Brometo de Tetrapropilamônio - TPABr ((CH₃CH₂CH₂)₄NBr, 99,9%, Aldrich).
- ✓ Co-direcionador de estrutura: etanol (C₂H₅OH, 99,8%, Vetec).
- ✓ Agente surfactante: brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, 99%, Vetec).
- ✓ Solvente: Água Destilada.

3.3.2 Metodologia

Para a preparação do sólido micro/mesoporoso (compósito ZSM-5/MCM-41) o procedimento foi baseado em García et al., 2005. Sementes de zeólitas obtidos nas fases iniciais (cristalização) de ZSM-5 estavam reunidas em torno de cetiltrimetilamônio (CTABr) para preparação das micelas do material mesoporoso. Desse modo, um gel de síntese de ZSM-5 foi preparado de acordo com um procedimento reportado por Mignoni et al., 2007 (composição do gel de síntese ver Tabela 03). O gel foi envelhecido durante 40 horas à temperatura ambiente e cristalizado a 90°C, sob pressão atmosférica, durante 6 dias a fim de promover o geração de sementes de zeólitas. Depois disso, a formação da mesoestrutura foi conseguida através da adição do surfactante (CTABr) e água à solução de sementes.

Tabela 03: Composição molar do gel de síntese do compósito ZSM-5/MCM-41.

Relação	Valor (Mol)
H ₂ O/SiO ₂	24
OH ⁻ /SiO ₂	0,35
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,0167
TPABr/SiO ₂	0,006
Na/SiO ₂	0,35
Álcool/SiO ₂	2

3.3.3 Tratamento térmico para remoção do direcionador estrutural TPABr do sólido micro/mesoporoso (compósito ZSM-5/MCM-41)

De maneira semelhante à realizada para retirada do direcionador da estrutura zeolítica ZSM-5 foi realizada a retirada do direcionador da estrutura micro/mesoporosa (compósito ZSM-5/MCM-41).

3.4 Preparação da membrana cerâmica (γ -Alumina)

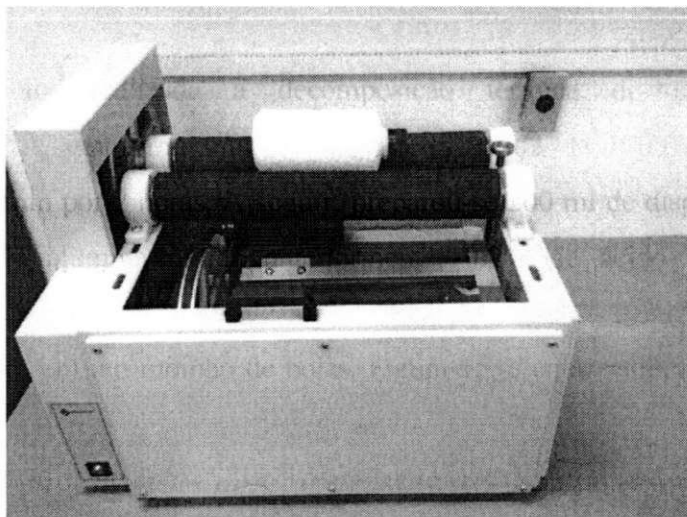
3.4.1 Materiais

- ✓ Sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 99%, Dinâmica)
- ✓ Ácido para-amino benzóico ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$)
- ✓ Ácido Oléico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)
- ✓ Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

3.4.2 Metodologia

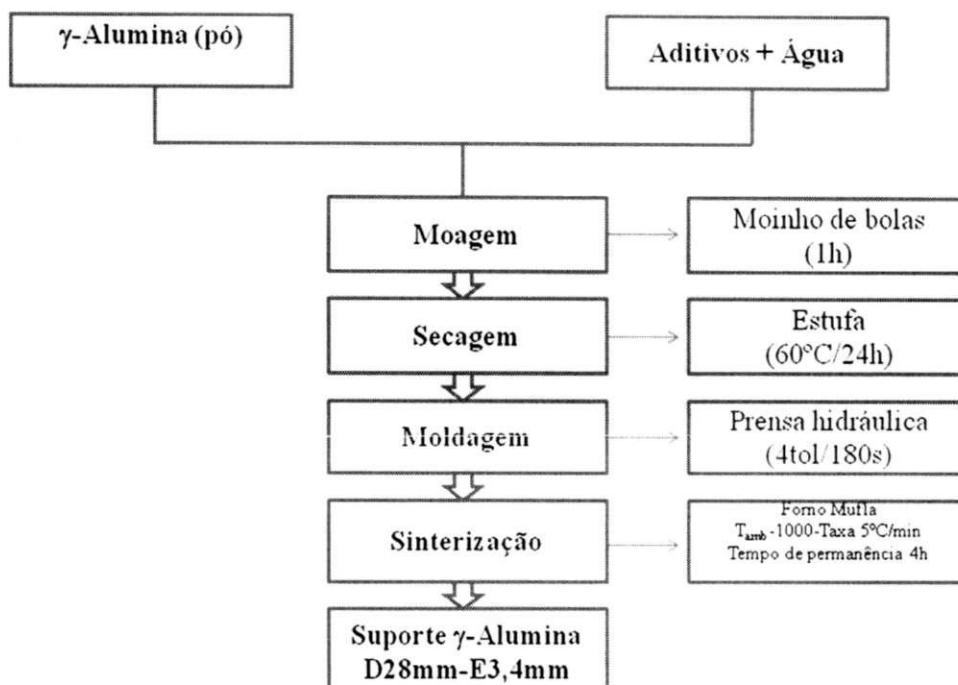
Inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) P.A, em forno mufla, a uma temperatura de 1000°C , utilizando taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ por 2 horas. A seguir, preparou-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina obtida anteriormente; 0,2% de ácido para-amino benzóico (dissolvido em álcool); 0,5 % de ácido oléico (lubrificante) e 59,3 % de álcool etílico. Moeu-se a mistura durante 1 hora em um moinho de bolas, Figura 15, e então colocou-se na estufa por 24 horas a 60°C .

Figura 15: Moinho de bolas.



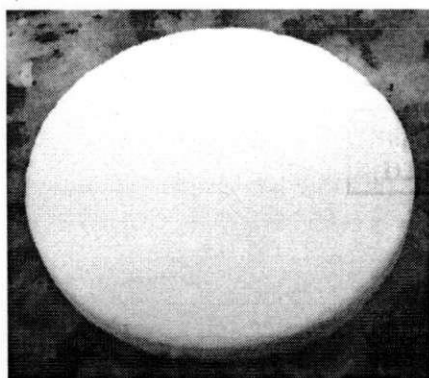
Na Figura 16 está apresentado o diagrama do processo de preparação da membrana cerâmica (γ -Alumina).

Figura 16: Diagrama simplificado para o processo de preparação da membrana cerâmica (γ -Alumina).



Após as etapas descritas no diagrama apresentado na Figura 16, a membrana cerâmica (γ -Alumina) foi obtida (dimensões: diâmetro 28mm e espessura 3,4mm) e pode ser mostrada na Figura 17.

Figura 17: Imagens da membrana cerâmica (γ -Alumina).



3.6 Caracterização

3.6.1 Difração de raios X (DRX)

Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ variando de acordo com a amostra. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A determinação do tamanho dos cristalitos de ZSM-5 foi realizada através da equação de Scherrer (Cullity, 1978), equação 1:

$$t_c = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(\theta) \quad (1)$$

onde:

t_c : tamanho médio dos cristalitos perpendicular ao plano relativo ao pico de difração (nm);

k : constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (geralmente assumidas como esférica igual a 0,94);

λ : comprimento de onda da radiação (nm);

β : largura a meia altura (rad).

3.6.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

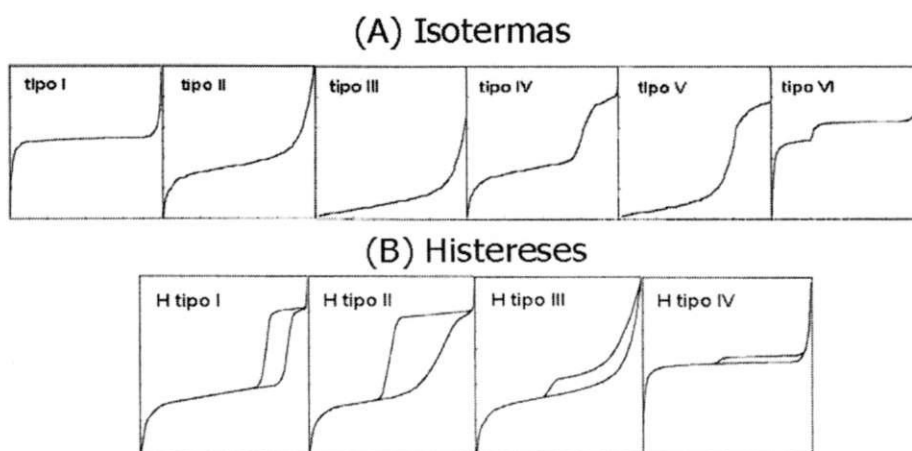
3.6.3 Adsorção Física de Nitrogênio (N₂)

As características texturais das amostras serão avaliadas pelas isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C usando um equipamento da marca Micromeritics ASAP 2020 numa faixa de pressão relativa (p/p_0) variando entre 0,02 a 1,0. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A IUPAC teve como base para se determinar as isotermas à análise de inúmeros experimentos, e a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de adsorção existentes (Ver Figura 19A).

Para a IUPAC as histereses, fenômeno em que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação, observada em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (Figura 19 (B)). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de tamanho não uniforme (H Tipo II). As histereses do tipo II e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV) (COSTA, 2008).

Figura 19: (A) Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC e (B) Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.



Fonte: Costa, 2008.

3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 acoplado a um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS). O procedimento de análise consistiu na preparação de aproximadamente 5 mg de amostra dispersa em 5 ml de acetona e homogeneizada manualmente. Com o auxílio de um conta-gotas, uma gota da amostra foi depositada sobre a superfície de um porta-amostra.

Em seguida, o porta-amostra contendo a amostra a ser analisada foi submetido a uma metalização, em um metalizador modelo SC -701 e marca Sanyu Electron para ser recoberto por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para a análise. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e também no Centro de Tecnologia e Estratégias do Nordeste (CETENE).

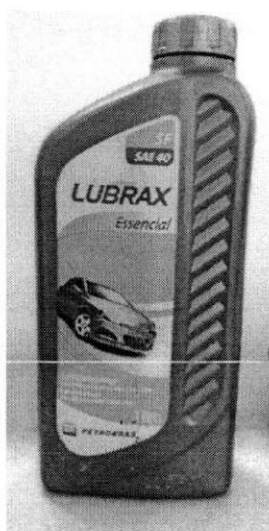
3.7 Testes de separação por membranas da emulsão óleo/água (sistema contínuo)

Preparação da emulsão óleo/água

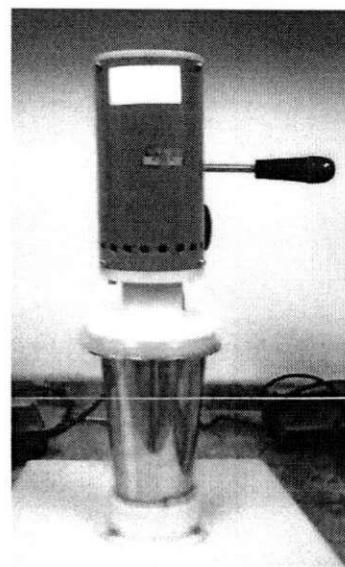
Foram produzidas emulsões óleo/água (efluente sintético) com concentração de 500 mg/L para a realização dos testes em coluna de separação por membrana (sistema contínuo).

Para a preparação das emulsões óleo/água foi utilizado o óleo lubrificante, da marca Lubrax (Figura 19a). Por meio de cálculos matemáticos determinou-se a quantidade de óleo a ser adicionado em água, obtendo-se as emulsões com a concentração desejada. Foi adicionado cloreto de sódio às emulsões na concentração de 5000 mg/L. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos. Na Figura 20 (b) encontra-se a ilustração do agitador de alta rotação utilizado nos experimentos.

Figura 20: Imagens: óleo lubrificante (a) e agitador de alta rotação (b).



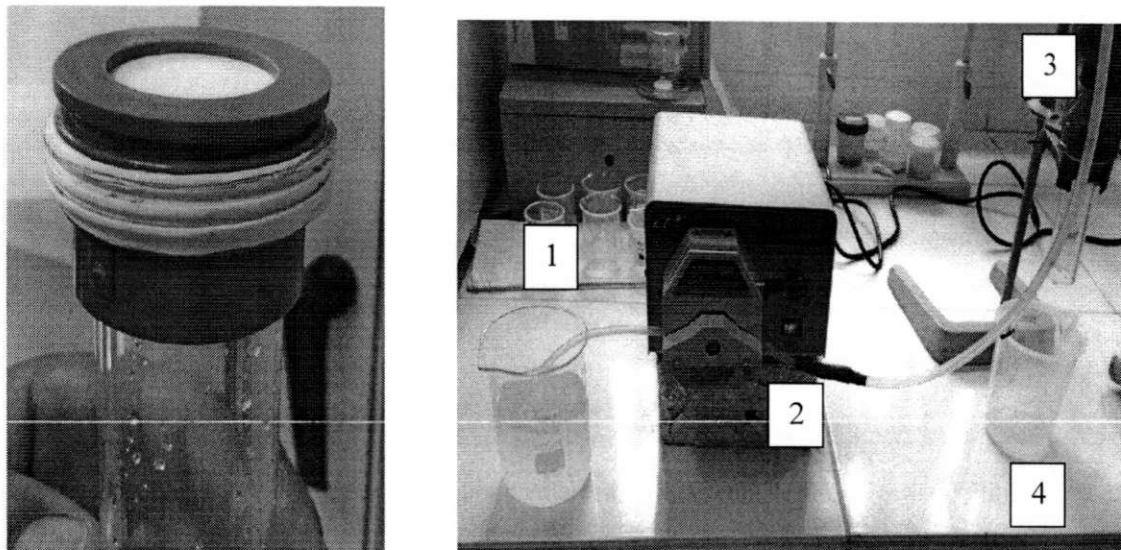
(a)



(b)

Para os ensaios de separação emulsão óleo/água foi utilizada uma coluna de separação de vidro como mostra a Figura 20a. A membrana inorgânica (γ -alumina, ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina ou Silicalita-MCM-41/ γ -alumina) foi inserida na coluna de separação, a qual foi acoplada a um sistema de fluxo contínuo, utilizando uma bomba peristáltica – Masterflex (Figura 20b). As membranas inorgânicas foram submetidas aos testes de separação óleo/água. As coletas do permeado foram realizadas em intervalos de 10 minutos por um período total de 60 minutos para cada membrana.

Figura 21: Coluna de vidro de separação por membrana (a) e sistema de fluxo contínuo utilizado para separação da emulsão óleo/água (b).



3.7.1 Determinação das concentrações de óleo e graxa

- *Método do Clorofórmio*

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 foram 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 teve como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo lubrificante.

- *Procedimento da Técnica*

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 5 ml 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 absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro. Por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

- *Coefficiente de Rejeição (R%)*

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

O coeficiente de rejeição (R%), é exposto na equação 2:

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que:

R%: Coeficiente de rejeição.

C_0 : concentração inicial (mg/L).

C : concentração final (mg/L).

CAPÍTULO 4

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e composto MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

UFCG/BIBLIOTECA/BC

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão descritos, analisados e discutidos os resultados relacionados à caracterização dos materiais: Zeólita ZSM-5, peneira molecular MCM-41, composto micro/mesoporoso e da γ -alumina (pó obtido pela decomposição do sulfato de alumínio), além disso, os resultados das membranas: cerâmica (γ -alumina), zeolítica (ZSM-5)/ γ -alumina), mesoporosa (MCM-41/ γ -alumina) e compósita (MFI-MCM-41/ γ -alumina).

Dos materiais preparados, foram selecionadas as membranas para serem avaliadas no sistema de separação óleo/água em fluxo contínuo.

4.1 Difração de raios X (DRX)

4.1.1 Zeólita ZSM-5

Nas Figuras 22 e 23 são apresentados os difratogramas de raios X da Zeólita ZSM-5 sintetizada e calcinada.

Figura 22: Difratograma de raios X da Zeólita ZSM-5 sintetizada.

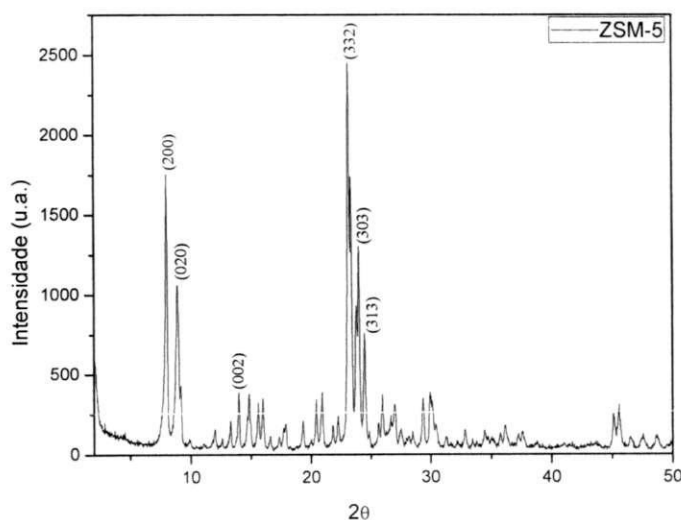
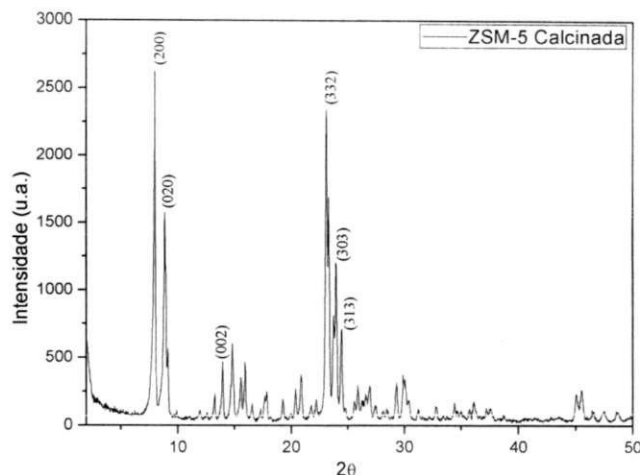


Figura 23: Difratoograma de raios X da Zeólita ZSM-5 calcinada.



A estrutura da Zeólita ZSM-5 pode ser verificada pela existência de cinco picos principais e mais intensos (Figura 22). Dois picos localizam-se em $2\theta = 7-9^\circ$ (duplete) e três picos em $2\theta = 23-25^\circ$ (tripleto). Observa-se também que a estrutura analisada não há presença de fases secundárias, apenas picos característicos da fase zeolítica ZSM-5. Analisando o DRX da Zeólita ZSM-5 sintetizada percebe-se que o duplete é menos intenso do que o tripleto, este fato está relacionada à presença do Brometo de Tetrapropilamônio – (TPABr) na estrutura da Zeólita ZSM-5 (SILVA, 2012).

Os parâmetros cristalográficos (tamanho médio de cristalito e dimensão de cela unitária) encontram-se dispostos na Tabela 04. A planilha para obtenção desses dados encontra-se no apêndice (AP.B e AP.C).

As dimensões de cela unitária para as zeólitas ZSM-5 sintetizada e calcinada estão em concordância com a literatura (International Zeolite Association – IZA), onde as variações observadas estão em torno de 3% para todas as amostras, as quais são consideradas desprezíveis.

O tamanho médio do cristalito (as amostras apresentadas neste trabalho) foi calculado através do software Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta) e a carta de apresentação do programa se encontra no Anexo C.

Tabela 04: Características estruturais das zeólitas ZSM-5 sintetizada e calcinada.

Amostras	Tamanho médio de cristalito (nm)	Dimensão de cela unitária (Å)		
		a	b	c
ZSM-5 (Sem calcinação padrão IZA)	--	20,022	19,899	13,383
ZSM-5 (Calcinada padrão IZA) (Anexo B)	--	19,879	20,107	13,369
ZSM-5 (sintetizada)	32,79	20,098	19,651	13,415
ZSM-5 (Calcinada)	47,38	21,052	19,437	12,834

4.1.2 Peneira Molecular MCM-41

Nas Figuras 24 e 25 são apresentados os difratogramas de raios x a baixo ângulo para a peneira molecular MCM-41 sintetizada e calcinada.

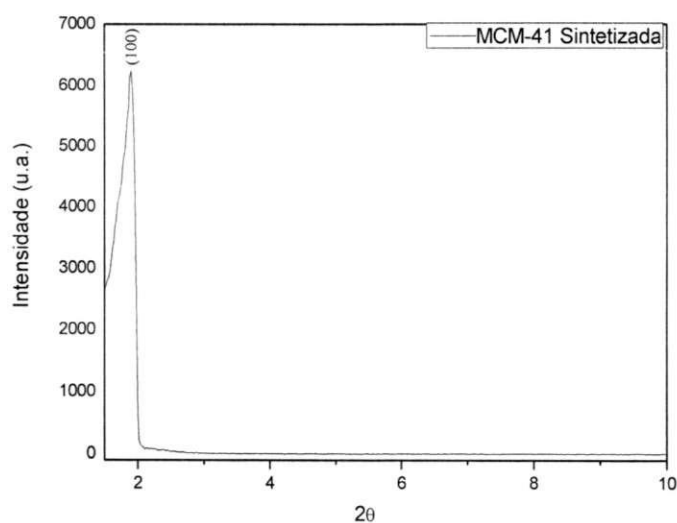
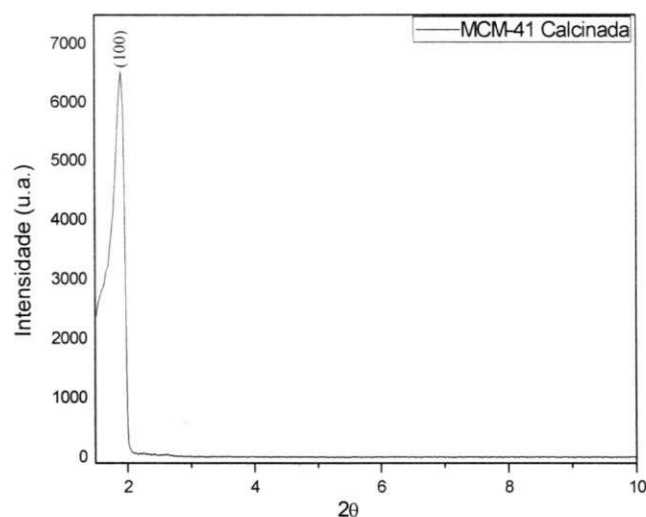
Figura 24: Difratograma de raios X da peneira molecular MCM-41 sintetizada.

Figura 25: Difratoograma de raios X da peneira molecular MCM-41 calcinada.



A obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41, pode ser confirmada pelo difratograma de raios X, apresentado na Figura 24, com a presença do pico bem definido que é indexada a reflexão (100), associado à simetria hexagonal (CRUZ, 2010), devido aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal formando um arranjo ordenado. Após a reação, a meso estrutura submete-se a uma re-organização, crescimento e cristalização durante o tratamento hidrotérmico. A temperatura é relativamente baixa, entre 95 – 100 °C. Vários fatores são importantes na síntese das peneiras moleculares, tais como, fontes de reagentes, Temperatura, remoção do direcionador, etc. (ZHAO & WAN, 2007).

Fica evidente, a partir da Figura 25, que o processo de retirada do direcionador (brometo de cetiltrimetilamônio) ocluído, não afetou a estrutura da MCM-41 sintetizada, pois o pico correspondente à fase hexagonal foi mantido.

O parâmetro cristalográfico da MCM-41 é obtido através do pico de reflexão do plano (100) (BECK et al., 1992). Na Tabela 05 estão apresentados os resultados para a peneira molecular MCM-41 sintetizada e calcinada. Os cálculos para alimentação da Tabela 05 se encontram no Anexo D.

Tabela 05: Resultados obtidos via difração de raios X do espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 da peneira molecular sintetizada e calcinada.

Propriedade	MCM-41 sintetizada	MCM-41 calcinada
2θ	1,920	1,900
d (Å)	46,025	46,497
a_0 (Å)	53,145	53,690

Com base nos valores apresentados na Tabela 05 não foram observadas mudanças significativas nos parâmetros do arranjo hexagonal para as amostras sintetizadas e calcinadas.

4.1.3 Compósito ZSM-5/MCM-41

Os padrões de DRX do compósito micro/mesoporoso (ZSM-5/MCM-41) antes e após calcinação estão apresentados nas Figuras 26 (a) e (b) e 27 (a) e (b).

Figura 26: Difratogramas de raios X do compósito (ZSM-5/MCM-41) sintetizado (a) 2θ - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b) 2θ - 3 a 50° .

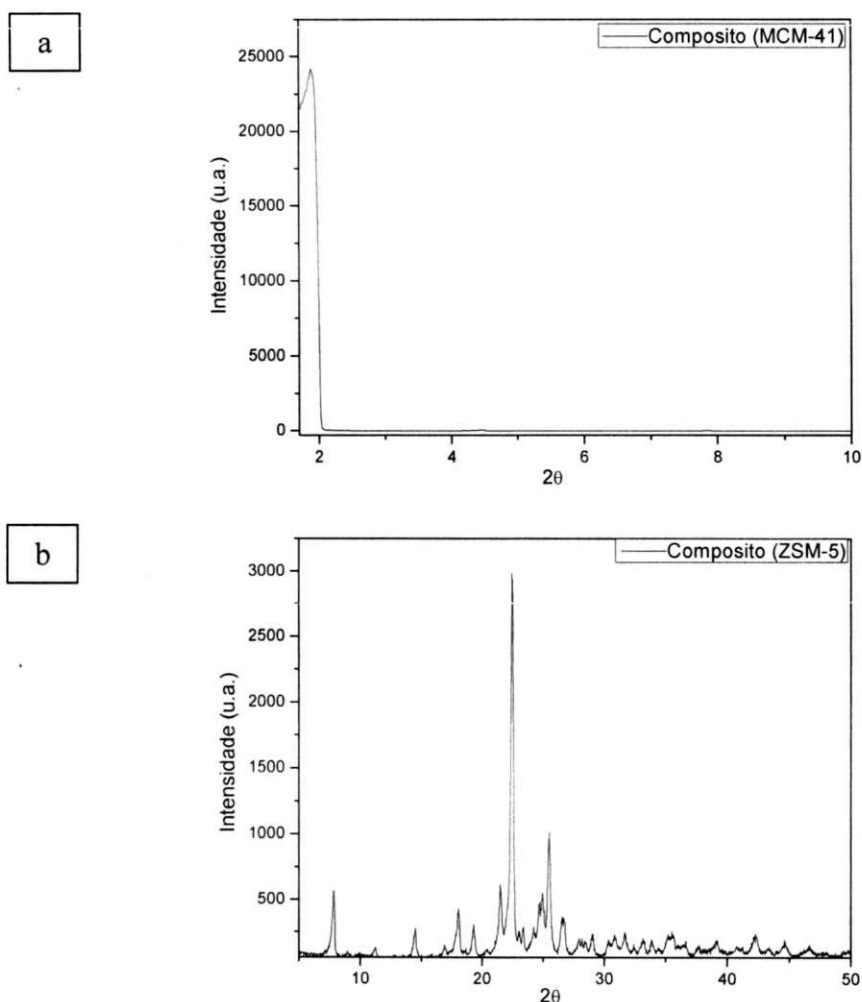
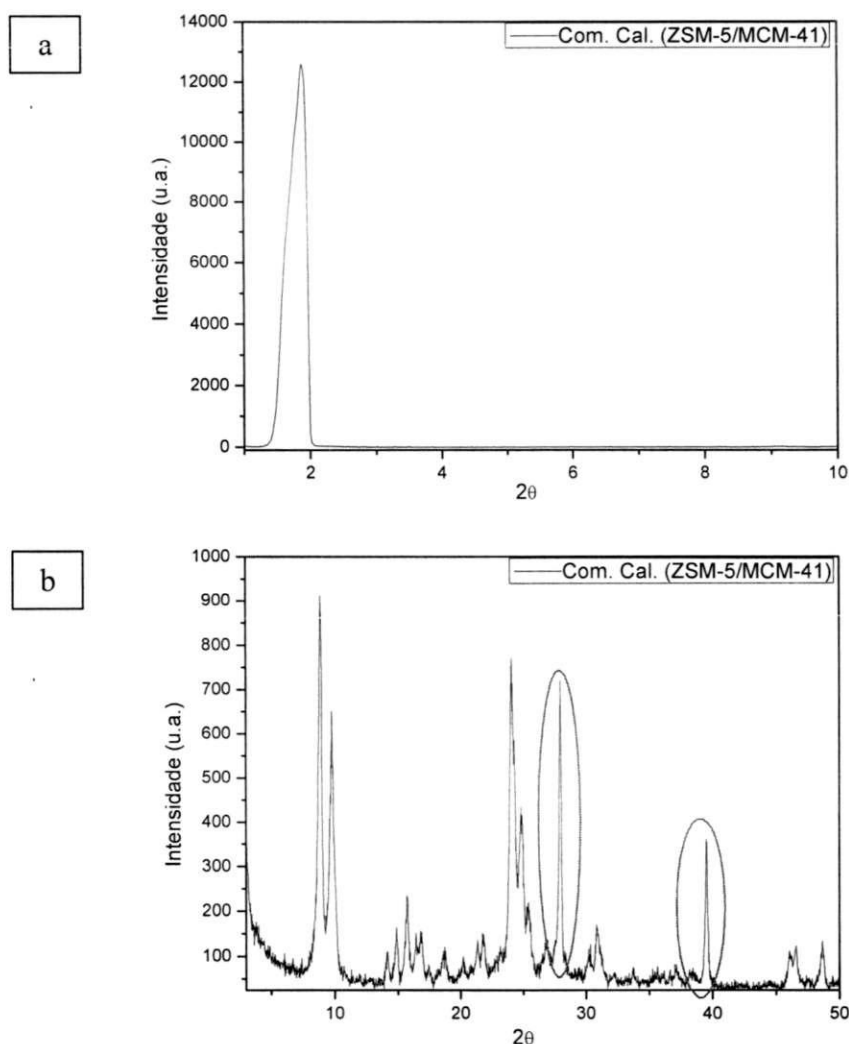


Figura 27: Difratogramas de raios X do composto (ZSM-5/MCM-41) calcinado (a) 2θ - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b) 2θ - 3 a 50° .



A análise do difratograma completo (baixo ângulo e alto ângulo) mostra duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura do composto (ZSM-5/MCM-41): a peneira molecular MCM-41 e a zeólita ZSM-5.

Ao comparar os difratogramas (Figura 27 (a e b)) com os difratogramas da peneira molecular MCM-41, obtida neste trabalho (Figura 24) e a zeólita ZSM-5 (Figura 22) verifica-se que os difratogramas apresentaram semelhanças para a fase mesoporosa MCM-41. Para a fase microporosa ZSM-5 a amostra inerente do composto explicitou contaminação por quartzo (picos localizados em $2\theta = 28^\circ$ e 39°) Ver Anexo C – AN.C.

As propriedades estruturais, obtidas a partir dos dados de difração de raios X, estão esquematizadas na Tabela 06.

Tabela 06: Parâmetros cristalográficos baseados na análise de via difração de raios x da estrutura micro/mesoestruturada (compósito)

Amostras	Tamanho médio de cristalito (nm)	Dimensão de cela unitária		
		2θ	d (Å)	a ₀ (Å)
Peneira molecular MCM-41 (Mesoporosidade)	--	1,88	46,993	54,263
Zeólita ZSM-5 (Microporosidade)	38,28	a (Å)	b (Å)	c (Å)
		19,437	18,181	12,562

Os resultados de distância interplanar (2θ) e raio ao centro do poro (a₀) indicam a formação da fase hexagonal que caracteriza as amostras da MCM-41 convencional (ver Tabela 05) e da fase de mesoporosidade do compósito (Tabela 06) estão de acordo com (COSTA, 2008), os valores apresentam uma discrepância de aproximadamente 8%, o que se considera aceitável no cálculo dos parâmetros cristalográficos. Para o material compósito, ocorre um deslocamento de tais planos na região de baixo ângulo, devido a uma reorganização da estrutura cristalina inicialmente formada (MCM-41), resultante do crescimento da fase microestruturada.

Realizou-se outra síntese com a intenção de eliminar as contaminações observadas na Figura 27b, a seguinte composição molar foi proposta de acordo com a Tabela 07.

Tabela 07: Composição molar do gel de síntese do compósito Silicalita/MCM-41.

Relação	Valor
H ₂ O/SiO ₂	24
OH ⁻ /SiO ₂	0,35
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	--
TPABr/SiO ₂	0,10
Na/SiO ₂	0,35
Álcool/SiO ₂	--

O novo sólido criado silicalita é a outra fase atribuída à estrutura MFI, nesta fase vale ressaltar que não se faz uso do alumínio, porém sua estrutura é semelhante a fase ZSM-5.

Os difratogramas de raios X da nova síntese do composto micro/mesoporoso (Silicalita/MCM-41) antes e após a calcinação estão apresentados nas Figuras 28 (a) e (b) e 29 (a) e (b) respectivamente.

Figura 28: Difratogramas de raios X do composto (Silicalita/MCM-41) sem calcinar (a) 2θ - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b) 2θ - 3 a 50° .

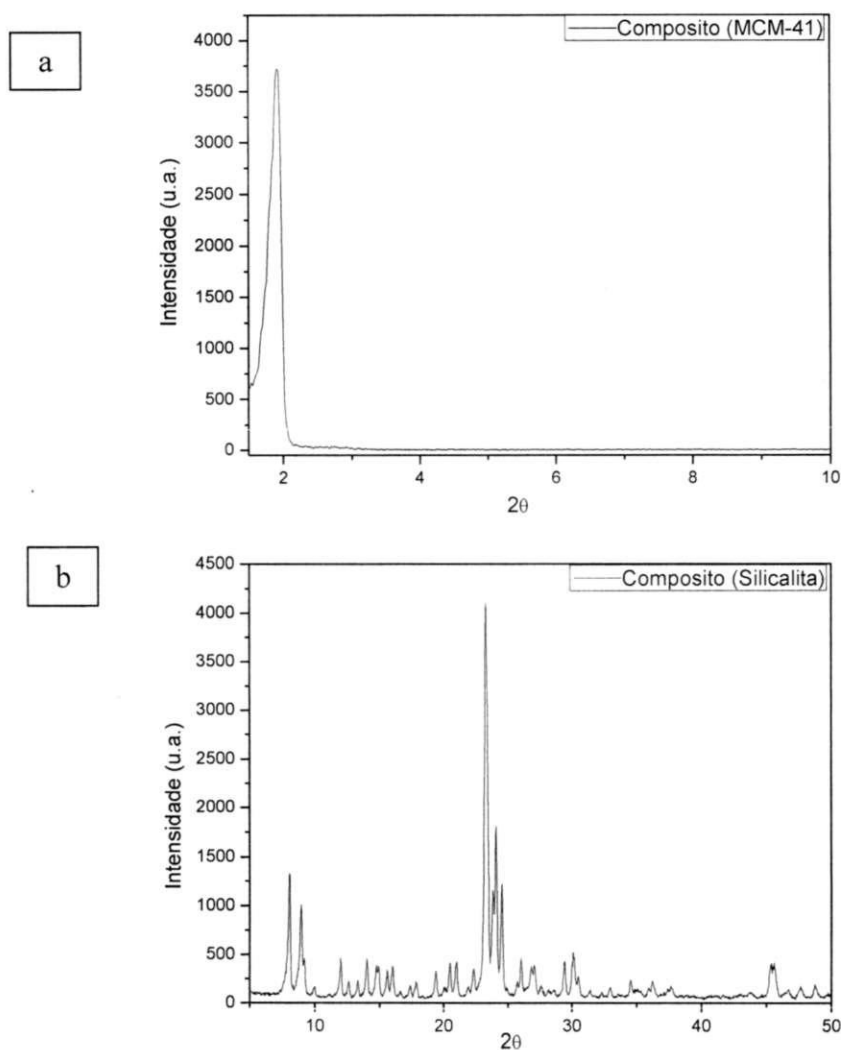
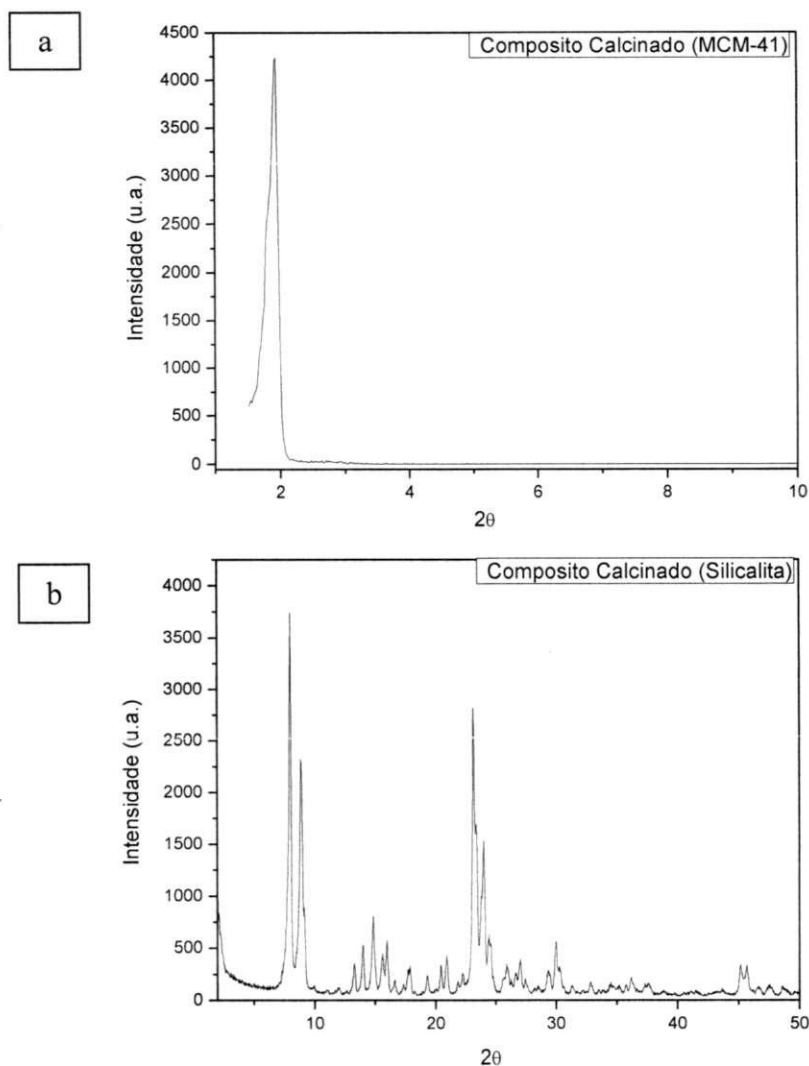


Figura 29: Difratoogramas de raios X do composto (Silicalita/MCM-41) sem calcinar (a) 2θ - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b) 2θ - 3 a 50° .



Analisando a Figura 29b, em que se apresenta a fase do composto calcinado referente à estrutura microporosa silicalita, percebe-se que não há impurezas presentes como as apresentadas na Figura 27b, evidenciando assim que a escolha pela modificação de composição molar da formação dos cristais de silicalita se mostrou eficaz.

Na Tabela 08 estão apresentadas as propriedades estruturais, obtidas a partir dos dados de difração de raios X do novo composto preparado.

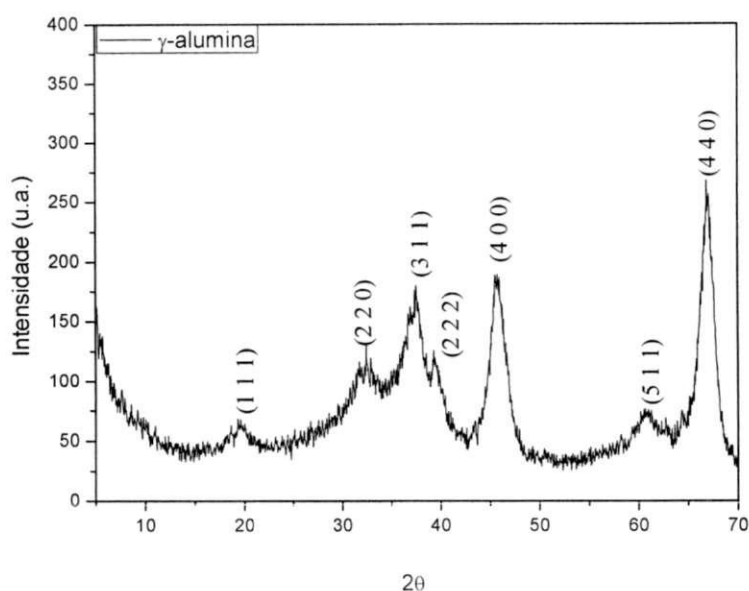
Tabela 08: Parâmetros cristalográficos baseados na análise de via difração de raios x da estrutura micro/mesoestruturada

Amostras (nova preparação)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Dimensão de cela unitária		
		2 θ	d (Å)	a ₀ (Å)
Peneira molecular MCM-41 (Mesoporosidade)	--	1,90	46,496	53,690
Zeólita Silicalita (Microporosidade)	36,18	a (Å)	b (Å)	c (Å)
		22,130	19,916	12,669

4.1.4 Membrana Cerâmica (γ -alumina)

O difratograma de raios X da amostra γ -alumina (em forma de pó) após a decomposição do sulfato de alumínio está mostrado na Figura 30.

Figura 30: Difratogramas de raios X da γ -alumina (pó), obtida a partir da decomposição térmica (temperatura de 1000 °C/2h), do sulfato de alumínio.



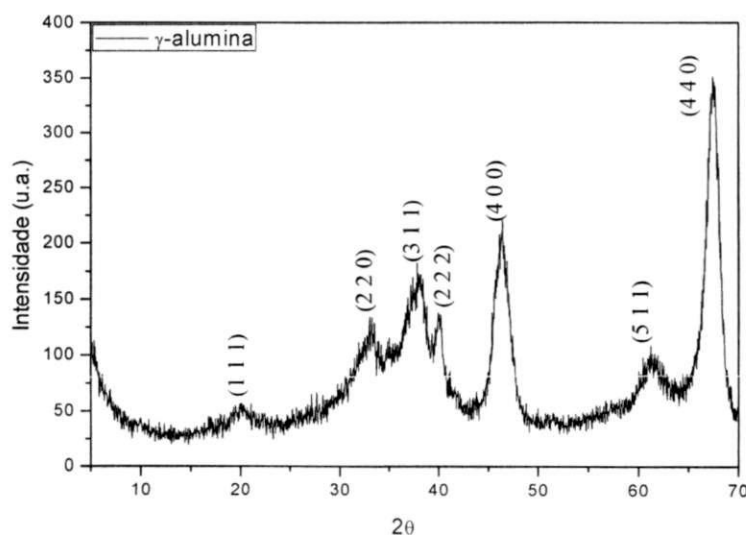
Observa-se (Figura 30) os picos característicos e bem resolvidos da fase γ -alumina. Com o auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data) foi identificado a presença de picos indicando a formação da fase γ -alumina encontra-se no anexo D. Não se observa a presença de outras fases ou impureza, evidenciando um material puro.

Foram adicionados aditivos antes dos processamentos. A adição dos ligantes visa à obtenção de compactos com maior resistência mecânica ao manuseio. O dispersante é utilizado para melhorar a dispersão dos pós e evitar a formação de aglomerados. Algumas vezes lubrificantes são requeridos para reduzir o atrito entre partículas e na parede do molde, diminuindo o desgaste da matriz (REED, 1987).

A presença dos aditivos permite que as partículas do pó cerâmico deslizem para um novo arranjo mais empacotado, promove a distribuição de pressão de forma equivalente durante o processo de prensagem, minimiza o surgimento de defeitos como delaminações ou trincas e, além disso, promove uma distribuição homogênea na densidade do corpo, fato este que é fundamental durante o processo de sinterização e para as propriedades do produto final (RICHERSON, 1992).

Estes processamentos foram: (i) moagem em moinho de bolas, (ii) secagem, (iii) desaglomeração, (iv) conformação dos corpos de prova e (v) sinterização. Após todos estes processos, foi realizada a análise de DRX da membrana cerâmica (Figura 31). Evidencia-se que a adição dos aditivos não influenciou no produto final porque os mesmos foram eliminados após o processo de sinterização.

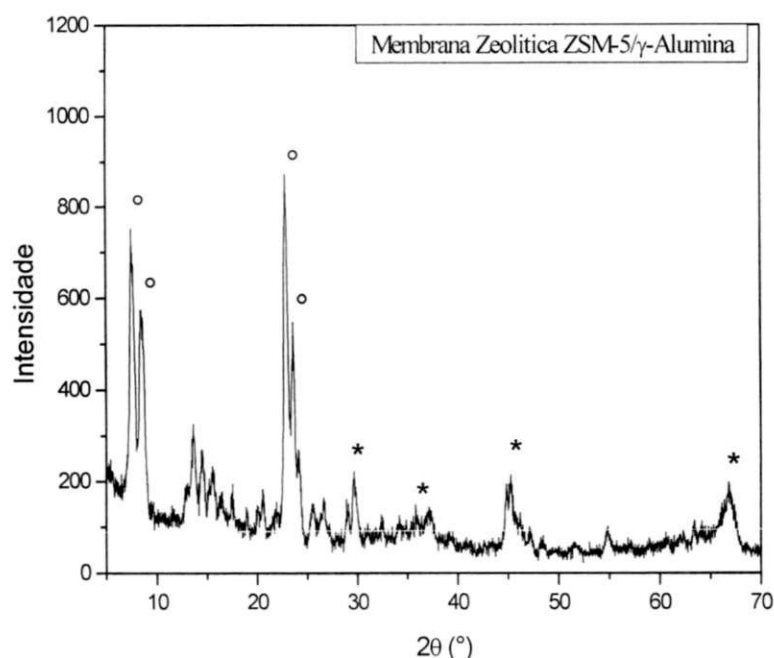
Figura 31: Difratoograma de raios X da γ -alumina (membrana cerâmica), obtido após moagem, compactação e conformação da γ -alumina (Decomposição térmica do sulfato de alumínio).



4.1.5 Membranas inorgânicas: (zeolítica ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósita Silicalita-MCM-41/ γ -alumina)

A análise de difração de raios X das membranas inorgânicas: zeolítica ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósita Silicalita-MCM-41/ γ -alumina estão expostas nas Figuras 32, 33 e 34 respectivamente.

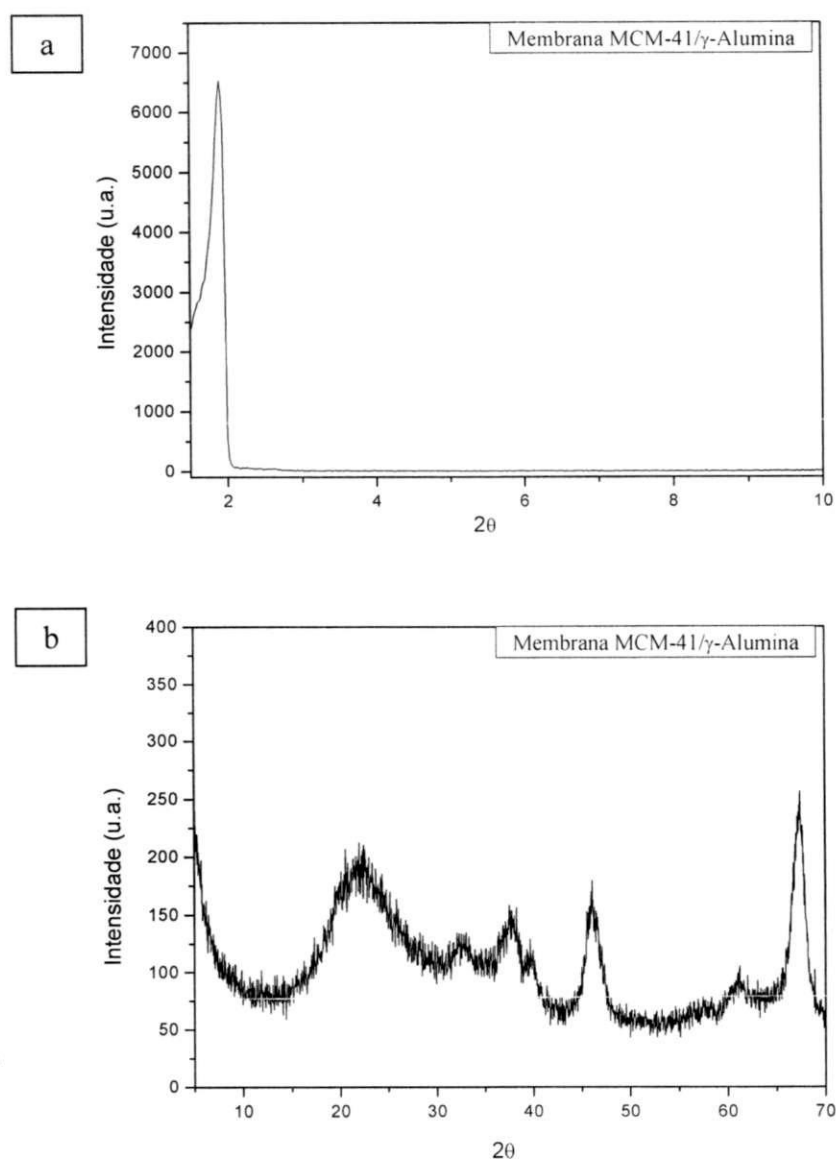
Figura 32: Difratoograma de raios X da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina).



A Figura 32 apresenta a confirmação da formação da estrutura da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina), realizada neste trabalho em decorrência da mistura mecânica. Pode-se observar distintamente a identificação dos picos relacionados à fase zeolítica ZSM-5 ($^{\circ}$) e os picos relacionados à fase correspondente da γ -alumina (PARVALESCU et al., 2007).

O difratograma de raios X da membrana inorgânica MCM-41/ γ -alumina é representado pela Figura 33 (a) baixo ângulo e (b) alto ângulo.

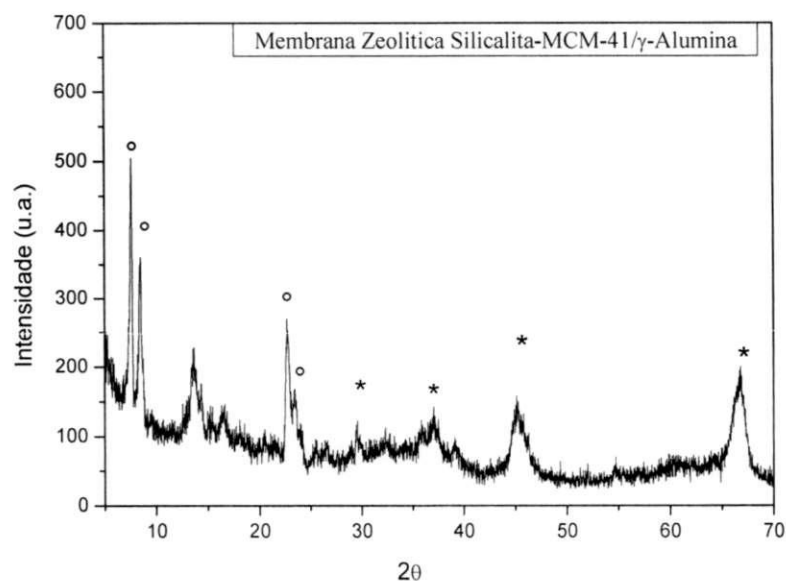
Figura 33: Difratoograma de raios X da membrana inorgânica (MCM-41/ γ -alumina (a) baixo ângulo e (b) alto ângulo).



Para difração de raios expostas na Figura 33 (a) e (b) foi necessário a realização da técnica em dois estágios, o primeiro a baixo ângulo, em que, verificou-se o pico referente a fase atribuída a MCM-41 e segundo estágio da técnica de difração de raios X foi realizada a alto ângulo para a visualização dos picos característicos da γ -alumina (CARTAXO, 2011), ficando comprovado que o processo de preparação da membrana via mistura mecânica e a posterior queima a 900°C não propiciou contaminação por surgimento de novas fases.

Na Figura 34 está apresentado o difratograma de raios X da membrana inorgânica: compósito Silicalita-MCM-41/ γ -alumina.

Figura 34: Difratograma de raios X da membrana inorgânica (compósito Silicalita-MCM-41/ γ -alumina).



Na Figura 34 observam-se os picos referentes à estrutura da silicalita ($^{\circ}$) de acordo com Lara-Medina et al., 2012. E os picos atribuídos com (*) a estrutura referente à γ -alumina, confirmando que a metodologia de mistura mecânica dos sólidos (Silicalita e γ -alumina) foi obtida com êxito.

4.2 Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 09 são apresentados os resultados de composição química das amostras (Zeólita ZSM-5, peneira molecular MCM-41, compósito ZSM-5/MCM-41 e do compósito Silicalita/MCM-41).

Tabela 09: Composição química das amostras calcinadas.

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Impurezas (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Peneira molecular MCM-41	99,8	--	0,2	--
Zeólita ZSM-5	92,6	7,1	0,3	13,0
Compósito (ZSM-5-MCM-41)	92,6	6,1	1,3	15,2
Compósito (Silicalita-MCM-41)	99,6	--	0,4	--

Por meio dos dados da Tabela 09, pode-se observar que a zeólita ZSM-5 apresenta um elevado percentual de óxido de silício (SiO₂) e baixo teor de óxido de alumínio (Al₂O₃) o que lhes confere uma relação SiO₂/Al₂O₃ de aproximadamente 13. Para Gianneto (1990), a razão SiO₂/Al₂O₃ para a síntese da zeólita ZSM-5 deve estar compreendida entre 15 e infinito, no entanto, podemos observar que a amostra de ZSM-5 apresentou valor um pouco abaixo (13,0) dos valores teoricamente previstos. Entretanto Payra e Dutta, 2003, dispõe em seu trabalho que a fase zeolítica da ZSM-5 pode ser obtida com uma razão SiO₂/Al₂O₃ inferior a 15, concordando com o resultado obtido neste trabalho.

Com relação à peneira molecular MCM-41, os resultados de composição química mostra que ela é basicamente constituída por sílica, fato este inerente das peneiras moleculares (SOUZA, 2009).

O compósito (ZSM-5-MCM-41) possui um valor de razão SiO₂/Al₂O₃ de 15,2 que é um valor maior que o resultado encontrado para a zeólita ZSM-5. Este fato pode ser explicado devido à interação das duas estruturas (zeólita ZSM-5 e peneira molecular MCM-41) e o novo compósito (Silicalita-MCM-41) como demonstrado apresenta um menor nível de impurezas quando comparado com o compósito (ZSM-5-MCM-41), concordando com os resultados apresentados por DRX.

4.3 Adsorção Física de Nitrogênio (N₂)

Nas Figuras 35 e 36 estão apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção física de N₂ a -196°C da zeólita ZSM-5 e peneira molecular MCM-41.

De maneira geral, as isotermas dos sólidos sintetizados (Figuras 35 e 36) foram classificadas seguindo as recomendações da IUPAC (GREGG & SING, 1982), como isotermas do tipo I ou IV, típicas de materiais microporosos e mesoporosos, respectivamente.

Figura 35: Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio da zeólita ZSM-5.

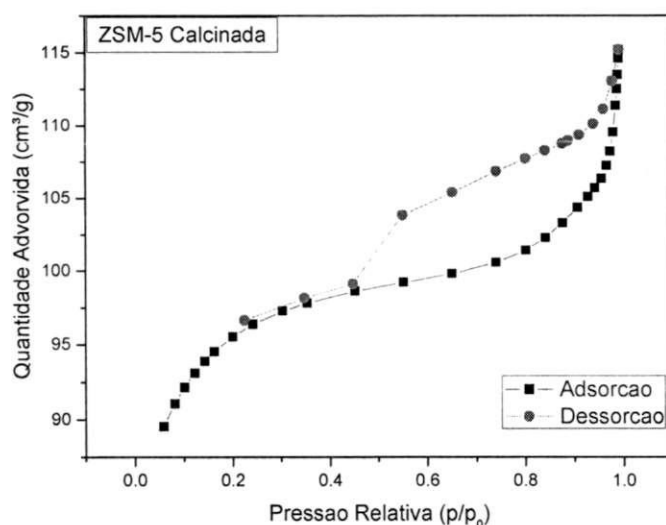
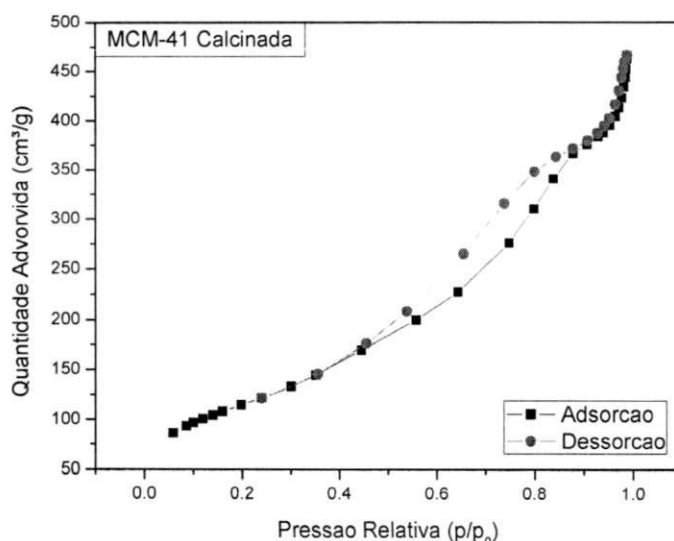


Figura 36: Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio da peneira molecular MCM-41.



A isoterma obtida na Figura 35 segue o comportamento da isoterma obtida por Scherer (2009) para zeólita ZSM-5, isto é, isoterma característica de um material microporoso.

De acordo com a isoterma de adsorção-dessorção da zeólita ZSM-5, é possível observar que a mesma apresenta histerese do tipo II, típica de materiais com sistemas de poros cilíndricos tamanhos uniformes ou não, ou formados a partir de aglomerados ou agregados de partículas aproximadamente esféricas. Esse tipo de histerese é atribuído geralmente, aos diferentes tamanhos de poros da entrada e no interior dos tubos ou a um diferente comportamento de adsorção e de dessorção nos poros cilíndricos. Essa característica de material, que apresenta um largo laço (*loop - Espaçamento entre curvas*) é típica de uma classe de materiais onde a pressão relativa p/p_0 varia de 0,15 a 1, indicando a presença de mesoporos confinada na estrutura do material para uma relação de pressão p/p_0 abaixo de 0,45 e uma larga estrutura de meso e macroporos para uma pressão p/p_0 acima de 0,45 (WANG et al., 2007; SILVA, 2012).

A isoterma verificada na Figura 36 é do tipo IV característico de materiais mesoporosos segundo Leofanti et al., 1998. As isotermas apresentam três regiões bem distintas (SCHMIDT et al., 1995), o processo inicial de adsorção ocorre em monocamada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,4 - 0,8$ ocorre à condensação capilar característico de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída à adsorção das multicamadas da superfície externa (SCHMIDT et al., 1995; SUVANTO et al., 2000; SOUSA, 2012; CHEN et al., 2012).

A curva de dessorção apresentou "*loop (Espaçamento entre curvas)*" de histerese do tipo H2 a pressões parciais (P/P_0) entre 0,4 – 0,8. Este comportamento corresponde a materiais porosos constituídos por cilindros abertos nas duas extremidades (SING, 1982; KHODACOV et al., 2005).

Nas Figuras 37 e 38 estão expostas as isotermas de adsorção-dessorção do composto ZSM-5-MCM-41 e Silicalita-MCM-41 respectivamente.

Figura 37: Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio do composto ZSM-5-MCM-41.

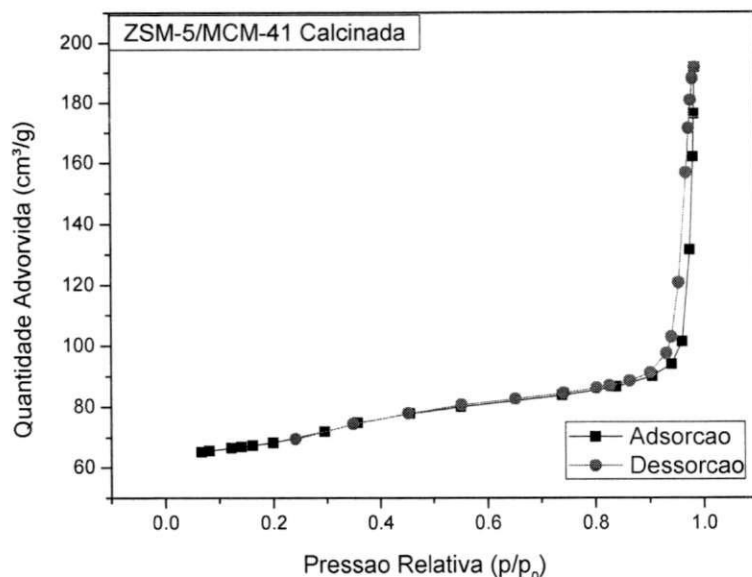
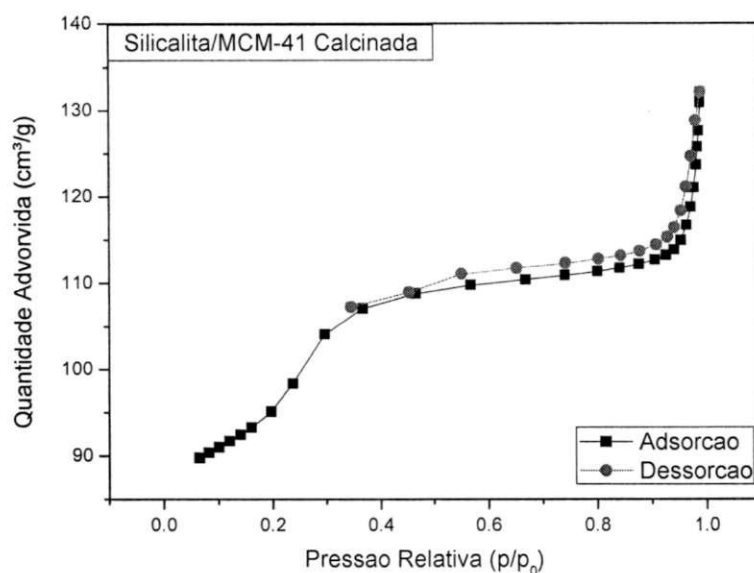


Figura 38: Isotermas de adsorção (-■-)/dessorção (-●-) de nitrogênio do composto Silicalita-MCM-41.



As isotermas obtidas na Figura 37 e 38 para o composto ZSM-5-MCM-41 e Silicalita-MCM-41 estão de acordo com o trabalho relatado por Mintova & Cejka, (2007). Verifica-se que estes materiais possuem dois tipos de poros micro e mesoporosos. O aumento de $P/P_0 < 0,05$ corresponde ao enchimento de microporos o volume pertencente à estrutura zeolítica. O aumento na quantidade adsorvido a pressão relativa $P/P_0 = 0,3-0,4$ indica a presença de mesoporos que são formados através da reação simultânea de uma solução

contendo sementes de zeólito ZSM-5 e mesoporosos atribuídos a MCM-41. O ciclo de histerese em $P/P_0 > 0,7$ pode ser relacionado com a condensação capilar nos vazios interpartículas (PREKESOVA-FOJTÍKOVÁ et al., 2006).

Na Tabela 10 são apresentadas às características texturais para os materiais preparados.

Tabela 10: Dados da análise textural das amostras obtidos por adsorção física de N_2 .

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	Volume de microporos	Volume de mesoporos primário	Volume de mesoporos Secundário	Volume total de poros
			$V_p^{microporos^*}$ (cm^3/g)	$V_p^{mesoporos^*}$ (cm^3/g)	$V_p^{mesoporos^{**}}$ (cm^3/g)	V_p^{total} (cm^3/g)
ZSM-5	324	82	0,11	0,03	0,03	0,17
MCM-41	695	358	0,01	0,7	0,05	0,76
ZSM-5-MCM-41	321	168	0,08	0,08	0,03	0,19
Silicalita-MCM-41	429	144	0,07	0,20	0,02	0,29

S_{BET} = Área superficial específica; S_{ext} = área superficial externa; V_p^{total} = volume de poros total; $V_p^{microporos}$ = volume de microporos; $V_p^{mesoporos^*}$ = volume de mesoporos primários; $V_p^{mesoporos^{**}}$ = volume de mesoporos secundários (Ver anexo F).

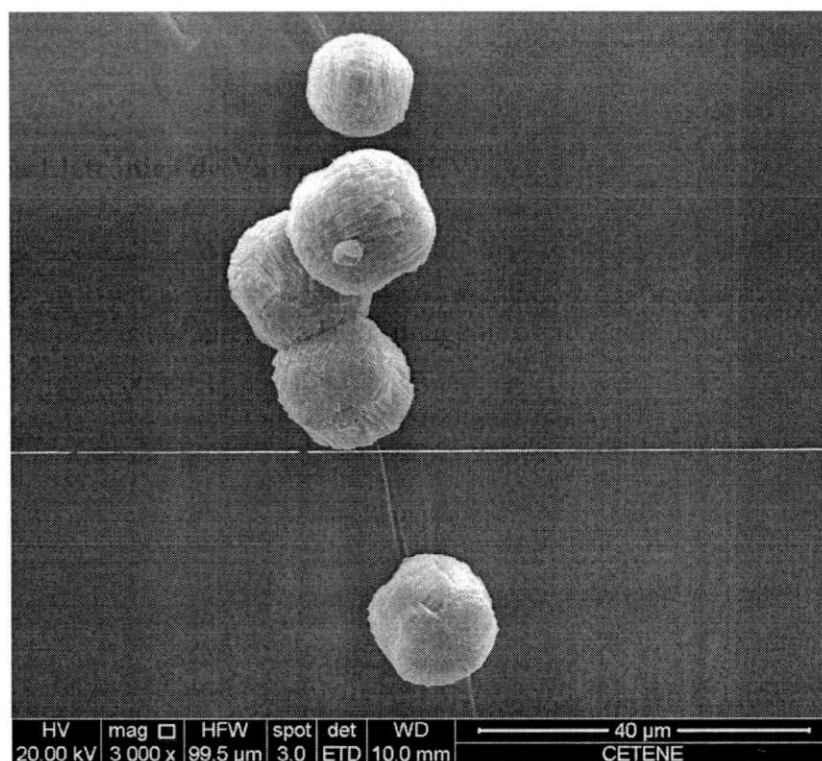
Os valores descritos na Tabela 10 estão de acordo com a literatura Silva, (2012) para a estrutura zeolítica ZSM-5, Sousa, (2012) para a peneira molecular MCM-41 e para o compósito ZSM-5-MCM-41 os resultados corroboram com o trabalho realizado por Gonçalves, (2006).

Observa-se mesoporos no compósito Silicalita-MCM-41, evidenciando assim uma formação desta fase no compósito preparado, e está de acordo com os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de varredura (apresentado na Figura 43).

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 39 está apresentada a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZSM-5 calcinada.

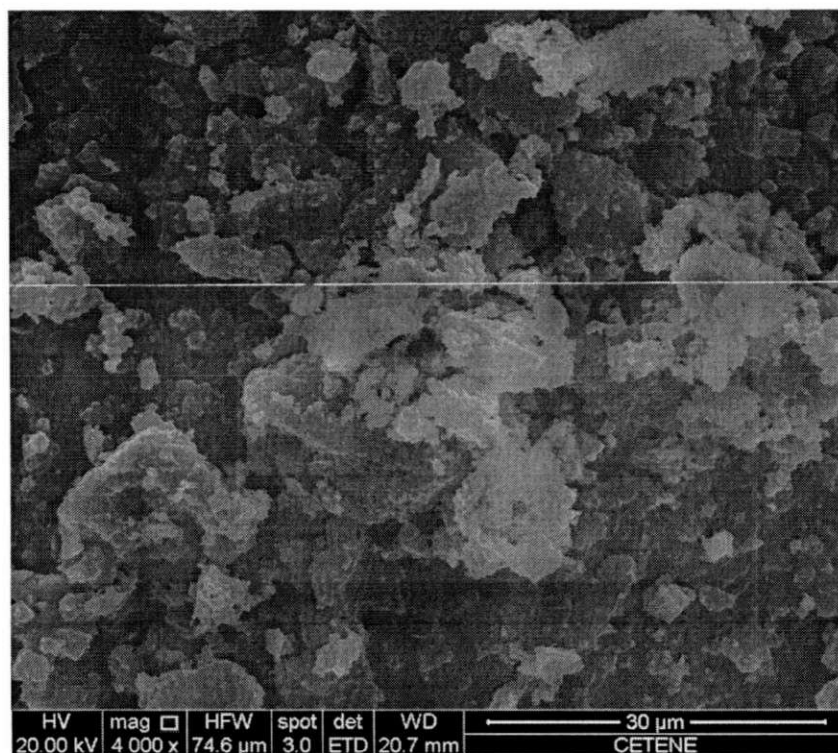
Figura 39: Micrografia da Zeólita ZSM-5 (ampliada 3000 vezes).



Observa-se por meio da micrografia da zeólita ZSM-5 (Figura 39) aglomerados de partículas com tamanho médio de 18,1μ, cujo crescimento e distribuição são uniformes com aspecto morfológico regular sem fissuras nas superfícies e formato aproximadamente esféricos (RAMYA et al., 2012).

A Figura 40 apresenta imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular MCM-41 calcinada.

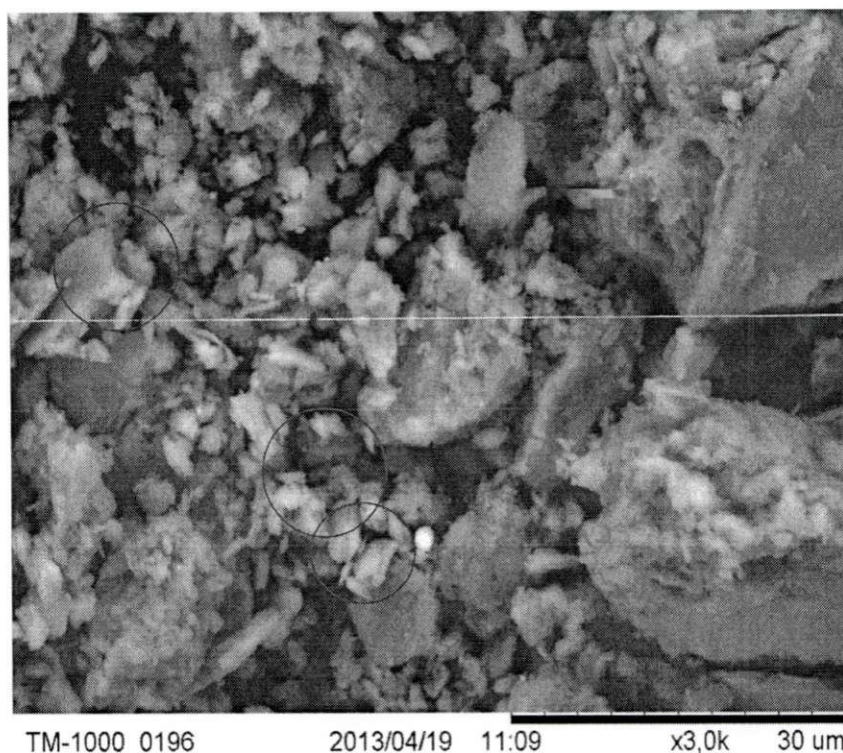
Figura 40: Micrografia da peneira molecular MCM-41 (ampliada 4000 vezes).



A morfologia das partículas para os materiais mesoporosos é variável. Observou-se que a amostra é constituída de partículas que formam agregados irregulares, no entanto, a presença de partículas irregulares não quer dizer que o material obtido seja uma peneira mesoporosa desorganizada. Esta irregularidade nas partículas observadas na Figura 40 pode ser atribuída à solubilização da sílica que é acompanhada pela formação muito rápida de um grande número de núcleos, que devido à supersaturação do sistema levam a produção de agregados de pequenos cristalitos, não permitindo a organização de partículas com visível hábito hexagonal (SOUSA, 2012).

Na Figura 41 está exposta a micrografia do composto (ZSM-5-MCM-41).

Figura 41: Micrografia do compósito ZSM-5/MCM-41 (ampliada 3000 vezes).



Observam-se partículas em forma cúbica inerentes da estrutura da ZSM-5 (Tang, et al., 2012) e a formação de material mesoporos não ordenado da estrutura MCM-41 como descreve Li, et al., 2013. A evidência de poucas partículas de ZSM-5, pode ser atribuída a um longo período de cristalização da fase de formação da ZSM-5 (6 dias), fazendo com que as partículas adquirissem uma mudança de fase que não corresponde a estrutura da ZSM-5, como observa-se as contaminações na Figura 27b. Portanto, este resultados corrobora com os resultados apresentados por DRX.

Nas Figuras 42 (a e b) estão apresentados os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito preparado silicalita-MCM-41, com distintas ampliações.

Figura 42: Micrografia do compósito Silicalita-MCM-41 (Ampliada 20000 vezes).

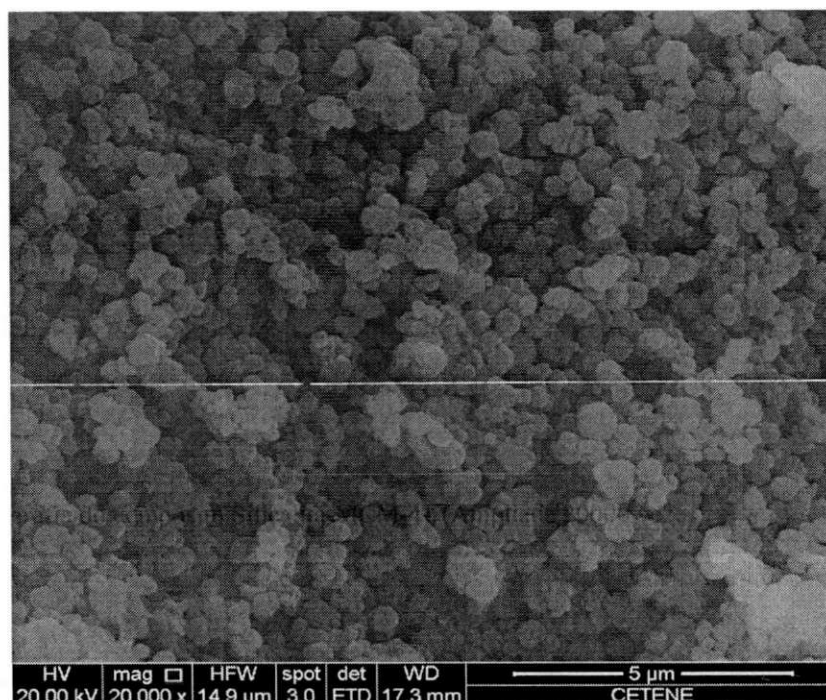
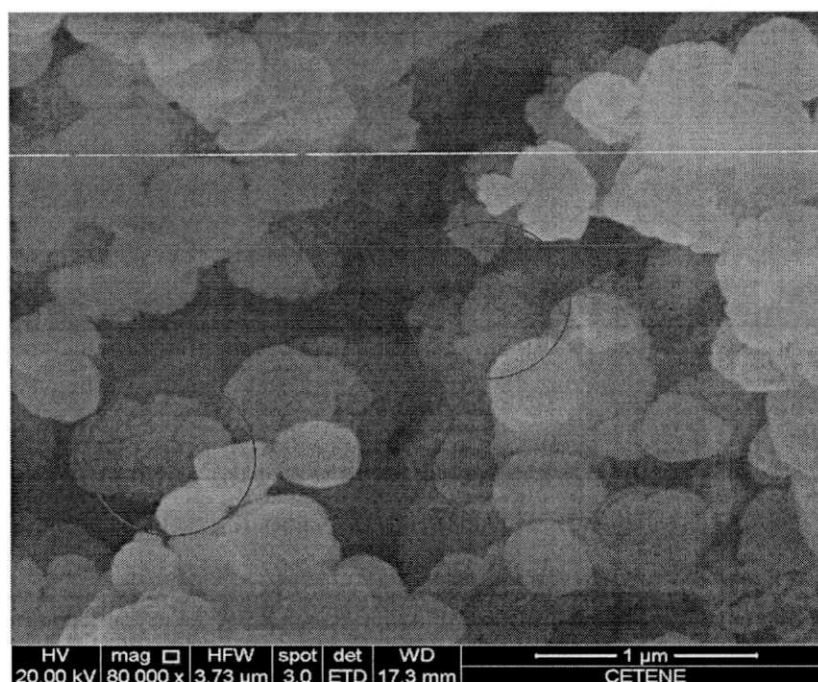


Figura 43: Micrografia do compósito Silicalita-MCM-41 (80000 vezes).

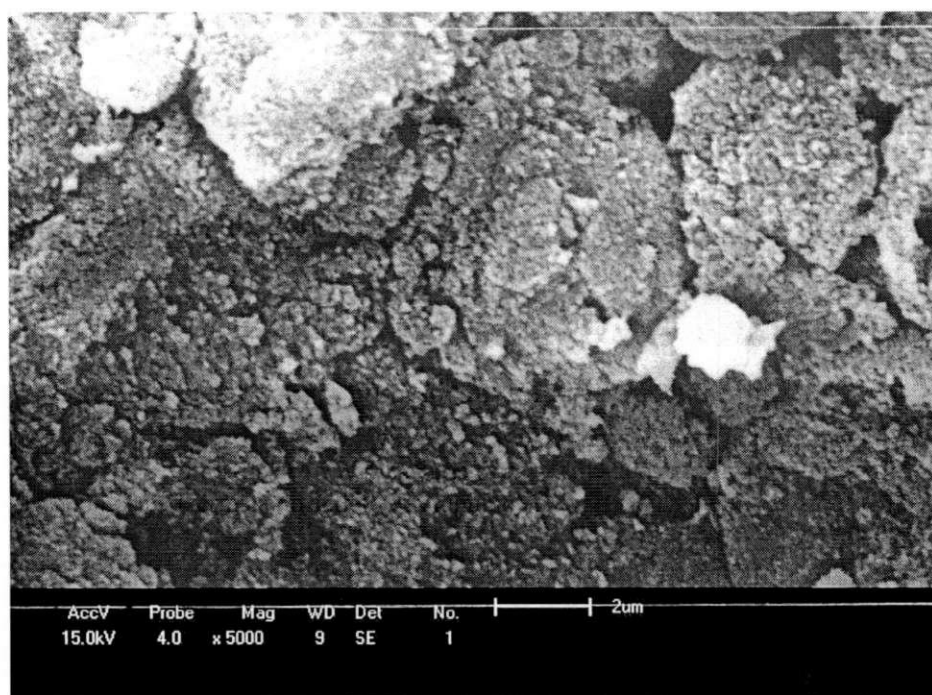


Observando a Figura 42 identifica-se a morfologia da silicalita bem determinada com tamanho de partículas de aproximadamente $0,72\mu$ e uma distribuição homogênea Com um

aumento de magnitude de 80.000 vezes no Microscópio, observado na Figura 43, faz com que seja possível a visualização dos mesoporos recristalizados após a impregnação com um direcionador (CAMPOS et al., 2005).

A Figura 44 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da γ -alumina (membrana cerâmica), obtido após moagem, compactação e conformação da γ -alumina (Decomposição térmica do sulfato de alumínio).

Figura 44: Micrografia da γ -alumina (membrana cerâmica), obtido após moagem, compactação e conformação da γ -alumina (Decomposição térmica do sulfato de alumínio).



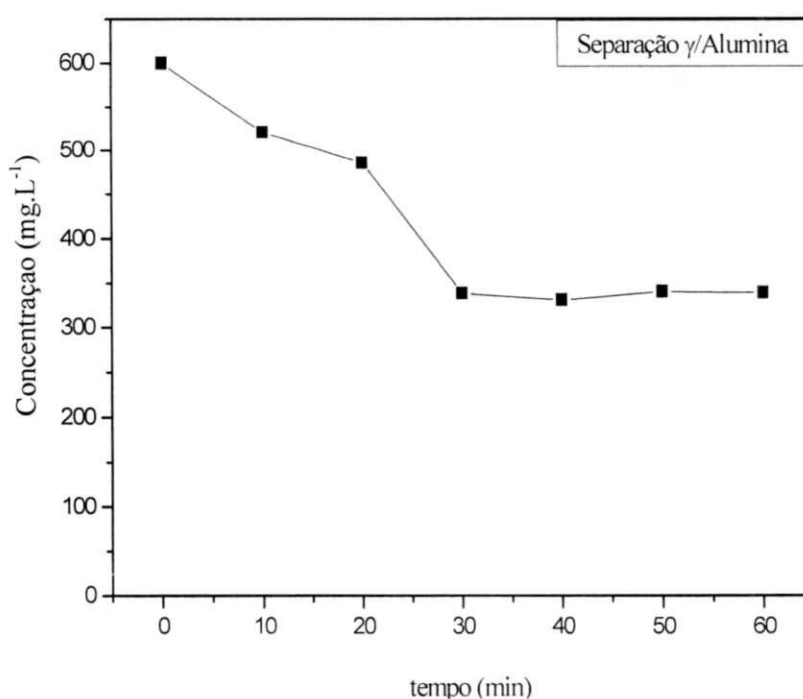
Observou-se uma estrutura formada por aglomerados de partículas, também sendo possível observar uma estrutura homogênea e com presença de poros (ABEDINI et al., 2012).

4.5 Teste de separação por membranas da emulsão óleo/água (sistema contínuo)

As performances dos processos de separação emulsão óleo/água utilizando as membranas inorgânicas: γ -alumina, ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina foram avaliadas utilizando os experimentos em sistema contínuo, conforme descrito na seção metodologia.

A concentração do permeado em função do tempo de filtração para o experimento com a membrana cerâmica γ -alumina é exposta na Figura 45.

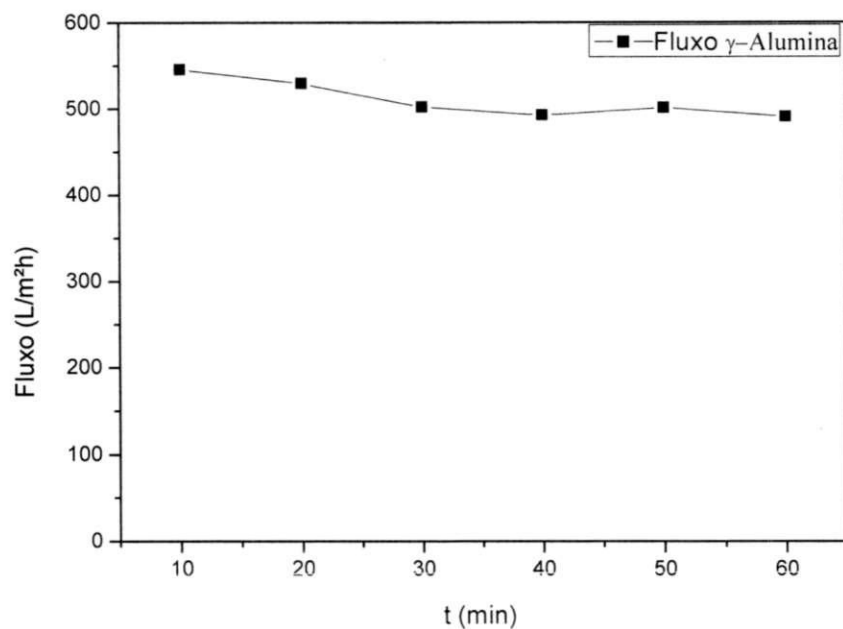
Figura 45: Concentração em função do tempo para membrana cerâmica γ -alumina.



A membrana cerâmica γ -alumina foi utilizada para a filtração da água contaminada (500 mg/L teórica). O comportamento observado a partir da Figura 45 é que a concentração no permeado tem um decréscimo de 8,66% em 10 minutos. Entre 20 e 30 minutos ocorre um decréscimo mais acentuado na concentração do permeado de 24,60%. Após 30 minutos a filtração atinge uma estabilidade.

A Figura 46 apresenta o fluxo referente à membrana γ -alumina. Os dados para a construção deste gráfico estão mostrados na planilha que se encontra no apêndice A.P.D.

Figura 46: Fluxo em função do tempo para a membrana cerâmica γ -alumina.



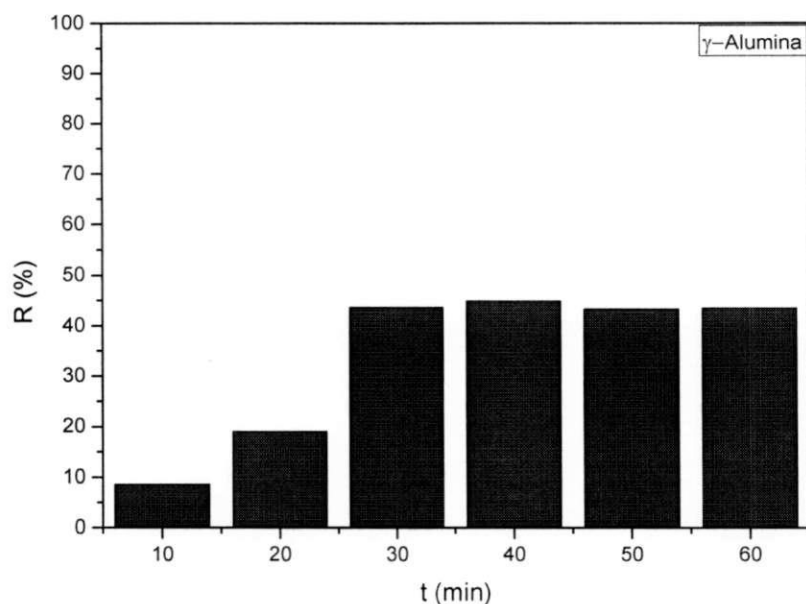
Analisando o fluxo da membrana cerâmica γ -alumina, constata-se um declínio de 10 % durante o tempo decorrido no experimento, este comportamento de fluxo aproximadamente constante pode ser verificado no trabalho desenvolvido por ZHU et al., 2014.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados dos coeficientes de rejeição para o óleo ao longo do tempo do experimento e a Figura 47 representa a Tabela na forma gráfica.

Tabela 11: Coeficiente de rejeição da membrana cerâmica γ -alumina (Condições experimentais: 500 mg/L; T = 25°C; P = 1atm; Vazão = 5 mL/min).

Tempo (min)	10	20	30	40	50	60
Coeficiente de rejeição γ -alumina (%)	8,66	19,05	43,65	44,87	43,30	43,48

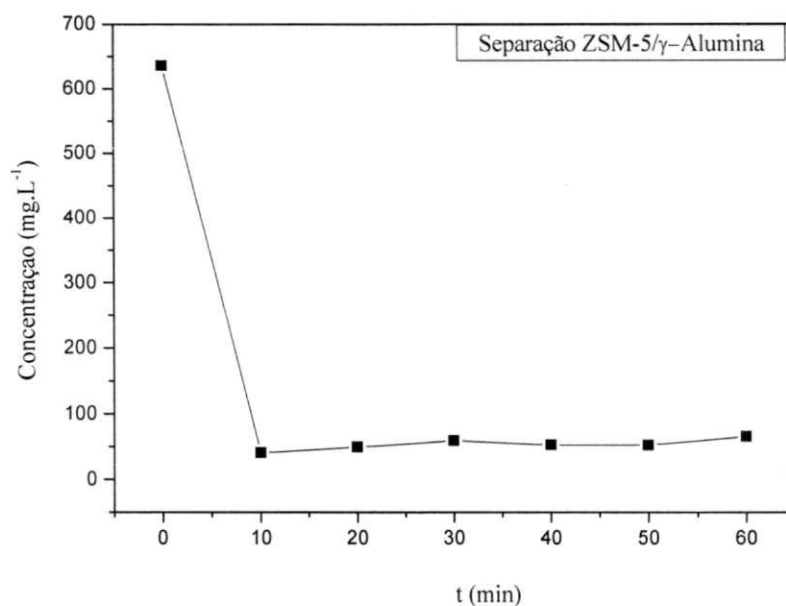
Figura 47: Coeficiente de rejeição ao óleo em função do tempo para a membrana cerâmica γ -alumina.



A concentração real da emulsão óleo/água foi de 599 mg/L e esta concentração foi aferida através da emulsão inicial. O maior coeficiente de rejeição ao óleo (calculada a partir da equação 2, conforme referência CUI et al., 2008) foi analisada em 40min de teste, onde observou-se um coeficiente de rejeição de 41,99%. Depois de decorrido este tempo, verifica-se um pequeno aumento da concentração de óleo no permeado. Este fato pode ser atribuído à saturação da membrana cerâmica γ -alumina, desfavorecendo a separação de óleo da emulsão.

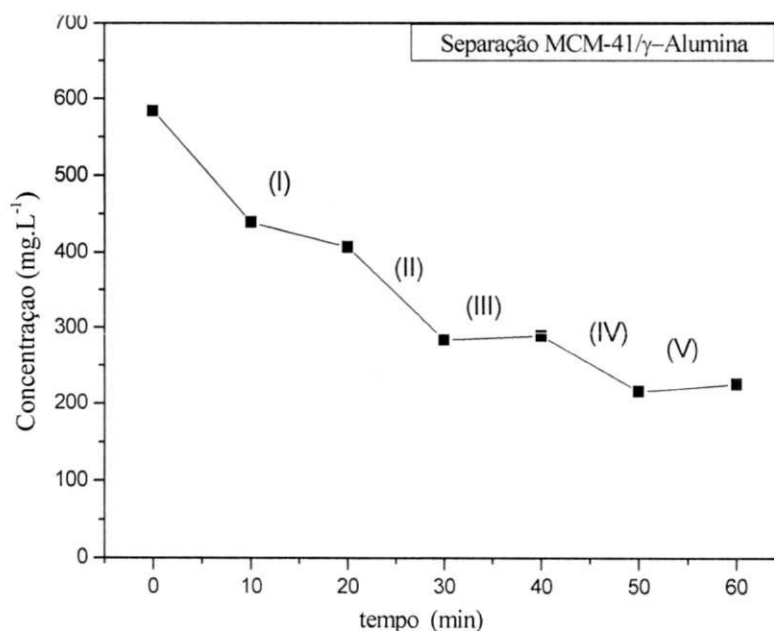
Nas Figuras 48, 49 e 50 estão apresentadas a separação da emulsão óleo/água para as membranas inorgânicas: ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina, respectivamente.

Figura 48: Concentração em função do tempo para membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina.



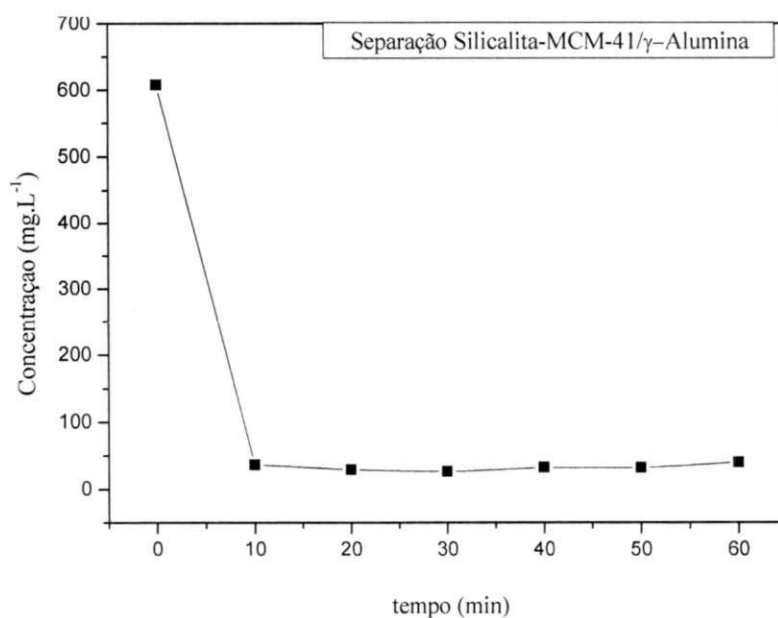
O comportamento da concentração em função do tempo é mostrada na Figura 48. Os resultados do experimento usando a membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina demonstram que após 10 minutos de permeação praticamente não houve alteração da concentração, isto é, apresentou-se estável durante o intervalo de tempo que foi de 50 minutos.

Figura 49: Concentração em função do tempo para membrana inorgânica MCM-41/ γ -alumina.



Na Figura 49 estão mostradas as modificações da concentração em função do tempo membrana inorgânica MCM-41/ γ -alumina. É possível identificar várias regiões distintas de declínio na concentração. Os resultados do experimento mostram que existem regiões distintas de redução na concentração: (I) Após 20 minutos de filtração verifica-se um decréscimo de 30,34%; (II) entre 20 e 30 minutos, observa-se uma redução de -20,96%; (III) no intervalo de 30 e 40 minutos, há uma estabilidade e (IV) entre 40 e 50 minutos, uma diminuição de 11,66% e (V) praticamente não existe alteração.

Figura 50: Concentração em função do tempo para membrana inorgânica Silicalita-MCM-41/ γ -alumina.



Na Figura 50 é apresentada a variação da concentração de óleo em função do tempo de filtração. Os resultados do experimento, utilizando a membrana inorgânica Silicalita-MCM-41/ γ -alumina indicam que depois de decorridos 10 minutos de permeação existe estabilidade nos próximos 50 minutos.

Nas Figuras 51, 52 e 53 estão apresentados os fluxos para as membranas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e silicalita-MCM-41/ γ -alumina).

Figura 51: Fluxo em função do tempo para a membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina.

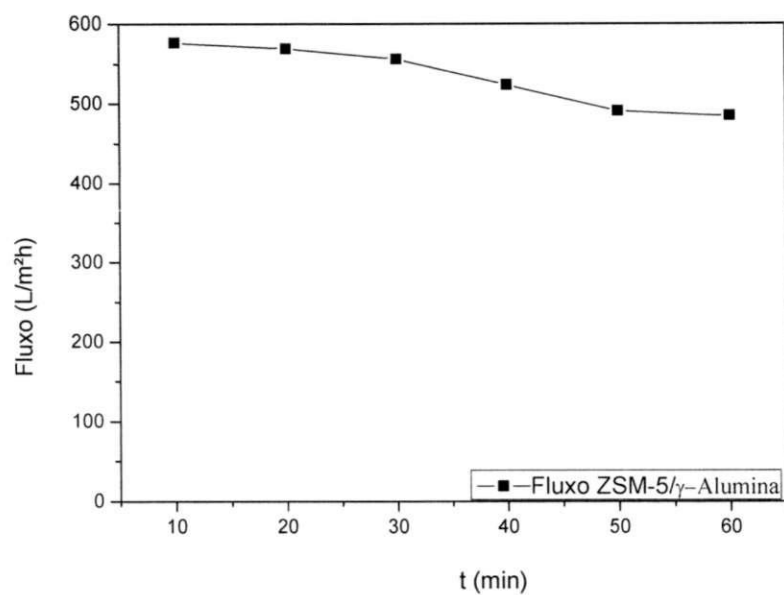


Figura 52: Fluxo em função do tempo para a membrana inorgânica MCM-41/ γ -alumina.

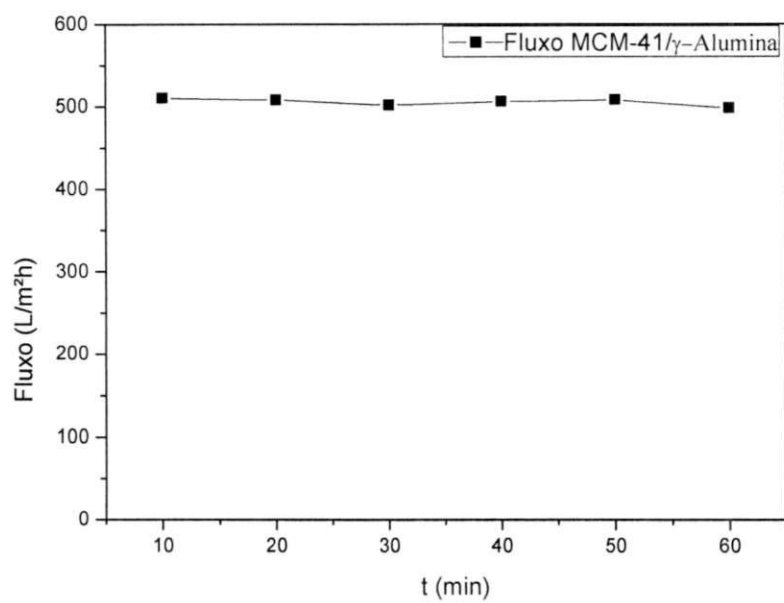
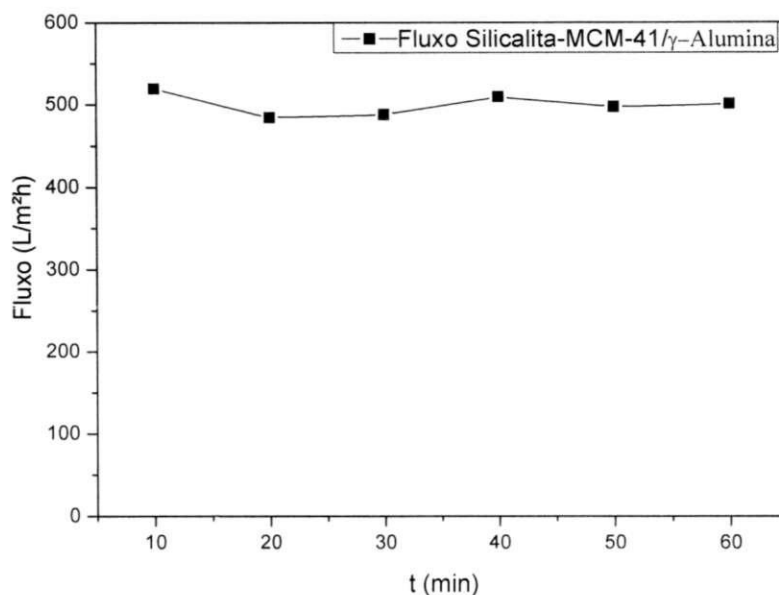


Figura 53: Fluxo em função do tempo para a membrana inorgânica Silicalita-MCM-41/ γ -alumina.



Constata-se, a partir da Figura 53 (membrana ZSM-5/ γ -alumina) que houve uma redução de 15,9%, enquanto para as membranas inorgânicas MCM-41/ γ -alumina (Figura 52) e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina (Figura 53), os fluxos permaneceram praticamente constantes.

Influência da inserção dos materiais (zeólita ZSM-5, peneira molecular MCM-41 e compósito silicalita-MCM-41) na membrana cerâmica γ -alumina.

Constata-se com a inserção dos materiais: zeólita ZSM-5, peneira molecular MCM-41 e compósito Silicalita/MCM-41 à membrana cerâmica (γ -alumina), utilizando a técnica de mistura mecânica, que a concentração de óleo no permeado diminuiu em 48,71, 18,09 e 50,77%, respectivamente, quando comparada apenas com a membrana cerâmica (γ -alumina).

Na Tabela 12 estão apresentados os coeficientes de rejeição das membranas preparadas neste trabalho ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina, Silicalita-MCM-41/ γ -alumina.

Tabela 12: Coeficientes de rejeição das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina, Silicalita-MCM-41/ γ -alumina).

tempo (min)	10	20	30	40	50	60
Coeficiente de Rejeição ZSM-5/ γ -alumina (%)	93,58	92,21	90,68	91,72	91,79	89,67
Coeficiente de Rejeição MCM-41/ γ -alumina (%)	24,78	30,34	51,30	50,39	62,96	61,34
Coeficiente de Rejeição Silicalita-MCM-41/ γ -alumina (%)	94,03	95,13	95,64	94,68	94,71	93,38

As Figuras 54, 55 e 56 estão representando graficamente os resultados apresentados na Tabela 12.

Figura 54: Coeficientes de rejeição ao óleo para a membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina.

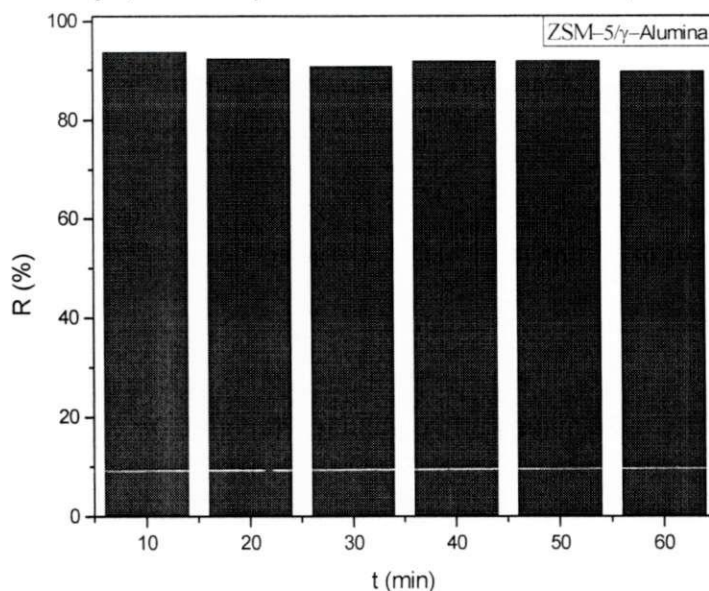


Figura 55: Coeficientes de rejeição ao óleo para a membrana inorgânica MCM-41/ γ -alumina.

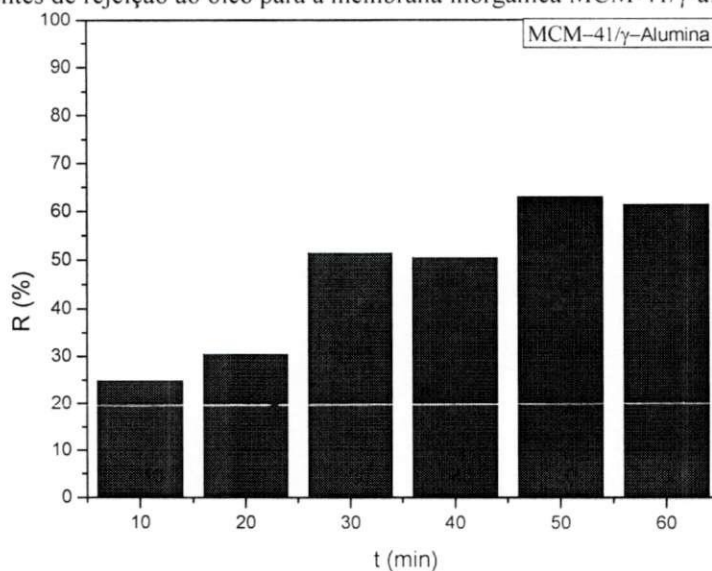
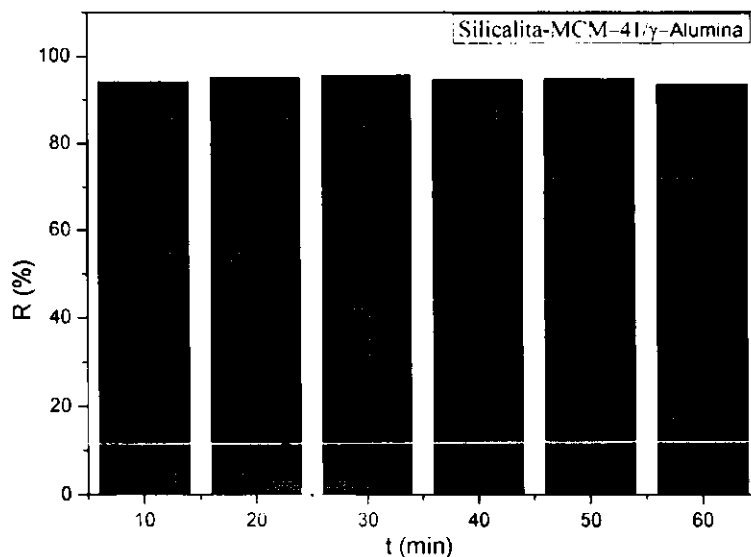


Figura 56: Coeficientes de rejeição ao óleo para a membrana inorgânica Silicalita-MCM-41/ γ -alumina.



Analisando os dados apresentados na Tabela 12 juntamente com as Figuras 54, 55 e 56 observa-se o efeito do material utilizado para a formação da membrana inorgânica. Os resultados de coeficientes de rejeição ao óleo para a membrana cerâmica γ -alumina são inferiores aos resultados obtidos para as demais membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina; MCM-41/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina).

Os resultados dos coeficientes de rejeição do óleo (R%) encontrados para as membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina) são bem superiores aos encontrados pela membrana cerâmica γ -alumina, conforme dados apresentados na Tabela 12.

Em todos os casos as camadas (zeólita ZSM-5, peneira molecular MCM-41 e composto silicalita-MCM-41) adicionadas à membrana cerâmica aumentou a eficiência no processo de separação emulsão óleo/água.

Percebe-se uma nítida diferença entre o comportamento da membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina e da membrana MCM-41/ γ -alumina, e esta diferença pode ser explicada por dois motivos:

- (1) a zeólita ZSM-5 é hidrofílica (HOUSECROFT e CONSTABLE, 2006). Sólidos hidrofílicos são descritos como substâncias polares tais como as zeólitas (KITAO e GUBINS, 1996) e a peneira molecular MCM-41 é hidrofóbica, baixa afinidade do

material com a água (OLSON et al., 2000). As sílicas mesoporosas (MCM-41, SBA-15) são classificadas como materiais hidrofóbicos (OH et al., 2003)

- (2) a zeólita ZSM-5 é microporosa, possui estrutura que consiste em anéis de cinco membros, que são ligadas por arestas. Cadeias são organizadas de forma superficial sobre anéis de 6 membros ligados um ao outro para formar estruturas em camadas, obtido através de poros composto de 10 blocos de construção tetraédricos dimensões de 0,54 nm × 0,56 nm. Uma articulação espacial destas camadas resulta na formação da ZSM-5 característico da rede de poros tri-dimensional. Esta rede é caracterizada pelo fato dos canais num plano vertical e por um grupo adicional de canais em zigue-zague, com dimensões de 0,51nm x 0,54 (GÖHLICH, 2011). Neste trabalho o valor da área superficial específica da zeólita ZSM-5 foi de 324 m²/g, obtida por adsorção física de N₂.

Com relação a peneira molecular MCM-41 a mesma se faz de uma constituição mesoporosa. Um dos membros mais importantes da família M41S é a peneira molecular MCM-41, pois este apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro que varia de 2-10 nm, uma estabilidade térmica adequada, volume de poros altos e área superficial acima de 700 m²g⁻¹ (MEYNEN et al., 2011). Neste trabalho o valor da área superficial específica da MCM-41 foi de 695 m²/g, obtida por adsorção física de N₂.

Geralmente a membrana que possui o maior tamanho de poros MCM-41/γ-alumina, apresenta um baixo desempenho para a rejeição de óleo, quando comparado com membranas de poros menores (CHAKRABARTY et al., 2010).

Quando a membrana inorgânica MCM-41/γ-alumina foi exposta a emulsão óleo/água, as gotas de óleo estabilizadas tendem a se depositar diretamente sobre a superfície da membrana inorgânica MCM-41/γ-alumina e gradualmente se re-organizar entre elas coalescendo com cada outra devido a interação hidrofóbica (NABI et al., 2000). No caso deste estudo, em particular, existe forte interação hidrofóbica entre as gotas de óleo e a superfície da membrana inorgânica MCM-41/γ-alumina. Considerando a quantidade de gotas de óleo poderia diretamente se depositar sobre a superfície da membrana inorgânica MCM-41/γ-alumina, conduzindo a um sério problema de “*fouling*” da membrana.

Em contraste, a membrana zeolítica ZSM-5/γ-alumina, é uma superfície hidrófila em meio aquoso que tem fraca interação hidrofóbica e substancialmente reduz a deposição do óleo.

Com relação à membrana inorgânica silicalita-MCM-41/ γ -alumina muito provavelmente a silicalita está exercendo uma influência maior do que a peneira molecular MCM-41 no processo de separação óleo/água, e, portanto o seu comportamento é muito semelhante a membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos das técnicas de difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de varredura e Adsorção Física de N₂ foi possível verificar que as sínteses dos materiais: Zeólita ZSM-5, MCM-41 e compósito Silicalita-MCM-41 foram obtidos com sucesso.

Os resultados obtidos por DRX do pó e do suporte cerâmico evidenciaram materiais cristalinos e isentos de impurezas, apresentando somente picos característicos da fase gama.

Pela análise do DRX das membranas zeolíticas preparadas a partir do método de mistura mecânica encontrou-se que as condições de preparação foram adequadas, uma vez que, identificaram-se as duas fases distintas da membrana sem o surgimento de fases de contaminação.

A partir dos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção de materiais (ZSM-5, MCM-41 e Silicalita-MCM-41) na membrana constituída apenas pela γ -alumina aumentou a separação da emulsão óleo/água.

Dentre as três membranas, a MCM-41/ γ -alumina foi a que apresentou pior desempenho na separação da emulsão, o baixo desempenho foi atribuído ao tamanho dos poros da estrutura.

Como conclusão geral, as membranas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina) utilizadas na separação de óleo em sistema contínuo são bastante promissoras no processo de separação emulsão óleo/água.

CAPÍTULO 6

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estão listados pontos que poderão servir como embasamento para realização de trabalhos futuros. Como no presente trabalho o parâmetro avaliado para separação da emulsão óleo/água foi o tipo de membrana utilizada, para os trabalhos futuros poderão ser considerados:

- Variação da concentração da emulsão óleo/água (100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L)
- A concentração do sal (6000 mg/L, 7000 mg/L, 8000 mg/L)
- Tempo de agitação para formação da emulsão (5 min, 10 min, 15 min)
- Velocidade de agitação para formação da emulsão (10.000 rpm, 15.000 rpm, 20.000rpm)
- Temperatura da emulsão (40°C, 60°C 80°C)
- Redução no intervalo da coleta da amostra do permeado (A cada 5 minutos)
- Vazão da emulsão óleo/água (1 mL/min, 3 mL/min, 7 mL/min,)
- Utilizar a membrana cerâmica α -alumina e sintetizar as demais membranas inorgânicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C. BIAK, D. R. A.; MADAENI, S.S., ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazard Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

AMOLD, K. E. e STEWART, M. **Surface production operations-Design of Oil Handling Systems and Facilities, Texas, Third**, 2008.

ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 36, p. 1144-1163, 1977.

BANAT, F. A.; AL-BASHIR, B. AL-ASHEH, S.; HAYAJNEH, O. Adsorption of phenol by bentonite. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 391-398, 2000.

BARBOSA, A. S. **Síntese e caracterização dos sólidos: zeólita MCM-22 e membrana zeolítica (MCM-22/ α -Al₂O₃)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 96p. 2009.

BECK, J. S.; VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN S. B.;

HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p.10834–10843, 1992.

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

BRAGA, A. A. C. e MORGON, N. H. Descrições estruturais de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.

BRECK, D. Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use. **New York. J. Wiley**. 771p. 1974.

CAICEDO-REALPE, R. e PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 128, p. 91-100, 2010.

CAMPOS, A. A., SILVA, C. R., WALLAU, M., DIMITROV, L. D., URQUIETAGONZÁLEZ, E. A. Recrystallisation of SBA-15 into ZSM-5/SBA-15 Composites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 158A, p. 573-580, 2005.

CARO, J.; NOACK, M. Chapter 1 – Zeolite Membranes – Status and Prospective. **Advances in Nanoporous Materials**, v. 1, p. 1-96, 2010.

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

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

CARTAXO, J. M. **Síntese de Alumina utilizando ativação química e energia térmica.** Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 172p. 2011.

CEJKA, J. Recent trends in the synthesis of molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 157, p. 111-134, 2005.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), Relatório de qualidade de águas interiores no estado de São Paulo, 2012, São Paulo.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 447-456, 2010.

CHEN, H. L.; ZHANG, K.; WANG, Y, M. Steam-assisted crystallization of TPA+-exchanged MCM-41 type mesoporous materials with thick pore walls. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 1774-1782, 2012.

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, 2009.

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

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. **Journal of the American Oil Chemists' Society, Faraday Transactions**, v. 93, p. 193-197, 1997.

CHERYAN, M. Ultrafiltration and Microfiltration – Handbook. **Lancaster: Technomic**

Publishing Company, 1998.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Resolução n. 430, de 13 de Maio de 2011.

COSTA, M. J. F. **Síntese e caracterização de materiais nanoporosos para pirólise catalítica de óleos pesados.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 126p. 2008.

CRUZ, F. T. **Efeito das condições de preparação da [CTA⁺]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade de São Carlos – UFSCAR, São Carlos – SP, 103p. 2010.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. Preparation and application of 104eólita/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 420-426, 2008.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. **Addison-Wesley Pub. Comp. Inc**, 555 p. 1978.

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.

DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial.** Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos – SP, 149p. 2010.

DROBEK, M.; MOTUZASA, J.; LOONB, M. V.; DIRRIX, R.W.J.; TERPSTRA, R.A.;

JULBEA, A. Coupling microwave-assisted and classical heating methods for scaling-up ZSM-5 105eólita membrane synthesis. **Journal of Membrane Science**, v. 401–402, p. 144–151, 2012.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A. R.; LUQMAN CHUAH, A.; DAYANG RADIAH, A. B.; MADAENI, S. S.; ZURINA, Z. A. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

FIGUEIREDO, K. C. S. **Desenvolvimento de membrana com mioglobina para a permeação seletiva do oxigênio**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 212p. 2008.

FILHA, V. L. S. A. **Sílicas mesoporosas SBA-15 modificadas com aminas cíclicas – síntese, caracterização e adsorção de cátions**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa – PB, 163p. 2011.

GARCÍA, R. A.; SERRANO, D. P.; OTERO, D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 379–386, 2005.

GIANNETO, G. P. Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. **Caracas: Ed. Inovación Tecnológica**. 170p. 1990.

GÖHLICH, M. **Zum Einfluss textureller, struktureller und acider Eigenschaften phosphorsäuremodifizierter ZSM-5-Zeolithe auf die heterogen-katalysierte Umsetzung eó Glycerol**. Dissertação Mestrado. Faculdade de Matemática e Ciências Naturais. Dresden Universidade de Tecnologia, Dresden – Alemanha, 158p. 2011.

GOMES, E. L. **Síntese de peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia

Química. Universidade de São Carlos – UFSCAR, São Carlos – SP, 401p. 2005.

GOMES, F. A. **Izomerização do n-Hexano por platina suportada na zeólita H-ZSM-5: efeito do teor de alumínio.** Dissertação Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – UFSCAR, São Carlos – SP, 100p. 2011.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-mesoestruturados tipo Zeólita ZSM-5/Peneira molecular MCM-41 – Síntese e estudo de propriedades.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade de São Carlos – UFSCAR, São Carlos – SP, 130p. 2006.

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.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Área and Porosity. **New York, Academic Press, 1982.**

GUINET, M. e RIBEIRO, F. R. Zeólitos: Um Nanomundo A Serviço Da Catálise. **Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 220p, 2004.**

HABERT, A.C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Aspectos gerais dos processos com membranas. Rio de Janeiro: **Editores da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.**

HAMMOND, K. D.; HONG, M.; TOMPSETT, G. A.; AUERBACH, S. M., FALCONER, J. L.; CONNER JR., W. C. High-resolution physical adsorption on supported borosilicate ZSM-5 zeólita membranes: comparison with powdered samples. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 413–419, 2008.

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.

HOUSECROFT, C. E. e CONSTABLE, E. Chemistry. **Pearson Education Limited, England**, 2006

HUIYONG, C.; HONGXIA, X.; XIANYING, C.; YU, Q. Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5-MCM-41 micro-mesoporous molecular sieve. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 396-402, 2009.

IGLESIA, O.; IRUSTA, S.; MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M.; CORONAS, J.; SANTAMARÍA, J. Preparation and characterization of two-layered mordenite-ZSM-5 bi-functional membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 93, p.318-324, 2006.

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.

KHEMAKHEM, M.; KHEMAKHEM, S.; AMAR, R. B. Emulsion separation using hydrophobic grafted ceramic membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 402-407, 2013.

KHODAKOV, A. Y.; ZHOLOBENKO, V. L.; BECHARA, R.; DOMINIQUE, D. Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 79, p. 29-39, 2005.

KIM, J. M.; SAKAMOTO, Y.; HWANG, Y. K.; KWON, Y. U.; TERASAKI, O.; PARK, S. E.; STUCKY, G. D. Structural Design of Mesoporous Silica by Micelle Packing Control Using Blends of Amphiphilic Block Copolymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 2552-2558, 2002.

KITAO, O. e GUBBINS, K. E. Theoretical Studies of VPI-5. II. Energy Decomposition Analysis of the Hydrophilicity. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 12424-12430,

1996.

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.

KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; MEIER, W. M. Structure of synthetic 108eólita ZSM-5. **Nature**, v. 272, p. 437-438, 1978.

KOROS, W. J. Evolving beyond the thermal age of separation processes: membranes can lead the way. **AIChE Journal**, v. 50, p. 2326-2334, 2004.

KREMER, S. P. B.; KIRSCHHOCK, E. A.; AERTS, A.; VILLANI, K.; MARTENS, J.A.; LEBEDEV, O.I.; VAN TENDELOO, G. Tiling silicalite-1 nanoslabs into 3D mosaics. **Advanced Materials**, v. 15, n. 20, p. 1705 – 1707, 2003.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p.710-712, 1992.

KUBOTA, N. Polymer membranes, Filtration membranes for water treatment. **Purasuchikkusu Eji**, v. 56, p. 72-75, 2010.

LAI, W. C.; SMITH, K. J. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes. **Fuel**, v. 80, p. 1121-1130, 2001.

LARA-MEDINA, J. J.; TORRES-RODRIGUEZ, M.; GUTIERREZ-ARZALUZ, M.; MUGICÁ-ALVAREZ, V. Separation of CO₂ and N₂ with a lithium-modified silicalite-1 zeolite membrane. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 494-500, 2012.

LAU, L. Y.; BR PI 8506248, 1987.

LEE, T.; CHOI, J.; TSAPATSIS, M. On the performance of c-oriented ZSM-5 zeolite Membranes treated by rapid thermal processing. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 79–89, 2013.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, 1998.

LI, H.; HE, S.; MA, K.; WU, Q.; JIAO, Q.; SUN, K. Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 152-159, 2013.

LI, S. G.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Improved SAPO-34 Membranes for CO₂ /CH₄ Separations. **Advanced Materials**, v. 18, p. 2601-2603, 2006.

LI, S. G.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Improved SAPO-34 Membranes for CO₂ /CH₄ Separations. **Advanced Materials**, v. 18, p. 2601-2603, 2006.

LI, Y.; PERA-TITUS, M.; XIONG, G.; YANG, W.; LANDRIVON, E.; MIACHON, S.; DALMON, J. A. Nanocomposite ZSM-5-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 973-981, 2008.

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

MACEDO, J. L. **Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade de Brasília – UnB, Brasília – DF, 127p. 2007.

MARTINS, L. e CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro

e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p. 358-364, 2006.

MARTINS, L. e CARDOSO, D., Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, p.8-16, 2007.

MCCULLEN S. B.; VARTULLI, J. C.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; BECK, J. S.; SCHMITT, K. D.; LEONOWICZ, M. E.; SCHLENKER, J. L.; SHIH, S. S.; LUTNER, J. D. "A new family of mesoporous molecular sieves", proceedings of the nanomaterials symposium. **Access in Nanoporous Materials, Plenum Press**, p. 1-10, 1995.

MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170-223, 2009.

MIGNONI, M. L.; DETONE, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da Zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, p. 45-48, 2007.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S, B. C. Estudo da síntese da Zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, p. 45-48, 2007.

MINTOVA, S. e CEJKA, J. Micro/Mesoporous composites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 168, p. 301-326, 2007.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. **The Netherlands, Kluwer Academic Publishers**. 564p. 1996.

NABI, N.; AIMAR, P.; MEIRELES M. Ultrafiltration of na olive oil emulsion stabilized by na anionic surfactant. **Journal Membrane Science**, v. 166, p. 177-188, 2000.

NATARAJ, S. K.; ROY, S.; PATIL, M. B.; NADAGOUDA, M. N.; RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T. M. Cellulose acetate-coated α -alumina ceramic composite tubular membranes for wastewater treatment. **Desalination**, v. 281, p. 348-353, 2011.

NOTARI, B. Microporous crystalline titanium silicates. **Advances in Catalysis**, v. 41, p. 253-334, 1996.

ODDONE, R. e PINTO, A. C. Perspectives of crude oil production and quality. **Petrobras International Seminar Of Heavy Crude Oil Processing**, Rio de Janeiro – RJ, Brasil. PETROBRAS, 2002.

OH, J. S.; SHIM, W. G.; LEE, J. W.; KIM J. H.; MOON, H.; SEO, G. J. Adsorption Equilibrium of Water Vapor on Mesoporous Materials. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, p.1458-1462, 2003.

OLSON D. H.; HAAG, W. O.; BORGHARD, W. S. Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HSZM-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35-36, p.435-446, 2000.

PARVALESCU, V.; TABLET, C.; SU, B-L. Zeolite membrane with orientation-controlled hexagonal crystals from a mesostructured gel supported on γ -Al₂O₃. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 300, p. 94-98, 2007.

PAYRA, P. e DUTTA, P. K. "Zeolites: A Primer". **Handbook of Zeolite Science and Technology**, Marcel Dekker Inc., p. 1-17, 2003.

PEREGO, C.; BAGATIN, R.; TAGLIABUE, M.; VIGNOLA, R. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 166 p. 37-49, 2013.

PEREZ, P.; LÓPEZ, C. M.; SAZO, V.; URBINA, C. Síntesis y caracterización de materiales aluminosilicatos compuestos ZSM-5/MCM-41. **Avances em Química**, v. 5, p. 107-116, 2010.

PREKESOVA-FOJTÍKOVÁ, P.; MINTOVA, S.; CEJKA, J.; ZIKOVÁ, N.; ZUKAL, A. Porosity of micro/mesoporous composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.

92, p. 154-160, 2006.

RAMYA, G.; SUDHAKAR, R.; AMALA INFANT JOICE, J.; RAMAKRISHNAN, R.; SIVAKUMAR, T. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AlMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 170-178, 2012.

REED, J. S. Introduction to the principles of ceramic processing. **New York: John Wiley & Sons**, 486p. 1988.

REIS, J. C. Environmental Control in Petroleum Engineering, **Texas, Gul Publishing Company**, 1996.

REZAEI, S.; ABADI, M. R.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. **Desalination**, v. 265, p. 222-227, 2011.

RICHERDSON, D. Modern ceramic engineering. **New York, Marcel Dekker Inc**, 851p. 1992.

RODRIGUES, S. C. G. **Preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 95p. 2009.

SANDSTRÖM, L.; PALOMINO, M.; HEDLUND, J. High flux 112eólita X membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 354, p. 171-177, 2010.

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.

SCHERER, E. K. **Transformação de Ciclohexano e Metilciclohexano sobre as Zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e Seletividade a Hidrocarbonetos Leves**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP, 151p. 2009.

SCHMIDT, R.; STOCKER, M.; HANSEN, E.; AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, O. H. MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 3, p. 443-448, 1995.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. London, Butterworths, 1975.

SILVA, E. D. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 – Avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade de São Carlos – UFSCAR, São Carlos – SP, 165p. 2012.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporos do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 82p. 2009.

SILVA, V. J. **Síntese da Zeólita ZSM-5 a partir do caulim e preparação de catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) visando aplicação na reação de Fischer-tropsch**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 147p. 2012.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHES, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

SOUSA, A. **Híbridos de Gel Polimérico em Silica Mesoporosa Estruturalmente Ordenada para Liberação Controlada de Fármacos**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Minas Gerais – MG, 175p. 2009.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados à reação de Fisher-Tropsch**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 164p. 2012.

SUVANTO, S.; HUKKAMAKI, J.; PAKKEAMAKI, T. T.; PAKKANEN, T. A. High-Cobalt-Loaded MCM-41 via Gas-Phase Method. **Langmuir**, v. 16, p. 4109-4115, 2000.

TANG, T.; XU, H.; ZHENG, Y.; WANG, J.; LI, H.; ZHANG, J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 143-114, p. 36-42, 2012.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 896-910, 2006.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L. Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 2317-2326, 1994.

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

WANG, P.; SHEN, B.; SHEN, D.; PEN, T.; GAO, J. Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1452-1456, 2007.

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

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

XIA, Y. e MOKAYA, R. On the synthesis and characterization of ZSM-5/MCM-48 aluminosilicate composite materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 863-870, 2004.

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.

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

ZHANG, Y.; BALKUS Jr. K. J.; MUSSELMAN, I. H.; FERRARIS, J. P. Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 28-39, 2008.

ZHAO, D. e WAN, Y. The synthesis of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface and Sciences Catalysis**, v. 168, p. 241-300, 2007.

ZHU, X.; TU, W.; WEE, K-H.; BAI, R. Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 36-44, 2014.

APÊNDICE

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e composto MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

UFCC/BIBLIOTECA/RC

AP.A Preparação de materiais micro/mesoporosos (compósitos)

Para a preparação do compósito ZSM-5/MCM-41 por Huang et al., (2000), a cristalização se deu em duas etapas. Inicialmente foi realizada a etapa de pré-tratamento que consistia na pré-mistura das fontes inorgânicas com uma solução de TPABr, seguida por um período de envelhecimento antes da adição de CTABr à solução. Através deste processo as interações entre os cátions TPA⁺ e os precursores aluminossilicato poderiam ser preservadas durante a formação da MCM-41, e a recristalização seria mais efetiva em termos de formação de núcleos ZSM-5. A primeira etapa de cristalização (formação da fase MCM-41) foi realizada a 100 °C e pH 11 por 2 dias e a segunda etapa de cristalização (recristalização e formação dos núcleos ZSM-5) a 125 °C e pH 9,5 por 1 a 12 dias, controlando-se o pH desta etapa com ácido acético. O objetivo foi avaliar o efeito do tempo (2 a 12 dias) utilizado na etapa de recristalização.

Garcia et al. (2005) obtiveram resultados promissores com a síntese do material compósito MCM-41/ZSM-5 para degradação catalítica do polietileno (HDPE), em comparação com os catalisadores Al-MCM-41 e H-ZSM-5 puros. A formação estrutural desse sólido é baseada na troca iônica dos cátions compensadores de carga da estrutura pelos cátions tetrapropilamônio (TPA⁺) que se posicionam na superfície dos mesoporos do MCM-41. A metodologia proposta visou a preparação do catalisador a partir de um gel de síntese da Zeólita ZSM-5, envelhecido por 40 horas em temperatura ambiente e em sequência cristalizado a 90°C a fim promover a geração das sementes da zeólita. A formação da mesoestrutura foi dada pela adição de surfactante (CTABr) e de água à solução das sementes, formando as micelas direcionadoras da estrutura mesoporosa. A mistura foi transferida para uma autoclave, aquecida a 110°C por 2 dias e calcinada a 550°C.

Huiyong e colaboradores, 2009, estudaram a formação do compósito ZSM-5/MCM-41 que é obtido por um processo de cristalização "TwoStep" baseado na polimerização do precursor da Zeólita ZSM-5 confinados ao direcionador de estrutura da peneira molecular MCM-41. A tecnologia de cristalização com auxílio das radiações de microondas foi escolhido para o processamento da síntese. O gel de síntese foi submetido à absorção de energia por microondas (potência máxima de 300 W) para atingir a temperatura de reação pretendida (100 °C) em 5 minutos e, em seguida, foi mantida a esta temperatura durante 1 h. Em seguida, toda a mistura foi agitada durante 2h a pH 11. A composição molar resultante

mistura foi $0.32\text{Na}_2\text{O}:1\text{SiO}_2:0.033\text{Al}_2\text{O}_3:0.25\text{CTAB}:0.25\text{TPABr}:55\text{H}_2\text{O}$. A cristalização também foi realizada em um aparelho de microondas. A primeira etapa de cristalização foi realizada a 100°C durante 15 minutos (a temperatura subiu de temperatura ambiente a 100°C dentro de 5 min) e o segundo passo de cristalização (isto é, recristalização) foi realizada a 120°C por 25 min.

AP.C. Planilha para cálculo dos parâmetros cristalográficos da peneira molecular MCM-41

A Figura AP.C1 apresenta a planilha utilizada para o cálculo dos parâmetros cristalográficos da amostra de MCM-41 sem calcinação e calcinada.

Figura AP.C1: Planilha para os cálculos parâmetros cristalográficos da peneira molecular MCM-41 sem calcinação e calcinada.

Parâmetro de Rede - MCM-41 - Planilha desenvolvida por Everton Santos

Pico Característico					
(hkl)	2θ	θ	2*senθ	d(A)	
1	100	1.92	0.96	0.0335	46.02501493 (Sem calcinar)

$$d = 1,541838 * \frac{1}{2 * \text{sen } \theta}$$

Pico Característico					
(hkl)	2θ	θ	2*senθ	d(A)	
1	100	1.9	0.95	0.03316	46.496924 (Calcinada)

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3a_0^2}$$

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}}$$

Cálculos MCM-41 Sem calcinar					
Picos	(hkl)	h	k	l	a ₀ (A)
1	100	1	0	0	53.14510951

Cálculos MCM-41 Calcinada					
Picos	(hkl)	h	k	l	a ₀ (A)
1	100	1	0	0	53.69002318

AP.D. Planilha para cálculo dos fluxos das membranas

A Figura AP.D1 apresenta a planilha utilizada para o cálculo dos fluxos das mostras.

Figura AP.D1: Planilha para os cálculos do fluxo das membranas.

Membrana	Diâmetro m	Raio m	Área (m ²)
M-5/Gama Alumina-Temp: 25	0.028	0.014	0.000615752

Membrana: ZSM-5/Gama Alumina-Temp: 25°C								
Tempo Decorrido	Peso Becker (g)	Peso Líquido (g)	Volume (litro)	Tempo (hora)	Área (m ²)	Vazão (l/h)	Fluxo (l/hm ²)	F. Sintético Fluxo (m ³ /dia m ²)
10	0.0000	59.1960	0.0592	0.1667	0.0006	0.3552	576.8165	13.8436
20	0.0000	58.4320	0.0584	0.1667	0.0006	0.3506	569.3719	13.6649
30	0.0000	57.0800	0.0571	0.1667	0.0006	0.3425	556.1978	13.3487
40	0.0000	53.7570	0.0538	0.1667	0.0006	0.3225	523.8179	12.5716
50	0.0000	50.3390	0.0503	0.1667	0.0006	0.3020	490.5123	11.7723
60	0.0000	49.7300	0.0497	0.1667	0.0006	0.2984	484.5781	11.6299

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

ANEXO

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

AN.A. Fichas cristalográficas do suporte zeolítico ZSM-5 nas formas não calcinadas e calcinadas atraídas da biblioteca do IZA (*International Zeolite Association*).

A seguir serão apresentados as fichas cristalográficas extraídas da biblioteca do IZA relacionados a ZSM-5 nas formas sem calcinar e calcinada respectivamente.

MFI		Tetrapropylammonium ZSM-5																		
CHEMICAL COMPOSITION: $[(C_3H_7)_4NOH]_4 [Si_{95.7}Al_{0.3}O_{192}]$ (C_3H_7) ₄ NOH = tetrapropylammonium hydroxide																				
REFINED COMPOSITION: $[(C_{12}N)_4] [Si_{96}O_{192}]$																				
CRYSTAL DATA: <i>P6mm</i> (No. 62) $a = 20.022 \text{ \AA}$ $b = 19.899 \text{ \AA}$ $c = 13.383 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.044$																				
REFERENCE: H. van Koningsveld, H. van Bekkum and J. C. Jansen, <i>Acta Cryst.</i> B43 127-132 (1987)																				
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}
1	0	1	7.95	11.126	4	68.4	0	5	1	23.32	3.815	4	78.7	6	5	0	35.09	2.557	4	1.0
0	1	1	7.96	11.105	4	50.3	1	5	1	23.74	3.747	8	31.0	5	1	4	35.24	2.546	8	1.4
2	0	0	8.83	10.011	2	31.3	3	0	3	23.99	3.709	4	47.7	1	5	4	35.33	2.540	8	1.0
0	2	0	8.89	9.950	2	36.8	0	3	3	24.64	3.702	4	4.0	5	6	1	35.79	2.509	8	0.5
1	1	1	9.11	9.711	8	25.4	2	5	0	24.06	3.698	4	1.8	8	0	0	35.88	2.503	2	2.6
2	1	0	9.89	8.943	4	4.7	1	3	3	24.45	3.640	8	39.7	0	8	0	36.11	2.487	2	1.9
2	0	1	11.04	8.016	4	1.0	5	2	1	24.87	3.579	8	1.2	3	0	5	36.16	2.484	4	1.9
2	1	1	11.90	7.436	8	2.8	3	2	3	25.63	3.475	8	3.0	0	3	5	36.19	2.482	4	2.1
1	2	1	11.93	7.417	8	10.4	2	3	3	25.66	3.472	8	0.6	2	5	4	36.20	2.481	8	1.0
2	2	0	12.54	7.057	4	5.4	4	3	2	25.97	3.430	8	13.6	3	6	3	36.34	2.472	8	0.6
0	0	2	13.23	6.692	2	6.8	5	1	2	26.32	3.386	8	1.3	4	7	0	36.34	2.472	4	0.9
1	0	2	13.95	6.346	4	17.4	1	5	2	26.43	3.372	8	1.6	8	1	1	36.81	2.442	8	0.9
1	1	2	14.65	6.046	8	8.6	0	0	4	26.64	3.346	2	1.2	8	2	0	37.04	2.427	4	1.0
3	0	1	14.83	5.973	4	10.9	6	0	0	26.71	3.337	2	2.7	2	8	0	37.25	2.414	4	0.5
0	3	1	14.91	5.943	4	4.1	4	0	3	26.77	3.330	4	5.9	7	0	3	37.35	2.408	4	2.7
3	1	1	15.40	5.720	8	0.8	0	6	0	26.88	3.316	2	2.9	5	3	4	37.56	2.394	8	0.8
1	3	1	15.55	5.697	8	10.0	1	0	4	27.02	3.300	4	9.6	3	5	4	37.62	2.391	8	2.3
2	0	2	15.93	5.563	4	6.2	1	1	4	27.40	3.256	8	0.7	6	5	2	37.66	2.389	8	2.1
0	2	2	15.96	5.553	4	5.6	6	0	1	27.55	3.238	4	0.7	1	7	3	37.79	2.380	8	1.6
2	3	0	16.03	5.529	4	3.5	3	3	3	27.55	3.237	8	1.6	8	0	2	38.40	2.344	4	0.0
2	1	2	16.55	5.358	8	1.8	2	5	2	27.56	3.237	8	2.1	4	7	2	38.84	2.319	8	1.6
1	2	2	16.57	5.351	8	1.5	1	6	1	28.07	3.178	8	0.7	0	0	6	40.44	2.230	2	0.6
3	2	1	17.32	5.121	8	3.5	2	0	4	28.12	3.173	4	1.3	4	8	1	41.08	2.197	8	1.3
2	3	1	17.35	5.110	8	0.5	4	2	3	28.26	3.158	8	0.7	3	5	5	42.91	2.107	8	0.6
4	0	0	17.72	5.005	2	2.6	1	2	4	28.50	3.132	8	2.4	3	1	6	43.00	2.104	8	0.8
0	4	0	17.83	4.975	2	5.6	4	5	0	28.66	3.115	4	0.9	6	0	5	43.33	2.088	4	0.5
3	1	2	19.31	4.598	8	8.4	3	5	2	29.34	3.044	8	11.9	8	3	3	43.66	2.073	8	1.5
1	3	2	19.36	4.586	8	2.1	5	4	1	29.40	3.038	8	0.8	8	0	4	45.25	2.004	4	5.7
4	1	1	19.45	4.563	8	0.8	4	5	1	29.44	3.034	8	0.6	10	0	0	45.29	2.002	2	5.8
4	2	0	19.86	4.472	4	0.5	6	3	0	29.97	2.981	4	1.2	0	8	4	45.44	1.996	4	2.6
3	3	1	20.00	4.438	8	2.6	5	0	3	29.99	2.980	4	7.4	4	8	3	45.51	1.993	8	3.2
1	0	3	20.40	4.354	4	4.7	3	4	3	30.05	2.973	8	1.1	0	10	0	45.59	1.990	2	7.5
0	1	3	20.40	4.353	4	7.1	0	5	3	30.09	2.970	4	9.1	1	8	4	45.67	1.986	8	2.4
2	3	2	20.84	4.262	8	3.2	3	1	4	30.22	2.958	8	0.9	1	10	1	46.35	1.959	8	0.6
1	1	3	20.88	4.254	8	3.9	1	5	3	30.43	2.938	8	7.3	2	8	4	46.38	1.958	8	0.7
4	2	1	20.95	4.241	8	8.9	5	2	3	31.33	2.855	8	1.8	4	3	6	46.64	1.948	8	2.9
2	0	3	21.81	4.075	4	3.0	4	0	4	32.18	2.782	4	0.5	8	5	3	47.51	1.914	8	1.6
4	3	0	22.25	3.995	4	5.6	0	4	4	32.24	2.776	4	0.6	3	8	4	47.54	1.912	8	1.2
0	4	2	22.27	3.992	4	0.7	6	3	2	32.89	2.723	8	4.5	0	10	2	47.68	1.907	4	0.6
1	2	3	22.29	3.989	8	1.8	6	0	3	33.54	2.672	4	1.1	9	3	3	47.69	1.907	8	1.9
4	1	2	22.63	3.929	8	0.7	1	0	5	33.78	2.653	4	0.5	5	3	6	48.70	1.870	8	1.8
1	4	2	22.71	3.915	8	0.5	5	5	2	34.48	2.601	8	6.4	3	5	6	48.75	1.868	8	3.4
3	3	2	23.11	3.849	8	4.0	2	0	5	34.69	2.586	4	0.9	3	0	7	49.60	1.838	4	0.7
5	0	1	23.18	3.836	4	100.0	7	3	1	34.81	2.577	8	1.8	0	3	7	49.62	1.837	4	0.7
4	3	1	23.23	3.829	8	0.8	4	3	4	34.98	2.565	8	1.7	8	0	5	49.88	1.828	4	0.6

MFI

ZSM-5, Calcined

CHEMICAL COMPOSITION: $[H_{0.32}][Si_{95.68}Al_{0.32}O_{192}]$ REFINED COMPOSITION: $[Si_{96}O_{192}]$ CRYSTAL DATA: $P12_1/n1$ (No. 14) unique axis b, cell choice 2 $a = 19.879 \text{ \AA}$ $b = 20.107 \text{ \AA}$ $c = 13.369 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.045$ REFERENCE: H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum,
Zeolites **10** 235-242 (1990).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}
-1	0	1	7.93	11.153	2	37.1	-5	0	1	23.27	3.823	2	16.1	5	4	2	31.78	2.816	4	0.4
0	1	1	7.94	11.132	4	100.0	5	0	1	23.42	3.798	2	18.2	-7	0	1	32.15	2.784	2	0.7
1	0	1	8.01	11.033	2	31.9	-5	1	1	23.69	3.756	4	8.1	-3	6	2	32.74	2.735	4	1.6
0	2	0	8.80	10.054	2	47.8	5	1	1	23.84	3.732	4	10.4	3	6	2	32.87	2.724	4	1.2
2	0	0	8.90	9.939	2	51.6	-3	0	3	23.93	3.718	2	1.4	3	3	4	32.99	2.715	4	0.4
-1	1	1	9.07	9.753	4	13.9	0	3	3	23.98	3.711	4	23.0	0	6	3	33.46	2.678	4	1.3
1	1	1	9.14	9.673	4	14.1	5	2	0	24.07	3.697	4	0.9	-1	0	5	33.77	2.654	2	0.9
1	2	0	9.86	8.971	4	1.4	3	0	3	24.20	3.678	2	2.1	0	7	2	33.97	2.639	4	0.4
0	2	1	11.01	8.035	4	1.2	-3	1	3	24.35	3.656	4	7.6	-5	5	2	34.34	2.612	4	1.6
-2	1	1	11.88	7.450	4	1.1	3	1	3	24.61	3.618	4	8.2	5	5	2	34.55	2.596	4	1.1
2	1	1	11.99	7.378	4	0.6	-2	5	1	24.77	3.595	4	1.0	-3	7	1	34.66	2.588	4	0.9
2	2	0	12.52	7.068	4	0.5	2	5	1	24.82	3.587	4	0.5	-5	1	4	35.16	2.552	4	0.6
0	0	2	13.25	6.684	2	7.3	-2	3	3	25.54	3.488	4	1.5	-1	5	4	35.17	2.552	4	0.9
0	1	2	13.96	6.343	4	11.0	-3	2	3	25.54	3.487	4	0.4	0	8	0	35.72	2.513	2	1.6
-1	1	2	14.61	6.062	4	0.7	2	3	3	25.71	3.465	4	0.9	8	0	0	36.15	2.485	2	1.1
0	3	1	14.79	5.991	4	13.7	3	2	3	25.79	3.454	4	1.0	0	3	5	36.17	2.483	4	1.4
-3	0	1	14.85	5.964	2	2.7	-3	4	2	25.85	3.446	4	3.1	7	4	0	36.34	2.472	4	0.7
3	0	1	14.99	5.909	2	4.9	3	4	2	26.02	3.425	4	4.1	-3	1	5	36.36	2.471	4	0.6
-3	1	1	15.50	5.718	4	5.0	-1	5	2	26.22	3.399	4	1.2	3	0	5	36.38	2.469	2	0.4
3	1	1	15.63	5.669	4	5.0	-5	1	2	26.32	3.385	4	0.4	2	8	0	36.89	2.437	4	0.4
-2	0	2	15.89	5.577	2	2.0	5	1	2	26.59	3.352	4	0.7	0	7	3	37.24	2.414	4	1.3
0	2	2	15.92	5.566	4	6.1	0	6	0	26.60	3.351	2	2.8	-5	3	4	37.44	2.402	4	0.5
3	2	0	16.02	5.532	4	1.3	6	0	0	26.91	3.313	2	2.7	-5	6	2	37.50	2.399	4	0.8
2	0	2	16.07	5.517	2	1.4	0	1	4	27.05	3.297	4	5.1	-7	1	3	37.63	2.390	4	0.9
-2	1	2	16.50	5.374	4	1.5	-1	1	4	27.37	3.258	4	0.6	3	5	4	37.65	2.389	4	0.7
2	1	2	16.66	5.320	4	2.0	0	6	1	27.44	3.251	4	1.1	5	3	4	37.83	2.378	4	0.9
-2	3	1	17.24	5.143	4	0.6	-5	2	2	27.44	3.250	4	0.8	-7	4	2	38.70	2.327	4	0.4
2	3	1	17.32	5.119	4	1.1	5	2	2	27.70	3.220	4	0.7	8	4	1	41.15	2.193	4	0.4
0	4	0	17.64	5.027	2	3.6	0	2	4	28.14	3.171	4	0.6	0	7	4	41.45	2.178	4	0.7
4	0	0	17.85	4.969	2	5.4	-2	1	4	28.42	3.140	4	1.1	0	10	0	45.09	2.011	2	3.2
1	4	0	18.20	4.873	4	0.7	2	1	4	28.62	3.118	4	0.4	0	8	4	45.14	2.009	4	3.4
0	4	1	18.86	4.705	4	0.6	-5	3	2	29.22	3.057	4	3.0	-8	0	4	45.22	2.005	2	0.9
-1	3	2	19.24	4.613	4	2.2	5	3	2	29.46	3.032	4	3.3	-8	4	3	45.32	2.001	4	1.1
1	3	2	19.31	4.596	4	1.5	3	6	0	29.88	2.990	4	0.7	10	0	0	45.64	1.988	2	4.6
-1	0	3	20.37	4.359	2	2.2	0	5	3	29.93	2.985	4	6.6	8	4	3	45.73	1.984	4	0.8
0	1	3	20.41	4.350	4	1.9	-5	0	3	29.94	2.984	2	4.0	8	0	4	45.76	1.983	2	1.4
1	0	3	20.48	4.337	2	1.3	-1	3	4	30.17	2.962	4	0.8	-3	4	6	46.50	1.953	4	1.4
-3	2	2	20.74	4.282	4	0.8	1	6	2	30.19	2.960	4	0.4	8	2	4	46.69	1.945	4	0.5
-2	4	1	20.85	4.259	4	2.6	-5	1	3	30.28	2.952	4	2.6	3	4	6	46.80	1.941	4	0.8
2	4	1	20.92	4.246	4	3.4	5	0	3	30.30	2.949	2	1.9	-5	8	3	47.28	1.922	4	0.8
3	2	2	20.94	4.242	4	0.7	5	1	3	30.64	2.918	4	0.9	-3	9	3	47.48	1.915	4	0.6
0	2	3	21.82	4.074	4	2.1	-2	5	3	31.21	2.865	4	1.0	5	8	3	47.53	1.913	4	0.6
3	4	0	22.20	4.005	4	2.8	-5	2	3	31.27	2.861	4	0.4	3	9	3	47.62	1.909	4	0.8
0	5	1	23.10	3.851	4	44.7	2	5	3	31.35	2.853	4	0.6	-5	3	6	48.54	1.875	4	1.4
3	3	2	23.19	3.836	4	1.0	-5	4	2	31.55	2.836	4	0.6	5	3	6	49.02	1.858	4	1.0

AN.B. Relatório apresentado pelo software Cristalito

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: ZSM-5.txt

				<Cristalito>	<Microdeformação>
1	7.5000	11.77772	0.2800		
02	7.9835	1.06549	0.2559	32.50	0.016001
03	8.8979	9.93028	0.3268	25.47	0.018327
04	11.9475	7.40155	0.2650	31.48	0.011050
05	13.2662	6.66863	0.2275	36.72	0.008536
06	13.9765	6.33128	0.2297	36.39	0.008177
07	14.8226	5.97173	0.3081	27.16	0.010335
08	15.5970	5.67693	0.2540	32.97	0.008092
09	15.9735	5.54396	0.2430	34.48	0.007557
10	17.8055	4.97745	0.3424	24.53	0.009538
11	19.3076	4.59347	0.2276	36.98	0.005838
12	20.4164	4.34644	0.2291	36.80	0.005551
13	20.9001	4.24693	0.2456	34.35	0.005810
14	21.8027	4.07311	0.2295	36.82	0.005199
15	22.2400	3.99400	0.2400	35.23	0.005328
16	23.2243	3.82690	0.4119	20.57	0.008746
17	23.8925	3.72136	0.4203	20.18	0.008668
18	24.4587	3.63648	0.2459	34.53	0.004950
19	25.6200	3.47422	0.1960	43.41	0.003761
20	25.9595	3.42955	0.2390	35.63	0.004524
21	26.6600	3.34101	0.3866	22.06	0.007119
22	26.9616	3.30431	0.2767	30.84	0.005036
23	27.4751	3.24371	0.2747	31.09	0.004903
24	29.3323	3.04242	0.2269	37.80	0.003783
25	30.0152	2.97474	0.3829	22.44	0.006232
26	30.4200	2.93607	0.2200	39.08	0.003531
27	31.2450	2.86040	0.2300	37.46	0.003589
28	32.8150	2.72704	0.2300	37.61	0.003408
29	34.4495	2.60130	0.2876	30.21	0.004048
30	35.7383	2.51039	0.1967	44.32	0.002662
31	36.1335	2.48384	0.2380	36.67	0.003183
32	37.2455	2.41220	0.2210	39.62	0.002862
33	37.5874	2.39104	0.2491	35.19	0.003194
34	45.1018	2.00858	0.2609	34.44	0.002741
35	45.5233	1.99096	0.2867	31.39	0.002982
36	46.4980	1.95147	0.2840	31.80	0.002884
37	47.4605	1.91412	0.3690	24.56	0.003663
38	48.6500	1.87006	0.3000	30.35	0.002896

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 32,79 nm
Microdeformação Média <e> = 0,006073 %

AN.C. Carta referente aos picos de quartzo

Hit Conin System - Optical Admittance Program FIRST Edit Menu Area View Help

SEARCH

Search File Logical Operators Subfiles Elements Values Units First Search Print Delete Quit Help

SEARCH RESULT

Display Matched Item Number: 1 to 32
33 to 64
65 to 96
97 to 128

Print Search Result
OK Cancel

ID	Chemical Name	Chemical Formula	3 Strongest Lines	Sys
89-8951	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8950	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8949	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8948	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8947	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8946	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8945	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8944	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8943	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8942	Quartz beta, Silicon Oxide	Si O2	3.39 4.33 1.84	H
89-8941	Quartz alpha, Silicon Oxide	Si O2	3.38 4.32 1.84	H
89-8940	Quartz alpha, Silicon Oxide	Si O2	3.38 4.31 1.84	H
89-8939	Quartz alpha, Silicon Oxide	Si O2	3.37 4.30 1.82	H
89-8938	Quartz alpha, Silicon Oxide	Si O2	3.36 4.29 1.83	H
89-8937	Quartz alpha, Silicon Oxide	Si O2	3.36 4.28 1.83	H
89-8936	Quartz alpha, Silicon Oxide	Si O2	3.35 4.27 1.82	H
89-8935	Quartz alpha, Silicon Oxide	Si O2	3.35 4.26 1.82	H

For Help, press F1 NLP

PCPDFWIN - [PDF # 898950, Wavelength = 1.54060 (A)]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

89-8950 Quality: C Si O2
Silicon Oxide
Ref: Calculated from ICSD using PCPDF-12++
Ref: Kabara, K., Eur. J. Mineral., 2, 63 (1990)

CAS Number: Molecular Weight: 60.08 Volume[CD]: 117.93 Dx: 2.538 Dm: Sys: Hexagonal
Lattice: Primitive S.G.: P6₃22 (180)
Cell Parameters: a: 4.956 b: c: 5.454
α: β: γ: SS/FOM: F29+999,0001,30
I/cor: 4.42 Rad: Cu(Kα)
Lambda: 1.54060
File: d-sp: calculated
Mineral Name: Silicon Oxide
Non-Ambient Temperature:

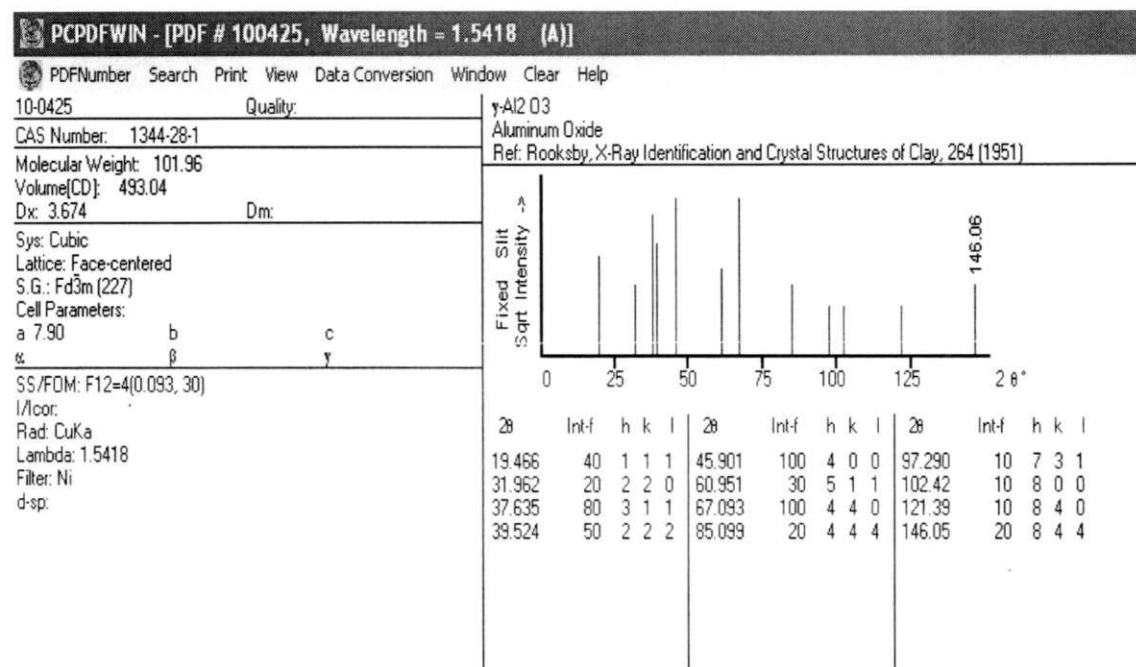
2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
20.509	200	1	0	0	54.715	4	1	0	3	76.147	11	2	2	0
25.298	999*	1	0	1	56.197	1	2	1	0	78.617	12	2	1	3
35.918	37	1	1	0	58.906	52	2	1	1	79.860	4	3	1	0
39.007	16	1	0	2	63.200	2	1	1	3	80.114	16	1	1	4
39.649	2	1	1	1	64.559	6	3	0	0	82.174	17	3	1	1
41.714	33	2	0	0	66.622	28	2	1	2	83.783	1	2	0	4
45.042	25	2	0	1	67.065	13	3	0	1	85.418	1	2	2	2
49.435	123	1	1	2	67.201	49	2	0	3	85.951	1	3	0	3
50.132	1	0	0	3	72.636	6	1	0	4	89.054	6	3	1	2
54.060	7	2	0	2	74.334	14	3	0	2					

Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e composto MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água

AN.D. Carta da amostra γ -alumina

A Figura AN.D1 remete carta extraída do banco de dados da Shimatzu, referente à carta da amostra de γ -Alumina.

Figura AN.D1: Carta referente à amostra de γ -alumina.



AN.E. Fórmulas utilizadas pelo equipamento para o cálculo dos parâmetros texturais

Os dados de adsorção em baixas pressões podem ser empregados para avaliar a área superficial (S_T) e o volume de microporos ($V_p^{microporos}$), de acordo com a seguinte expressão AN.E1:

$$V = V_p^{microporos} + \eta_1 \alpha_s \quad (AN.E1)$$

onde:

η_1 : inclinação da reta da região de baixa pressão no gráfico α_s ;

$V_p^{microporos}$: intercepto no eixo das ordenadas e fornece a quantidade adsorvida nos microporos.

α_s : Adsorção padrão reduzida

O intercepto $V_p^{microporos}$ pode ser utilizado para o cálculo do volume de microporos $V_p^{microporos}$ (equação AN.E2):

$$V_p^{microporos*} = V_p^{microporos} K \quad (AN.E2)$$

onde:

K : fator de conversão entre o volume do gás e do adsorbato líquido ($K = 0,0015468$ para o N_2 a 77 K);

$V_p^{microporos*}$ e $V_p^{microporos}$: são expressos em cm^3/g e cm^3 CNTP /g, respectivamente.

O coeficiente angular η_1 está relacionado à área superficial total (S_T), através da expressão (AN.E3):

$$S_T = \eta_1 S_{BET} / V_{0,4ref} \quad (AN.E3)$$

onde:

S_{BET} : área BET

$V_{0,4ref}$: volume adsorvido na pressão relativa 0,4 para o adsorvente de referência.